

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**VIDROS FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO: INCORPORAÇÃO
DE CÁTIOS ALCALINOS E SUA INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CONDUTORAS**

JOÃO FERNANDO VILLARRUBIA LOPES MUNHOZ

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin
Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato João Fernando Villarrubia Lopes Munhoz, realizada em 23/03/2018:

Prof. Dr. Marcelo Nalin
UNESP

Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques
UFSCar

Prof. Dr. Danilo Manzani
IQSC/USP

Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha
UFSCar

Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut
FFCLRP/USP

DEDICATÓRIA

Se você está buscando conhecimento, seja com a finalidade de crescimento próprio ou com intuito de avançar o conhecimento humano acerca da natureza e do universo, este trabalho é dedicado a você. Independente da sua trajetória, não desanime e confie em si.

AGRADECIMENTOS

Após anos de trabalho duro, cheguei ao fim desta jornada. Devo tudo a minha família: minha mãe Alzira, minhas tias Irma e Ivana, minha irmã Fernanda, minha prima Lívia e a todos cujo nome não inseri nestas breves linhas.

Agradeço ao meu orientador, Professor Marcelo Nalin, por ter me aceitado como seu aluno durante estes anos, e a todos os integrantes do grupo LaVie.

Enfim, a única coisa que posso dizer é: Muito obrigado por tudo. Por terem acreditado em mim e por me darem forças para chegar até aqui.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a-sólidos – Sólidos Amorfos

AC – Corrente Alternada (*Alternating Current*)

Circuito RC – Circuito Resistor-Capacitor

DC – Corrente Contínua (*Direct Current*)

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

FIC – Condutores Iônicos Rápidos (*Fast Ion Conductors*)

HOMO – Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

INADEQUATE - Experimento de Transferência de Duplo Quanta Incrivelmente Abundante Naturalmente (*Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment*)

LUMO – Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MAS – Ângulo Mágico (*Magic Angle Spinning*)

MRN – Rede Aleatória Modificada (*Modified Random Network*)

NAS – Bateria de sódio-enxofre

NCS – Sólido Não Cristalino (*Non-Crystalline Solid*)

NMR – Ressonância Magnética Nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*)

OLED - Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light-emmitting Diodes*)

REDOR – Eco Rotacional de Dupla Ressonância (*Rotational-Echo DDouble-Resonance*)

Região UV-Vis – Região do Ultravioleta e Visível

rf – radiofrequência

SRO – Ordenação de Curto Alcance (*Short Range Order*)

LISTA DE SÍMBOLOS

f – Fração de sítios ocupados

$\Delta S_{\alpha-\beta}$ – Diferença de Entropia durante a transição de fase α para β

$\Delta S_{fusão}$ – Diferença de Entropia durante a fusão

M – Cátion Modificador de Rede

F – Cátion Formador de Rede

T_g - Temperatura de Transição Vítrea

T_m - Temperatura de Fusão

$\frac{dQ}{dt}$ - Fluxo de calor

C_p - Capacidade Calorífica a Pressão Constante

ζ - Taxa de Aquecimento

ΔH_m - Entalpia de Fusão

T_c – Temperatura de Cristalização

ΔH_c - Entalpia de Cristalização

$\Delta H_{c\infty}$ - Entalpia de Cristalização Completa

α - Grau de cristalização

m – Massa

k – Constante de Mola

Δx – Variação de Posição

a – Aceleração da partícula

F – Força

ν – Frequência

t – Tempo

μ - Massa Reduzida

h - Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

c - Velocidade da Luz no Vácuo = $299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$

E – Energia

N – 1,2,3, ...

$V(x)$ – Energia Potencial

$K(x)$ – Energia Cinética

v – Velocidade

\hbar - Constante de Planck Reduzida = $1,054\,10^{-34}\text{ J s}$

p – Momento Linear

P –Momento de Dipolo

E – Campo Elétrico

α - Polarizabilidade da molécula

I - Intensidade da radiação eletromagnética

k – Constante de Boltzmann

T – Temperatura

η – Índice de refração

σ – Deformação

v – Estiramento

T – Transmitância

A – Absorbância

C – Concentração mol/l

R - Reflexividade

ε – Absortividade

$\tilde{\eta}$ – Índice de refração complexo

i – Unidade imaginária = $\sqrt{-1}$

κ – Coeficiente de Extinção

ω – Frequência Angular

λ – Comprimento de Onda

B_0 – Campo Magnético Aplicado

γ – Razão Giromagnética, ou Razão Magnetogírica

δ – Deslocamento Químico

τ – Tempo de Relaxação

r – Distância Internuclear

V – Tensão Elétrica

I – Corrente Elétrica

R – Resistência

L – Indutância

C – Capacitância

Z – Impedância

e – Número de Euler $\approx 2,718$

Z' ou $\text{Re}(Z)$ – Impedância Real

Z'' ou $\text{Im}(Z)$ – Impedância Imaginária

σ – Condutividade iônica AC

ρ – Resistividade

$\frac{l}{A}$ – Fator Geométrico

E_a – Energia de Ativação

σ_0 – Condutividade Iônica DC

LISTA DE TABELAS

1 – INTRODUÇÃO.....	1
TABELA 1.1 – Exemplos de condutores iônicos rápidos vítreos contendo íons Ag^+ ou Li^+	39
TABELA 1.2 – Raios iônicos e configurações eletrônicas de alguns cátions monovalentes.....	40
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	130
TABELA 5.1 – Composição química em mol % de cada componente utilizado na produção dos vidros da série NW	131
TABELA 5.2 – Temperaturas características e parâmetros de estabilidade para todas as amostras vítreas.....	133
TABELA 5.3 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman.	140
TABELA 5.4 – Relação de áreas dos picos ν_{as} (W-O-W) e ν (W-Ot), obtidos por Espectroscopia Raman, para todos os vidros.....	143
TABELA 5.5 – Valores de deslocamento isotrópico ^{31}P e as áreas relativas das espécies individuais de fosfato $Q_{\text{mW}}^{(n)}$, determinadas a partir da deconvolução dos espectros de pulso único ^{31}P MAS-NMR.....	148
TABELA 5.6 – Valores de M_2 obtidos experimentalmente a partir de dados de REDOR para diferentes pares de núcleos. Momentos de compostos cristalinos usados como referência também são mostrados.....	156
TABELA 5.7 – Valores calculados de energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade iônica a 90 °C (363 K) para os vidros.....	163
TABELA 5.8 – Composição química todas as amostras vítreas das séries LW, LP e LL.....	171

TABELA 5.9 – Temperaturas características e parâmetros de estabilidade para todas as amostras vítreas das séries LW, LP e LL.....	176
TABELA 5.10 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman para a série LW.....	183
TABELA 5.11 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman para a série LP.....	184
TABELA 5.12 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman para a série LL.....	185
TABELA 5.13 – Valores de deslocamento isotrópico ^{31}P e as áreas relativas das espécies individuais de fosfato $Q_{\text{mW}}^{(n)}$, determinadas a partir de deconvolução dos espectros de pulso único ^{31}P MAS-NMR para as amostras das série LW, LP e LL.....	189
TABELA 5.14 – Valores calculados de energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade iônica a 90 °C (363 K) para os vidros LW, LP e LL.....	194

LISTA DE QUADROS

1 – INTRODUÇÃO.....	1
QUADRO 1.1 – Evolução do vidro e seu desenvolvimento ao longo da História humana.....	3
QUADRO 1.2 – Definições de materiais vítreos propostas por diversos autores.....	4

LISTA DE FIGURAS

1 – INTRODUÇÃO	1
FIGURA 1.1 – Amostras de obsidiana (a), fulgurito (b) e tectito (c).....	2
FIGURA 1.2 – Difractogramas de Raio X de sílica (a) amorfa, (b) policristalina coloidal e (c) monocristalina.....	6
FIGURA 1.3 – Exemplo do arranjo atômico de um material óxido proposto por ZACHARIASEN. Em (a) tem-se a estrutura de um cristal, com organização periódica e simetria por toda sua extensão. Já em (b), tem-se esta mesma substância na forma vítrea, com disposição aleatória e ausência simétrica.....	7
FIGURA 1.4 – Comprovação do modelo estrutural de ZACHARIASEN por TEM e STEM. SiO ₂ cristalina e amorfa foi depositada em um substrato de grafeno. A mesma estrutura proposta para sílica cristalina (a) e amorfa (b) foi encontrada experimentalmente em (c) e (d) respectivamente. Ressaltando que há um átomo de oxigênio em um plano paralelo ao visualizado nos quatro casos.....	9
FIGURA 1.5 – Número de materiais não-cristalinos possíveis, N _g , em função dos elementos que os compõe. Por ser um número com elevada magnitude, o eixo das abscissas está em logaritmo.....	10
FIGURA 1.6 – Amostras de (a) vidro metálico de composição Ti ₄₀ Zr ₂₀ Cu ₅ Al ₅ Be ₃₀ na forma de lingote (esquerda) e dentro de um cilindro com 16 mm de diâmetro que será usado em operações de trava em espaçonaves; e (b) vidro orgânico pré-envelhecido com possível uso em diodos orgânicos emissores de luz (OLED) em telas de <i>smartphones</i>	11
FIGURA 1.7 – Teoria dos Grafos proposta por EULER. Em (a) tem-se a cidade de Königsberg, atualmente na Rússia, e suas sete pontes. Euler construiu um caminho de tal forma que cada ponte fosse cruzada apenas uma vez (b),	

partindo-se do ponto A. Já em (c) têm-se a estrutura cristalina do NaCl, para efeito de comparação com a teoria de EULER.....12

FIGURA 1.8 – Representação 2D dos quatro tipos de rede: (a) cristalina, (b) quase-cristalina, (c) não-cristalina topologicamente ordenada e (d) desordenada...
.....13

FIGURA 1.9 – Comportamento de um sólido quanto as diferentes taxas de resfriamento. As curvas 1 e 2 representam a fase vítrea em taxas de resfriamento rápida e lenta respectivamente. A curva 3 corresponde a fase líquida e foi extrapolada na região de baixa temperatura. As intersecções entre 1 e 3 e 2 e 3 correspondem a T_g16

FIGURA 1.10 – Influência de diferentes agentes de cor nos vidros produzidos comercialmente.....19

FIGURA 1.11 – Alguns dos diferentes métodos de moldagem dos vidros: (a) sopro, (b) prensa em molde e (c) flotação. Tanto (a) como (b) são utilizados até os dias de hoje.....20

FIGURA 1.12 – Exemplo de formação de trinca em uma chapa de vidro. De cima para baixo, forma-se a trinca e, ao se aplicarem forças suficientemente distantes do ponto de giro, a trinca iniciada se propaga, gerando a quebra.....21

FIGURA 1.13 – Estresse em vidro temperado e fragmentos inofensivos gerados pela quebra deste tipo de material.....22

FIGURA 1.14 – Tipos de curvas feitas em vidros comerciais.....23

FIGURA 1.15 – Secção de um típico vidro isolante comercial.....25

FIGURA 1.16 – Diferentes *designs* de vidros decorativos comerciais.....26

FIGURA 1.17 – Modelos de defeitos (a) Frenkel e Schottky na matriz cristalina que podem resultar em condutividade iônica. Em (b), tem-se os três mecanismos clássicos de condutividade iônica em sólidos cristalinos.....29

FIGURA 1.18 – Esquema do mecanismo de Grotthus na perovskita de composição BaZrO_3 . O próton envolvido está representado em preto.....30

FIGURA 1.19 – Estrutura do AgI : (a) arranjo cúbico de corpo centrado dos íons iodeto (em vermelho) e (b) o mesmo arranjo mostrando os sítios possíveis de alojamento dos íons prata (em verde).....32

FIGURA 1.20 – Possíveis posições dos sítios catiônicos na estrutura cúbica de corpo centrado do $\alpha\text{-AgI}$: (a) posições de dois sítios tetraédricos e do sítio coordenado entre os mesmos e (b) diversos sítios tetraédricos e tricoordenados. As linhas sólidas e tracejadas representam os possíveis caminhos difusivos dos íons Ag^+33

FIGURA 1.21 – Condução iônica em função da temperatura de diversos materiais cristalinos, em vermelho, e vítreos, em azul.....34

FIGURA 1.22 – Tempo transiente da morfologia de Li metálico eletrodepositado em um fio de Ni imerso em um litro de solução 1,0 M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio com densidade de corrente aplicada de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$36

FIGURA 1.23 – Estrutura cristalina do $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, sendo (a) estrutura com íons lítio participando da condução iônica, (b) cadeias unidimensionais formadas por LiS_6 octaédricos e $(\text{Ge}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{S}_4$ tetraédricos, os quais estão conectados por um vértice comum e (c) caminho em ziguezague, conforme indicado, ao longo do eixo c de condução de Li^+37

FIGURA 1.24 – Rede Aleatória Modificada 2D para um vidro óxido. A composição nominal é $\text{M}_2\text{O}_3(\text{F}_2\text{O}_3)_2$, em que M é o cátion modificador e F o cátion formador de rede. Ligações predominantemente covalentes estão representadas por linhas inteiras e as iônicas, por linhas pontilhadas. As regiões claras são os “canais”, formados pelas ligações M-O e/ou F-O^- , que facilitam a passagem de íons livres pela matriz vítrea.42

FIGURA 1.25 – Conformação espacial do WO_3 : (a) hexagonal e (b) triclínico.	43
FIGURA 1.26 – Conformações hexagonais de Li_xWO_3 e WO_3 , que colapsam e gradualmente mudam para fase monoclínica devido a liberação NH_4^+ e NH_3 em altas temperaturas.	45
2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
FIGURA 2.1 – Exemplo de uma curva comum de DSC de um vidro e seus eventos térmicos: (1) Transição Vítreas, (2) Cristalização e (3) Fusão.....	48
FIGURA 2.2 – Detalhamento do pico de fusão de uma curva de DSC de um vidro. A interseção do prolongamento da <i>baseline</i> com a lateral do pico corresponde a temperatura do início da fusão, $T_{m(\text{onset})}$. Já o valor mínimo corresponde a temperatura de fusão máxima, $T_{m(\text{máx})}$	49
FIGURA 2.3 – Nucleação e crescimento de cristais (de cima para baixo) de fresnoito ($2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$) no interior de um vidro de fresnoito com mesma composição química.	51
FIGURA 2.4 – Detalhamento do pico de cristalização de uma curva de DSC de um vidro. A interseção do prolongamento da <i>linha de base</i> com a lateral do pico corresponde a temperatura do início da cristalização, $T_{c(\text{onset})}$. A temperatura de cristalização completa, $T_{c(\text{máx})}$, é obtida através do valor máximo do pico.....	52
FIGURA 2.5 – Curva de volume, entalpia de um vidro (roxo) e um cristal (azul) de mesma composição em função da temperatura. Uma baixa taxa de resfriamento da fase líquida, a, provoca uma temperatura de transição vítrea a, T_{ga} , enquanto que uma taxa mais rápida, b, gera uma T_{gb} . Se o resfriamento ocorrer de forma muito vagarosa, um cristal é produzido.....	54
FIGURA 2.6 – Detalhamento da transição vítrea de uma curva de DSC de um vidro. A interseção entre as duas extrapolações corresponde ao valor da T_g	55

FIGURA 2.7 – Vibração, rotação e translação de uma molécula linear.....	57
FIGURA 2.8 – Oscilador Harmônico Simples Clássico. Este sistema consiste em um corpo de massa m_1 , ligado por uma mola com constante k a (a) um corpo com massa $M \gg m_1$ e a (b) outro corpo com m_2 comparável a m_1	58
FIGURA 2.9 – Tipos de movimentos que uma molécula diatômica pode efetuar.....	61
FIGURA 2.10 – Tipos de movimentos que uma molécula triatômica não linear pode efetuar.....	62
FIGURA 2.11 – Energia potencial descrita por uma partícula de massa m em um Oscilador Harmônico Simples Clássico em função da posição x	63
FIGURA 2.12 – Diferentes níveis energéticos e suas respectivas funções de onda em um mesmo estado de energia em que se encontra o elétron.....	65
FIGURA 2.13 – Diferença entre (A) Oscilador Harmônico Quântico e (B) Oscilador Anarmônico Quântico. No segundo caso, existe uma transição entre níveis que poderá causar a dissociação da molécula.....	67
FIGURA 2.14 – Princípio de Franck-Condon aplicado em um caso em que a absorção no nível 0 promove o elétron para o nível 4 superior, sendo esta transição 4-0 a mais provável neste caso.....	68
FIGURA 2.15 – Exemplo de Espalhamento Raman em uma molécula orgânica. A radiação incidente atinge a molécula e é espalhada em diversas direções.....	69
FIGURA 2.16 – Exemplo de Espectro Raman com espalhamento Rayleigh, de intensidade elevada, Stokes, baixas frequências, e Anti-Stokes, altas frequências.....	71

FIGURA 2.17 – Absorção de energia eletromagnética por uma molécula e espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.....72

FIGURA 2.18 – Espectro Raman (a) de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identificados em vidro téssera turquesa e azul. Uma fotografia do mosaico que contém essa amostra está presente em (b)75

FIGURA 2.19 – Fenômeno de absorção de radiação eletromagnética. Se a energia incidida for igual a diferença entre os dois estados energéticos, haverá promoção de um elétron.....76

FIGURA 2.20 – Algumas interações da luz branca com a matéria. Interações com superfície: (a) reflexão especular em uma superfície lisa, (b) reflexão brilhante sobre uma superfície levemente rugosa, (c) reflexão difusa em uma superfície branca altamente rugosa (caiada) e sem absorção, (d) reflexão difusa em uma superfície caiada e amarelada com absorção de comprimento de ondas mais curtos. Interações com o meio: (e) refração. No meio mais denso, a luz viaja mais lentamente e com sua direção alterada; (f) espalhamento sem seleção de cor, (g) absorção sem espalhamento (meio claro). Após o azul ter sido absorvido, a radiação remanescente é amarela; (h) absorção de azul e verde com espalhamento adicional da luz (meio turvo, como sangue por exemplo).....78

FIGURA 2.21 – Lei de Snell em (a) um plano e (b) no espaço, sendo η_1 e η_2 os índices de refração de cada meio, \hat{N}_1 e \hat{N}_2 as retas normais em relação à interface e formando um ângulo α com o feixe de luz \hat{S}_1 (no meio 1) e β com \hat{S}_2 (no meio 2)80

FIGURA 2.22 – Diagrama de energia hipotético de uma molécula discreta com os orbitais ligantes de simetrias σ e π e não ligante n completamente preenchidos e as possíveis transições na região do UV-Vis.....82

FIGURA 2.23 – Arranjo octaédrico de seis cargas negativas em torno de um íon metálico, gerando (a) o desdobramento energético dos cinco orbitais d em

dois conjuntos de orbitais com simetrias T_{2g} e E_g , com energias distintas. Em (b), a simetria dos cinco orbitais.....83

FIGURA 2.24 – Espectro UV-Vis do vidro de composição 9,2 Na₂O – 5,4 K₂O – 12,5 CaO – 8,2 CaF₂ – 3,7 Al₂O₃ – 0,7 ZnO – 59,2 SiO₂ (em mol %) dopado com 1,0 KBr – 0,04 Sb₂O₃ – 0,01 SnO₂ – 0,01 Ag₂O – 0,025 CeO₂ (em mol %)..87

FIGURA 2.25 – Regra de Fleming, conhecida como regra da mão esquerda, para magnetismo.....88

FIGURA 2.26 – Prótons com orientação aleatória na ausência de campo magnético externo e a separação entre estados α e β em meio a um campo.....89

FIGURA 2.27 – Dependência da diferença de energia ΔE entre os estados α e β pelo campo magnético aplicado B_090

FIGURA 2.28 – Picos representativos de prótons em campo alto, núcleos mais blindados eletronicamente, e em campo baixo, menos blindados.....93

FIGURA 2.29 – Picos de deslocamento químico e frequência de mesmas substância e referência.....94

FIGURA 2.30 – Diferença entre espectros de ¹³C RMN de uma mesma amostra em solução e no estado sólido.95

FIGURA 2.31 – Dupleto com separação d entre seus máximos, gerado pelo acoplamento dipolo-dipolo de dois prótons próximos. A forma observada é devido ao fato de haverem duas possíveis orientações com o campo magnético externo: paralelo e antiparalelo. Quando $\theta = 54,7^\circ$, a separação entre os picos é máxima.....97

FIGURA 2.32 – Representação do ângulo esférico em 3 dimensões.....98

FIGURA 2.33 – Diferenças entre os espectros de RMN de duas amostras no ângulo mágico (a) e (d) estáticas, (b) e (e) com rotação a 30 kHz, (c) e (f) com rotação a 60 kHz.....100

- FIGURA 2.34 – Espectro de MAS-NMR de $(\text{LiPO}_3)_n$. É possível notar uma certa assimetria no pico, indicando um *overlap* de sinais.....101
- FIGURA 2.35 – Modelo de experimento REDOR, com (a) sinal completo e (b) sinal suprimido, seguido da aquisição pelo detector.....103
- FIGURA 2.36 – Circuito RLC em série.....105
- FIGURA 2.37 – Plano Argand-Gauss.....108
- FIGURA 2.38 – Impedância Z plotado como vetor plano utilizando coordenadas polares retangulares.....110
- FIGURA 2.39 – Dados de impedância de uma célula Zn(Hg)/Zn^{2+} em NaClO_4 1 M + HClO_4 10^{-3} M. Os números representam a frequência em kilohertz. Os eixos estão em escala arbitrária.....111
- FIGURA 2.40 – Diagrama de impedância para um arco circular, ou semicírculo, depressivo em relação ao eixo das abcissas. As variáveis y_0 , x_0 , u , r e v servem apenas para cálculos geométricos e trigonométricos, a fim de se encontrar o valor do ângulo de depressão α112
- FIGURA 2.41 – Diferentes circuitos RC e seus respectivos diagramas planos de impedância. Comumente, (a) representa amostras sólidas amorfas e líquidas, com capacitância geométrica C_1 e resistência interna R_1 . Já (b) é associado a exemplos cristalinos, em que o semicírculo da esquerda deve-se à resistência do grão e o da direita, ao contorno de grão.....113
- FIGURA 2.42 – Diagrama de plano complexo ou de Nyquist para o espectro de impedância de um circuito simples paralelo RC. O ponto máximo representa a frequência característica $\omega = (\text{RC})^{-1}$114
- FIGURA 2.43 – Diagrama de Nyquist de (a) vidro de composição $\text{Li}_{4,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ e de (b) fluoreto de polivinilideno em diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura acarreta na diminuição das impedâncias real e imaginária, corroborado pela redução do raio do semicírculo.....116

FIGURA 2.44 – Carvão ativado mesoporoso (a) com diferentes tamanhos de partícula obtidos por moagem e (b) sua influência no diagrama de Nyquist.....118

FIGURA 2.45 – Diagrama de Arrhenius para condutividade DC obtidos do diagrama complexo de impedância. A reta representa uma regressão linear dos dados experimentais de vidros com composição $\text{Li}_{(4+x)}\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0,0 < x < 1,0$), com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$120

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 130

FIGURA 5.1 – Diagrama da composição ternária do sistema WO_3 - $(\text{NaPO}_3)_n$ - NaF . Amostras circuladas em vermelho correspondem às proporções químicas estudadas neste trabalho.....131

FIGURA 5.2 – Análise de DSC para as amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60. Amostras foram normalizadas para comparação.....133

FIGURA 5.3 – Espectros de Espalhamento Raman de (a) WO_3 , Na_2WO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ puras, para efeito de comparação, deconvolução da amostra NW30 no intervalo (b) $150\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ e (c) $650\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ e (d) das amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60.....135

FIGURA 5.4 – Deconvolução de espectros de espalhamento Raman das amostras vítreas (a) NW30, (b) NW35, (c) NW45, (d) NW55 e (e) NW60 na região de $150\text{-}450\text{ cm}^{-1}$. (f) corresponde ao deslocamento das bandas em função do teor de tungstênio.....141

FIGURA 5.5 – Sobreposição dos espectros de 1D INADEQUATE refocado e de ^{31}P MAS-NMR de pulso simples dos vidros (do topo até a base) W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. (a) Espectro refocado INADEQUATE aparece claramente deslocado para menores valores de frequência. (b) Curvas pontilhadas indicam componentes deconvoluídos.....145

FIGURA 5.6 – Unidades estruturais de fosfato e suas terminologias (em relação ao átomo central de P): (a) $Q_{0W}^{(3)}$, apenas ligações P-O-P, (b) $Q_{1W}^{(2)}$, uma ligação P-O-W, (c) $Q_{2W}^{(1)}$, duas ligações P-O-W e (d) $Q_{3W}^{(0)}$, três ligações P-O-W. Ligações axiais W-O fora do plano não estão representadas.....147

FIGURA 5.7 – Unidades estruturais de fosfato e suas terminologias (em relação ao átomo central de P): (a) $Q_{3W}^{(0)}$, (b) $Q_{2W}^{(0)}$ e (c) $Q_{1W}^{(0)}$149

FIGURA 5.8 – Espectro de ^{19}F MAS-NMR de estado sólido das composições vítreas (a) e a dependência das áreas dos picos em função da quantidade de WO_3 (b).....151

FIGURA 5.9 – Curvas de ^{31}P $\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR das amostras vítreas de (a) W30, (b) W40, (c) W50, (d) W60, (e) W70, (f) $(\text{NaPO}_3)_n$, (g) NaPO_4WO_2 vítreo e (h) NaPO_4WO_2 cristalino. Valores calculados de $M_2(\text{Na} \cdots \text{P})$ estão indicados na Tabela 5.5.....153

FIGURA 5.10 – Curvas de defasagem ^{19}F $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR para diferentes regiões do espectro de ^{19}F MAS-NMR obtidas das amostras da série NW e da amostras cristalina $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. As curvas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$, e a contínua representa uma simulação SIMPSON considerando um sistema de dois spins com um momento secundário efetivo calculado a partir da estrutura cristalina $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ usando a equação (4.06)155

FIGURA 5.11 – Curvas de defasagem ^{31}P $\{^{19}\text{F}\}$ REDOR para NW30, NW40, NW50 e NW60. Linhas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$157

FIGURA 5.12 – Valores de $M_{2(\text{F-P})}$ e $M_{2(\text{P-F})}$ obtidos por experimentos ^{19}F $\{^{31}\text{P}\}$ REDOR e ^{31}P $\{^{19}\text{F}\}$ REDOR respectivamente.....158

FIGURA 5.13 – Curvas de defasagem $^{19}\text{F} \{^{23}\text{Na}\}$ REDOR para diferentes regiões do espectro de ^{19}F MAS-NMR obtidas das amostras da série NW e da amostras cristalina $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. As curvas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$159

FIGURA 5.14 – Curvas de defasagem $^{23}\text{Na} \{^9\text{F}\}$ REDOR das amostras da série NW. As curvas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$160

FIGURA 5.15 – Valores de $M_{2(\text{Na-F})}$ e $M_{2(\text{F-Na})}$ obtidos por experimentos $^{19}\text{F} \{^{23}\text{Na}\}$ REDOR e $^{23}\text{Na} \{^{19}\text{F}\}$ REDOR respectivamente.....161

FIGURA 5.16 – Condutividade iônica dependente da temperatura do interior das amostras W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. Todas apresentaram comportamento do tipo Arrhenius.....162

FIGURA 5.17 – Diagrama de Nyquist da série NW a 90 °C. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.....164

FIGURA 5.18 – Variação de Z' e Z'' com a frequência angular a 90 °C das amostras da serie NW. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.....165

FIGURA 5.19 – Fotografia das amostras (a), da esquerda para a direita W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. Espectro de absorção UV-Vis (b) dos vidros a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.....167

FIGURA 5.20 – Diagrama ternário das séries de amostras: LW, preto, LP, vermelho, e LL, azul. A amostra rósea, de composição $0,40 \text{WO}_3$ $0,40 (\text{LiPO}_3)_n$ $0,20 \text{Li}_2\text{O}$, está presente em todas as famílias supracitadas.....170

- FIGURA 5.21 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Respective valores de T_g e de T_x , quando identificados, estão dispostos sobre cada curva.....173
- FIGURA 5.22 – Valores de temperatura de transição vítrea em função da composição para as séries (a) LW, (b) LP e (c) LL.....177
- FIGURA 5.23 – Curvas de Espalhamento Raman de (a) $(LiPO_3)_n$, WO_3 , e Na_2WO_4 puras, para efeito de comparação, e das famílias (b) LW, (c) LP e (d) LL.....181
- FIGURA 5.24 – Sobreposição dos espectros de 1D INADEQUATE refocado e de ^{31}P MAS-NMR de pulso simples dos vidros (a) LW, (b) LP e (c) LL. Espectro refocado INADEQUATE aparece na coloração esverdeada.....187
- FIGURA 5.25 – Condutividade iônica dependente da temperatura do interior das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas apresentaram comportamento do tipo Arrhenius.....191
- FIGURA 5.26 – Diagrama de Nyquist das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL a 90 °C. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.....195
- FIGURA 5.27 – Variação de Z' e Z'' com a frequência angular a 90 °C das amostras das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.....198
- FIGURA 5.28 – Condutividade iônica da amostra LW30, em preto, adicionada aos demais materiais cristalinos e vítreos descritos por MARTIN...201
- FIGURA 5.29 – Fotografia das séries (a) LW, da esquerda para a direita LW30, LW35, LW40, LW45, LW50; (b) LP, da esquerda para a direita LP30, LP35, LP40, LP45, LP50; (c) LL, da esquerda para a direita LL30, LL35, LL40, LL45, LL50. Espectros de absorção UV-Vis de (d) LW, (e) LP e (f) LL a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.....203

RESUMO

VIDROS FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO: INCORPORAÇÃO DE CÁTIOS ALCALINOS E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CONDUTORAS. Muitos vidros têm sido estudados como eletrólitos sólidos, a fim de substituírem eletrólitos líquidos comerciais. No entanto, mesmo para composições vítreas ótimas na literatura, valores de condutividade similares àqueles presentes pelos líquidos estão muito além do alcançado. Este trabalho pretende mostrar como as mudanças na estrutura, por meio da composição, podem ajudar a aumentar a condutividade em vidros óxidos.

Amostras com composição $x \text{WO}_3 - 0,30 (\text{NaPO}_3)_n - (0,70-x) \text{NaF}$, com $0,30 \leq x \leq 0,60$; foram produzidas por meio da metodologia fusão/resfriamento. Substituição de tungstênio por fluoreto de sódio gera um decréscimo linear da temperatura de transição vítrea, enquanto que a estabilidade permanece alta até $W = 40 \% \text{ mol}$ e decresce para alto teor de WO_3 . Dados de Espectroscopias Raman e ^{31}P e ^{19}F MAS-NMR mostram que pouco NaF leva a despolimerização das cadeias principais de fosfato, devido a formação de ligações $P - O - W$. Além disso, átomo de flúor prefere ligar-se na forma $P - F$, com baixa proporção de tungstênio, ou em $W - F$, com alta proporção. Todas as amostras apresentaram mesmos valores calculados de energia de ativação para condutividade iônica e queda de σ_0 . Para maior proporção de fluoreto, observou-se um incremento por volta de uma ordem de magnitude. Entretanto, curvas de absorção no UV-Vis demonstrou a maior presença de espécies W^{5+} em amostras com $W \geq 50 \% \text{ mol}$. Isto leva a uma condutividade mista destes materiais.

A fim de se obter condutividade iônica máxima, NaF e $(\text{NaPO}_3)_n$ foram substituídos por Li_2O e $(\text{LiPO}_3)_n$ respectivamente. Amostras com composições $x \text{WO}_3 - 0,40 (\text{LiPO}_3)_n - (0,60-x) \text{Li}_2\text{O}$, com $0,30 \leq x \leq 0,50$; $0,40 \text{WO}_3 - y (\text{LiPO}_3)_n - (0,60-y) \text{Li}_2\text{O}$, com $0,30 \leq y \leq 0,50$ e $z \text{WO}_3 - (0,80-z) (\text{LiPO}_3)_n - 0,20 \text{Li}_2\text{O}$, com $0,30 \leq z \leq 0,50$; também foram produzidas por meio da metodologia fusão/resfriamento. As três séries de amostras apresentaram incremento linear de T_g com suas respectivas substituições, além de terem boa estabilidade térmica ($> 100^\circ\text{C}$). Dados de Espectroscopia Raman e ^{31}P MAS-NMR registraram a influência do teor de WO_3 na despolimerização das cadeias de fosfato, bem a formação de clusters de unidades de WO_6 , quando muito tungstênio se faz presente. Apesar de curvas de absorção no UV-Vis indicarem a condutividade mista em algumas amostras, valores calculados de condutividade iônica mostram que a amostra mais condutora e sem a presença de espécies reduzidas, atingiu $6,3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, comparável com amostras cristalinas condutoras.

Palavras-chaves—vidros fosfatos, condutividade iônica, condutividade mista, estrutura vítrea, vidros tungstênio.

ABSTRACT

PHOSPHATE GLASSES WITH TUNGSTEN: INCORPORATION OF ALKALINE CATIONS AND ITS INFLUENCE ON STRUCTURAL AND CONDUCTIVE PROPERTIES. Many glasses have been studied as solid electrolytes in behalf of replacing commercial liquid electrolytes. However, even for the best glass compositions available in the literature, values of conductivity similar to those presented by liquids are far beyond to be achieved. This work intends to show how changes in the structure, by means of composition, can help to increase the conductivity in oxide glasses. Samples with composition $x \text{WO}_3 - 0.30 (\text{NaPO}_3)_n - (0.70-x) \text{NaF}$, with $0.30 \leq x \leq 0.60$, were produced by melting quenching methodology. Substitution of tungsten for sodium fluoride generates a linear decrease of glass transition temperature while the stability remains high enough up to $W = 40 \text{ \%mol}$ and decreasing for higher WO_3 content. Raman and ^{31}P and ^{19}F 1D MAS-NMR spectroscopies data shows that the less NaF leads to a depolymerization of main phosphate chains, due to formation of $P - O - W$ bonds. In addition, fluorine atoms prefer to bind in the $P - F$ form, with low tungsten content, or in $W - F$, with high proportion. All samples showed same calculated values of E_a for ionic conductivity and drop of σ_0 . For higher fluoride proportion, it was observed a rise in the conductivity of around one order of magnitude. However, UV-Vis absorption curves demonstrate more presence of W^{5+} species in samples with $W \geq 50 \text{ \%mol}$. This leads to a mixed conductivity of these materials.

In order to obtain maximum ionic conductivity, NaF and $(\text{NaPO}_3)_n$ were replaced by Li_2O and $(\text{LiPO}_3)_n$ respectively. Samples with composition $x \text{WO}_3 - 0.40 (\text{LiPO}_3)_n - (0.60-x) \text{Li}_2\text{O}$, with $0.30 \leq x \leq 0.50$; $0.40 \text{WO}_3 - y (\text{LiPO}_3)_n - (0.60-y) \text{Li}_2\text{O}$, with $0.30 \leq y \leq 0.50$ and $z \text{WO}_3 - (0.80-z) (\text{LiPO}_3)_n - 0.20 \text{Li}_2\text{O}$, with $0.30 \leq z \leq 0.50$; were also produced using the melting quenching methodology. The three series of samples presented linear increase of T_g with their respective substitutions, besides having good thermal stability ($> 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Raman and ^{31}P 1D MAS-NMR spectroscopies data exhibited the influence of WO_3 content on the depolymerization of phosphate chains, as well as the formation of WO_6 unit clusters, when much tungsten is present. Although UV-Vis absorption spectra indicate mixed conductivities in some samples, calculated values of ionic conductivity show that the most conductive sample without presence of reduced species reached $6.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, comparable to conductive crystalline samples.

Keywords—phosphate glasses, ionic conductivity, mixed conductivity, glass structure, tungsten glasses.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - VIDROS	1
1.1.1 - Definições	1
1.1.2 - Temperatura de Transição Vítre.....	14
1.1.3 - Elaboração e Moldagem dos Vidros	17
1.1.5 - Perspectivas.....	27
1.2 - DEFEITOS E CONDUÇÃO IÔNICA NOS SÓLIDOS	27
1.2.1 - Condutores Iônicos Rápidos	30
1.3 - BATERIAS DE ESTADO SÓLIDO.....	33
1.4 - BATERIAS DE Li E Na.....	35
1.6 – VIDROS CONDUTORES.....	39
1.7 - TEORIA DE GREAVES.....	40
1.8 - ESTRUTURA CRISTALINA DO WO ₃	43
2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	46
2.1 - VARREDURA DIFERENCIAL DE CALORIMETRIA	46
2.1.1 - Definição e Conceitos	46
2.1.2 - Eventos Térmicos nos Vidros	47
2.2 – ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	55
2.2.1 - Vibração Molecular	56
2.2.2 - Graus de Liberdade	60
2.2.3 - Oscilador Harmônico Quântico	63
2.2.4 – Fundamento Teórico do Espalhamento RAMAN.....	68
2.2.5 - Espectro Raman	73
2.3 - ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis.....	76
2.3.1 – Transição Eletrônica.....	76
2.3.2 - Classificação dos Processos Ópticos	77
2.3.3 - Quantificação da Absorção de Luz nos Sólidos	84
2.3.4 - Espectro de Absorção no UV-Vis.....	86
2.4 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	87
2.4.1 - Definição e Conceitos	87
2.4.2 - Espectroscopia de NMR	90

2.4.3 - Blindagem	91
2.4.4 - Deslocamento Químico.....	93
2.4.5 - MAS-NMR	94
2.4.6 - INADEQUATE.....	100
2.4.7 - REDOR.....	102
2.5 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	104
2.5.1 - Definição e Conceitos	104
2.5.2 - Impedância Complexa	107
2.5.3 - Diagrama de Nyquist	110
3 - OBJETIVOS	121
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	122
4.1 - MATERIAIS DE PARTIDA.....	122
4.1.1 - Reagentes Comerciais	122
4.1.2 - Síntese do $(\text{LiPO}_3)_n$	122
4.2 - PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	123
4.3 - EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO	124
4.3.1 - DSC.....	124
4.3.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	125
4.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear	125
4.3.4 - Espectroscopia de Impedância	127
4.3.5 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis	127
4.4 - SOFTWARES UTILIZADOS	128
4.4.1 - DSC.....	128
4.4.2 - Espectroscopia Raman	128
4.4.3 - Deconvolução de Sinais	128
4.4.4 - Espectroscopia de Impedância	129
4.4.5 - Espectroscopia na Região do UV-Vis.....	129
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	130
5.1 - SÉRIE NW	130
5.1.1 - Diagrama Ternário	130
5.1.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial	132
5.1.3 - Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	134
5.1.4 - Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido.....	144
5.1.5 - Espectroscopia de Impedância	162
5.1.6 - Absorção na Região do UV-Vis	166

5.1.7 - Conclusões Parciais	167
5.2 - SÉRIE COM Li	169
5.2.1 - Diagrama Ternário	169
5.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	171
5.2.3 - Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	179
5.2.4 - Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido.....	186
5.2.5 - Espectroscopia de Impedância	189
5.2.6 - Absorção na Região do UV-Vis	201
5.2.7 - Conclusões Parciais	206
6 – PERSPECTIVAS	208
7 - CONCLUSÕES	209
REFERÊNCIAS	213

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - VIDROS

1.1.1 - Definições

Os vidros sempre tiveram importância fundamental na vida humana e estão presentes em quase todo tipo de atividade. Alguns estudos dizem que estão entre os materiais mais antigos feitos pelo homem, sendo utilizados desde o início dos primeiros registros históricos. Na Idade da Pedra, os vidros naturais eram utilizados como instrumentos de caça ou utensílios domésticos de corte ^[01-02].

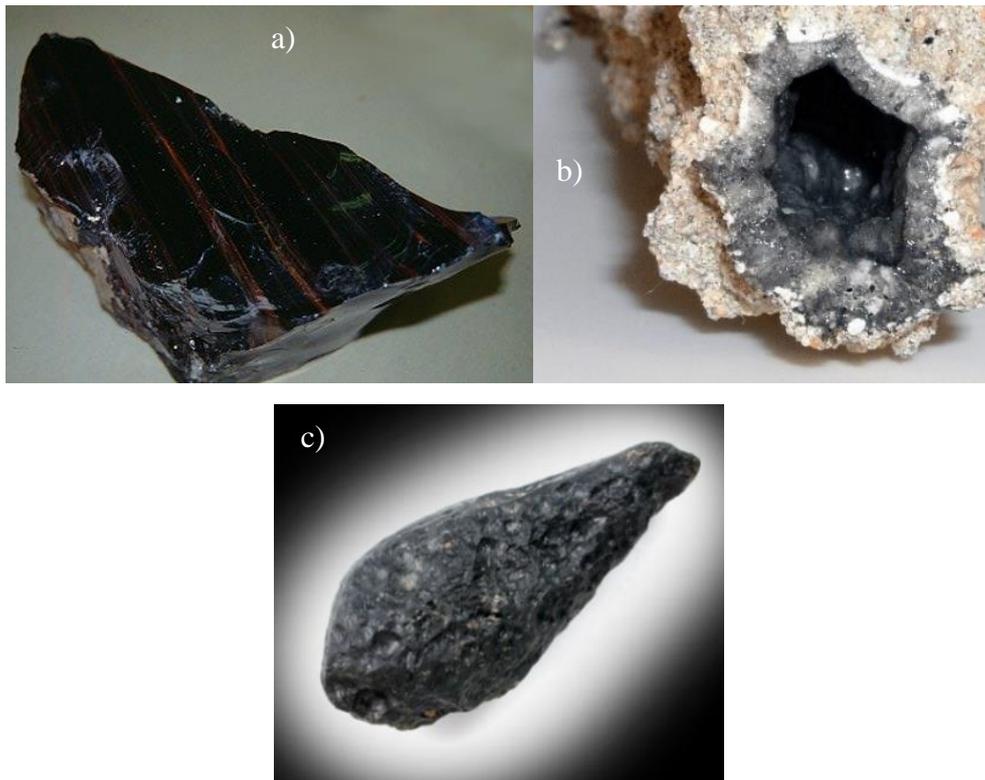
Vidros naturais podem ser formados a partir da fusão de alguns tipos de rochas, seguido de rápido resfriamento. Os três tipos mais comuns são:

Obsidianas: geradas através de erupções vulcânicas;

Fulguritos: produzidos por descargas elétricas, raios, ao atingirem o solo de composição favorável;

Tectitos: formados pelo impacto de meteoritos em determinadas rochas ^[01-05].

FIGURA 1.1 – Amostras de obsidiana (a), fulgurito (b) e tectito (c).



FONTE: OREGON STATE UNIVERSITY, 2017; WEBECOIST, 2009; JHON BETTS FINE MINERALS, 2017.

O uso dos vidros foi se popularizando e alcançando alto valor ao longo do tempo. O Quadro 1.1 sintetiza o período histórico e as inovações realizadas na arte vidreira antiga [01-02; 06].

Embora técnicas de preparo de vidros existam desde tempos antigos, os estudos científicos acerca da estrutura e propriedades são recentes. Até o começo do século XX, a produção dos vidros era feita de forma empírica. Por ter conhecimento científico aplicado de forma tardia e devido a sua complexidade, não há um consenso acerca da definição do que é um material vítreo. O Quadro 1.2 traz diversos autores e suas conclusões [01-02; 07-10].

QUADRO 1.1 – Evolução do vidro e seu desenvolvimento ao longo da História humana.

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidros
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com uma das faces cobertas por uma camada de Pb-Sb (espelhos)
1200	Murano, Itália	Criação do vidro “cristallo”, vidro transparente e muito claro
1590	Itália	Invenção dos primeiros binóculos por Galileu Galilei
1595	Holanda	Patente dos primeiros microscópios por Zacharias Jansen
1611	Holanda	Patente do primeiro telescópio por Hans Lippershey
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies
1880		Produção mecânica de garrafas
1902	Bélgica	Produção em massa de vidro plano pelo processo Focault
1932		Produção de vidro laminado através da passagem por rolos
1959		Vidro flotado sobre banho de estanho por Alister Pilkington
1965	Inglaterra	Primeira fábrica <i>float</i>
1982	Brasil	Primeira fábrica <i>float</i> no Brasil

FONTE: ALVES, 2001; AKERMAN, 2013; KINGFISHER, 2014.

QUADRO 1.2 – Definições de materiais vítreos propostas por diversos autores.

Autor	Definições
Viscosidade, 1687	Vidro é um produto inorgânico fundido , que atinge, por resfriamento, uma condição rígida sem que ocorra cristalização. É considerado um líquido de elevada viscosidade .
LEBEDEV, 1921	Vidro é um fundido comum, consistindo de crístais altamente dispersos (Hipótese do Cristalito).
ZACHARIASEN, 1932	O arranjo atômico em vidros óxidos é caracterizado por uma rede tridimensional estendida , a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade (Hipótese da Rede Aleatória).
ELLIOT, 1990	Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea .
ZARZYCKI, 1991	Vidro é um sólido não cristalino e exibe o fenômeno de transição vítrea.
DOREMUS, 1994	Vidro é um sólido amorfo . Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo .
VARSHNEYA, 1994	Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido , um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X .
GUPTA, 1996	Um sólido não cristalino é um vidro se a ordem de curto alcance do vidro for igual a ordem de curto alcance do fundido.
SHELBY, 1997	Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.
ZANOTTO, 2017	(1) Vidro é um estado da matéria não cristalino e em desequilíbrio que aparenta ser sólido em uma curta escala de tempo, mas continuamente relaxa até o estado líquido. (2) Vidro é um estado condensado da matéria não cristalino e em desequilíbrio que exibe uma transição vítrea . Sua estrutura é similar ao seu líquido super-resfriado (SCL) equivalente e relaxam espontaneamente até o estado de SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito , é a cristalização .

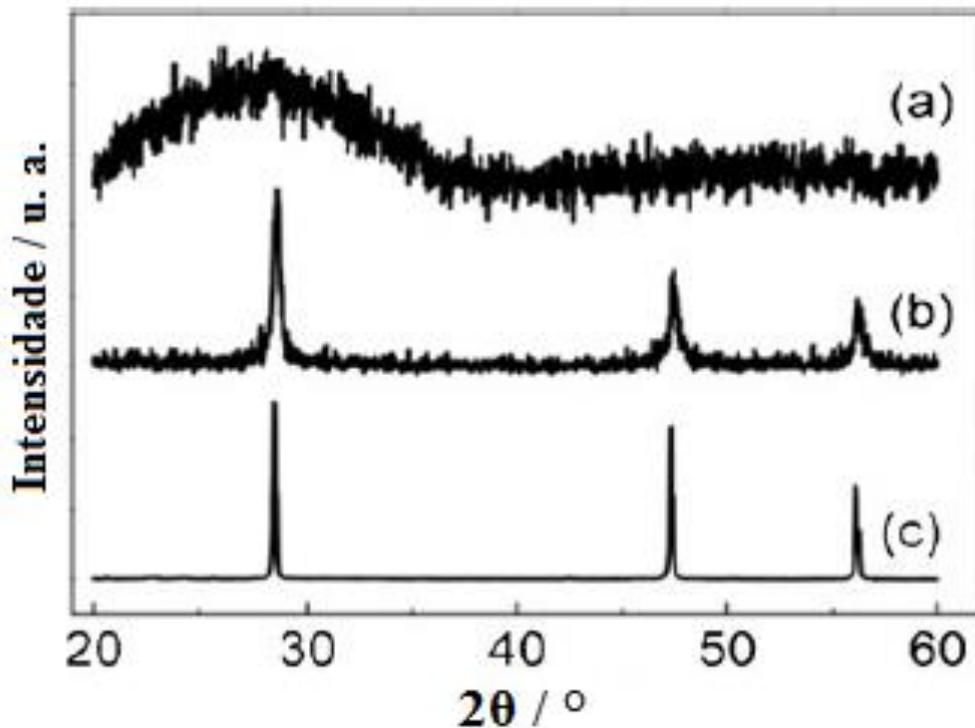
FONTE: ALVES, 2001; VARSHNEYA, 1993; GUPTA, 1995; ZANOTTO, 2017.

FARADAY, em 1830, propôs a primeira definição de vidros como materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. As primeiras explicações foram baseadas no fenômeno de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até aquele momento, os vidros eram preparados somente pela técnica de fusão-resfriamento. Hoje, é possível a produção por diversos métodos como sol-gel, deposição de vapor químico ou, até mesmo, através de impressão 3D ^[11].

Segundo o critério de viscosidade, um sólido é um material rígido com viscosidade acima de 10^{15} P. Baseado nesse conceito, um vidro seria um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal, ou fundido, o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido. Em outras palavras, vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização ^[12].

Em 1921, LEBEDEV propôs a *Hipótese do Cristalito*, a qual considerava os vidros como um *fundido comum com cristais altamente dispersos*. Esta explanação considerava a relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros. Contudo, como fora proposta antes das primeiras análises por difração de raios-X. Um material vítreo apresenta um halo de difração, enquanto que um cristal apresenta picos bem definidos em um difratograma de raios X, Figura 1.2. Assim, esta hipótese caiu em desuso ^[01-02; 13-14].

FIGURA 1.2 – Difratomogramas de Raio X de sílica (a) amorfa, (b) policristalina coloidal e (c) monocristalina.



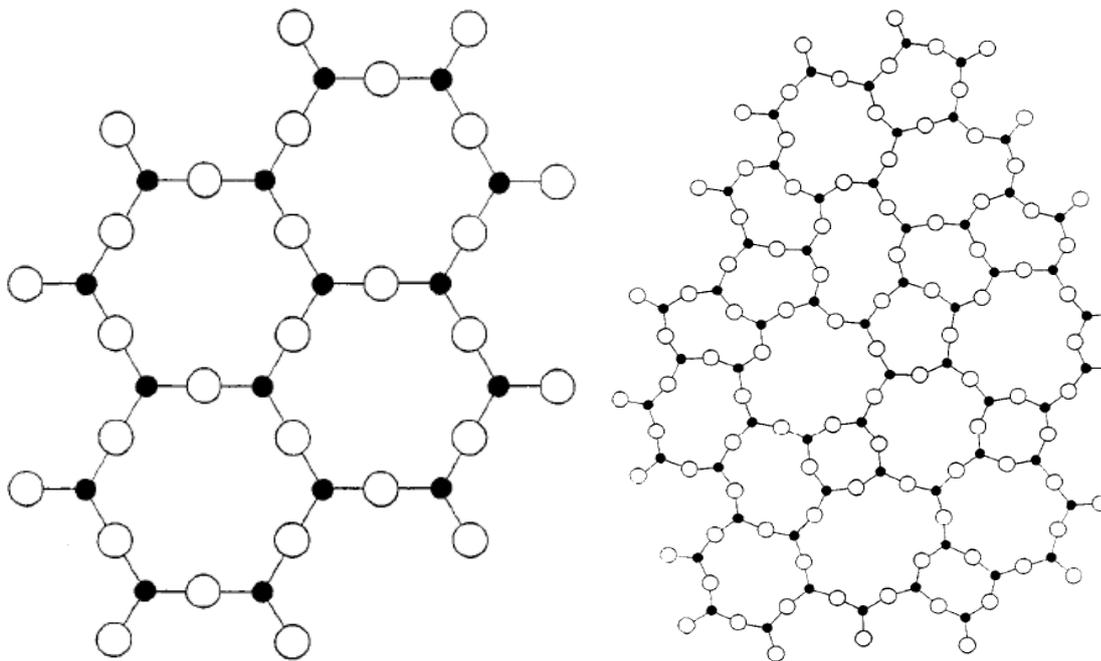
FONTE: Adaptado de SHABIR, Q et al, 2011.

Em 1926, GOLDSCHMIDT tentou correlacionar a habilidade de formar vidro com o valor da relação entre os raios $\frac{R_A}{R_O}$ para óxidos na forma A_mO_n , com $m \in \mathbb{N}$ e $n \in \mathbb{N}$. Em seus estudos, encontrou que esta relação para todos os óxidos preparados na forma vítrea estava entre 0,2 – 0,4. Este intervalo corresponde ao arranjo tetraédrico de átomos de oxigênio ao redor de A. Isto levou a consideração de que configurações tetraédricas seriam necessárias para a formação de vidro. Entretanto, BeO possui valor semelhante ao da SiO_2 porém não foi possível obter BeO na forma vítrea na época ^[01-02; 15].

Em 1932, ZACHARIASEN afirmou que não há praticamente nenhum conhecimento sobre o arranjo atômico dos vidros. Desta maneira, publicou um extenso estudo sobre vidros óxidos e sua estrutura. Sua proposta

fundamentava-se no arranjo atômico através de uma *rede tridimensional estendida com ausência de simetria e periodicidade*. As forças interatômicas no vidro e suas energias envolvidas eram comparáveis com o cristal correspondente [01-02; 08].

FIGURA 1.3 – Exemplo do arranjo atômico de um material óxido proposto por ZACHARIASEN. Em (a) tem-se a estrutura de um cristal, com organização periódica e simetria por toda sua extensão. Já em (b), tem-se esta mesma substância na forma vítrea, com disposição aleatória e ausência simétrica.



FONTE: ZACHARIASEN, 1932.

Ou seja, a ausência ou presença de organização e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre cristal e vidro. A Figura 1.3 é uma representação bidimensional, 2D, do arranjo simétrico e periódico de um composto A_2O_3 em sua fase cristalina, a esquerda, e da organização assimétrica e sem periodicidade desta mesma substância em sua fase vítrea, a direita.

ZACHARIASEN relatou que, para se formarem vidros óxidos com energia próxima de sua forma cristalina correspondente, deveriam ser obedecidas as seguintes regras:

Um átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois átomos A;

O número de átomos de oxigênio ao redor de A deve ser pequeno;

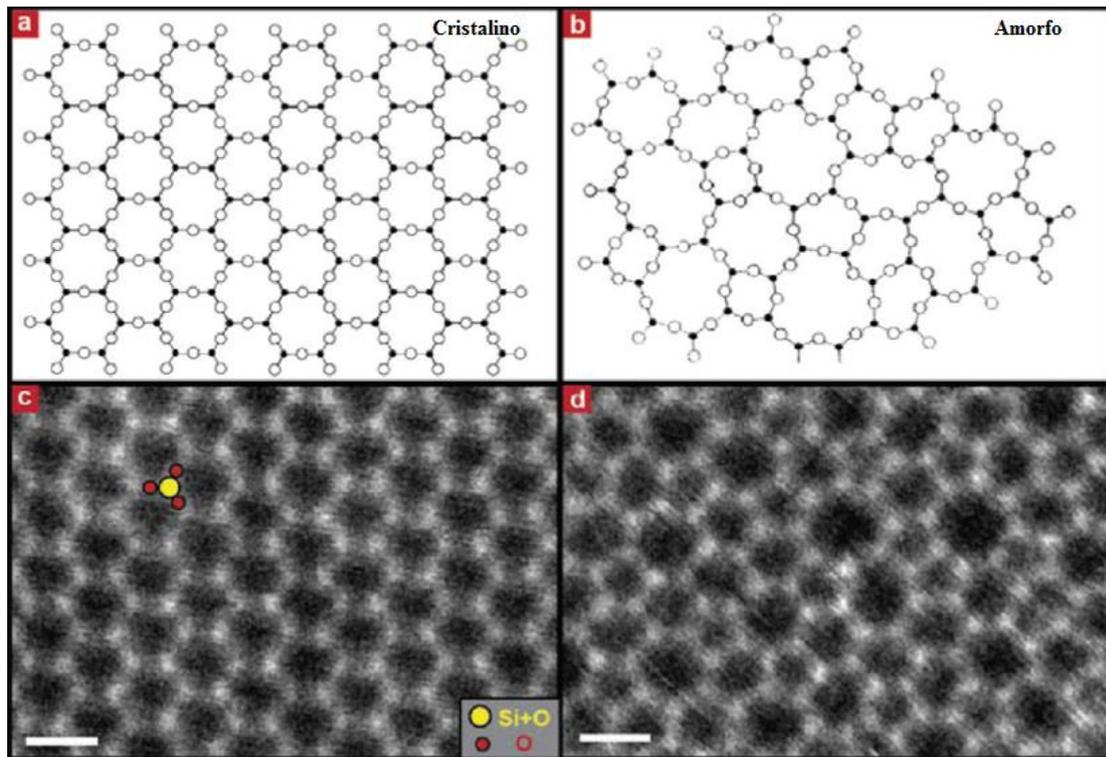
O poliedro de oxigênios compartilha apenas vértices entre si e não arestas ou faces;

Se a rede for 3D, pelo menos 3 vértices em cada oxigênio devem ser compartilhados ^[08].

Óxidos na forma A_2O ou AO não satisfazem essas regras em quaisquer condições. Os demais óxidos encaixam-se nestes requisitos.

Em 2012, HUANG et al obtiveram uma imagem por Microscopia Eletrônica de Transmissão, TEM, e Escaneamento Microscopia Eletrônica de Transmissão, STEM, de sílica amorfa e cristalina sobre um substrato de grafeno, Figura 1.4. O objetivo era obter uma monocamada de SiO_2 , próxima de 2D, a fim de corroborar o modelo original apresentado por ZACHARIASEN ^[08; 16].

FIGURA 1.4 – Comprovação do modelo estrutural de ZACHARIASEN por TEM e STEM. SiO₂ cristalina e amorfa foi depositada em um substrato de grafeno. A mesma estrutura proposta para sílica cristalina (a) e amorfa (b) foi encontrada experimentalmente em (c) e (d) respectivamente. Ressaltando que há um átomo de oxigênio em um plano paralelo ao visualizado nos quatro casos.



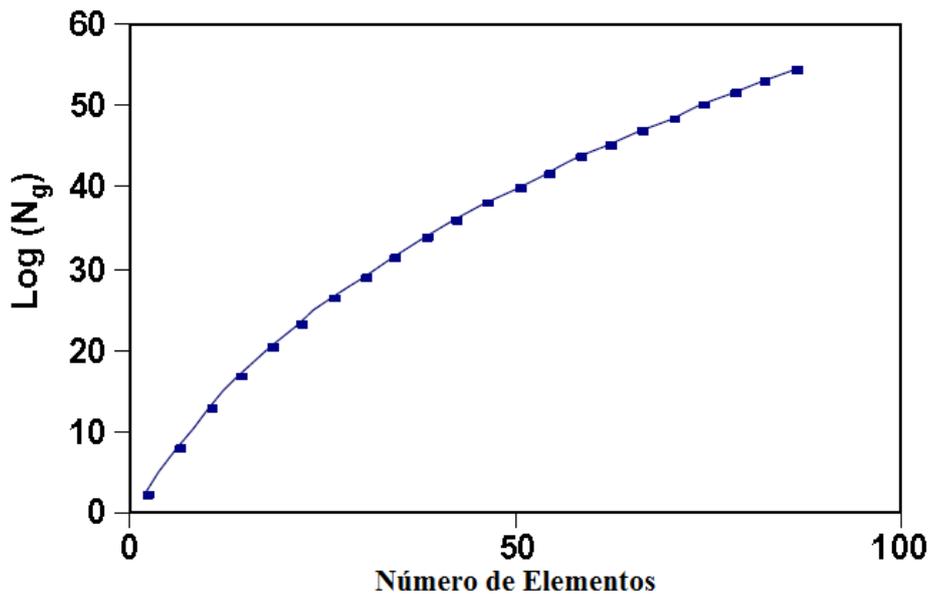
FONTE: Adaptado de HUANG, 2012.

Mesmo que a contribuição de ZACHRIASEN tenha sido de fundamental importância, era restrita para compostos óxidos e inorgânicos. Não haviam quaisquer informações sobre compostos orgânicos ou inorgânicos e não óxidos. Na realidade, não existiam outros vidros além de silicatos, boratos, aluminatos, fosfatos e germanatos.

Em 2004, ZANOTTO e COUTINHO calcularam quantos sólidos não cristalinos poderiam ser formados usando a Tabela Periódica dos elementos. Dispuseram de 80 elementos “úteis”, ou seja gases não inertes, artificiais ou altamente radioativos, e combinaram-nos com incremento de 1,0 mol %. Além

disso, foram negligenciados elementos com diferentes estados de valência, por exemplo Fe^{3+} foi considerado e Fe^{2+} não [17].

FIGURA 1.5 – Número de materiais não-cristalinos possíveis, N_g , em função dos elementos que os compõe. Por ser um número com elevada magnitude, o eixo das abscissas está em logaritmo.



FONTE: Adaptado de ZANOTTO, 2004.

O número de combinações encontrados foi de $1,3 \cdot 10^{52}$ composições possíveis, Figura 1.5. Se considerados incrementos de $0,1 \text{ mol } \%$, este valor torna-se superior a 10^{300} . Assim sendo, torna-se incabível o conceito da inexistência de vidros não óxidos [17]. Atualmente, vidros metálicos e vidros orgânicos são largamente conhecidos e utilizados, por exemplo, como armazenadores de energia cinética e em fotônica respectivamente [18-20], Figura 1.6.

FIGURA 1.6 – Amostras de (a) vidro metálico de composição $Ti_{40}Zr_{20}Cu_5Al_5Be_{30}$ na forma de lingote (esquerda) e dentro de um cilindro com 16 mm de diâmetro que será usado em operações de trava em espaçonaves; e (b) vidro orgânico pré-envelhecido com possível uso em diodos orgânicos emissores de luz (OLED) em telas de *smartphones*.

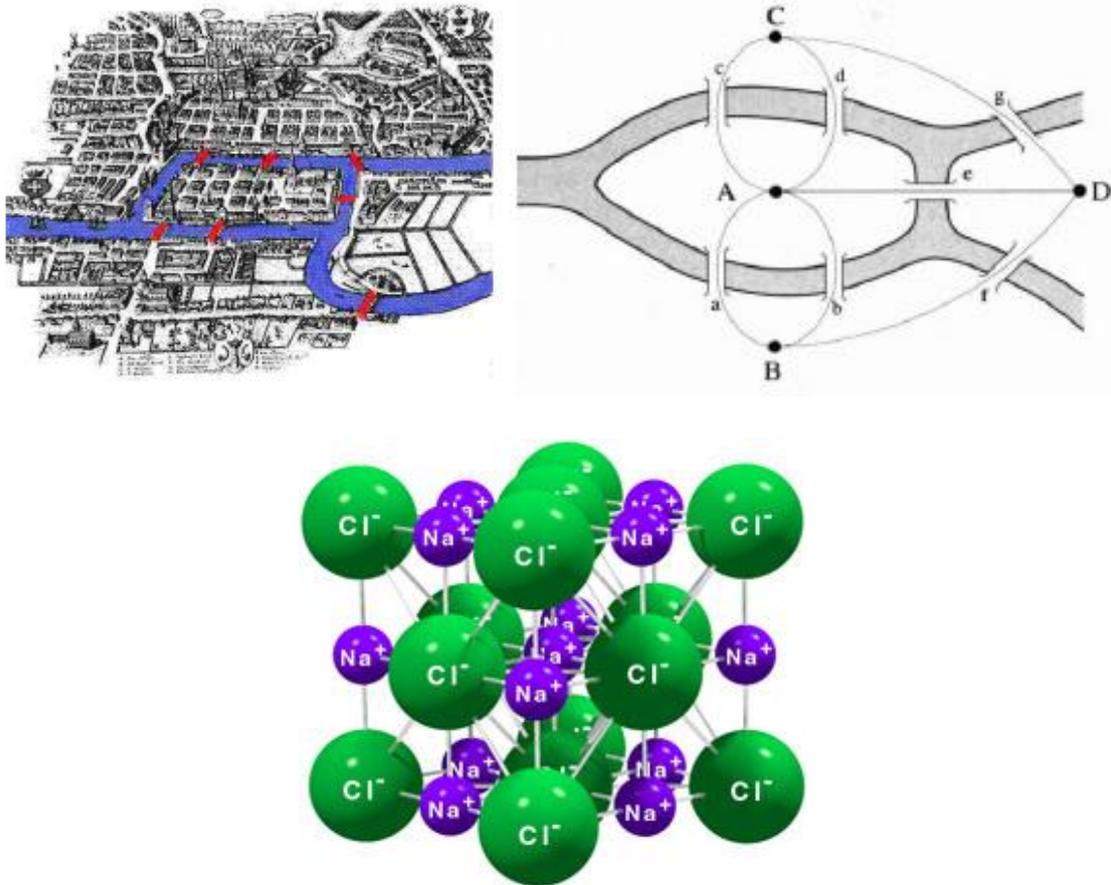


FONTE: TECH BRIEFS, 2016; ENGADGET, 2005; CERAMIC INDUSTRY ADVANCED, 2017.

Nas definições modernas de vidro, é frequente o uso, e confusão, das expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo e material vítreo. O Quadro 1.2 expõe alguns autores que cometem este equívoco ao realizarem suas definições de materiais vítreos. Em 1996, GUPTA descreve cada um destes conceitos do ponto de vista termodinâmico ^[09].

Por definição, uma rede consiste em um conjunto de vértices conectados entre si, de forma que um caminho exista entre quaisquer dois vértices. Na Teoria dos Grafos, Figura 1.7, uma rede é ilustrada como um gráfico simples conectado, cujas conexões entre pares de vértices são definidas por uma relação específica. No caso de um sólido, os vértices são os centros dos átomos e as relações as ligações interatômicas ^[21-22].

FIGURA 1.7 – Teoria dos Grafos proposta por EULER. Em (a) tem-se a cidade de Köningsberg, atualmente na Rússia, e suas sete pontes. Euler construiu um caminho de tal forma que cada ponte fosse cruzada apenas uma vez (b), partindo-se do ponto A. Já em (c) têm-se a estrutura cristalina do NaCl, para efeito de comparação com a teoria de EULER.



FONTE: HAMILTON, 2009; WASHINGTON UNIVERSITY IN SAINT LOUIS, 2005.

Nos sólidos, as redes podem ser diferenciadas entre:

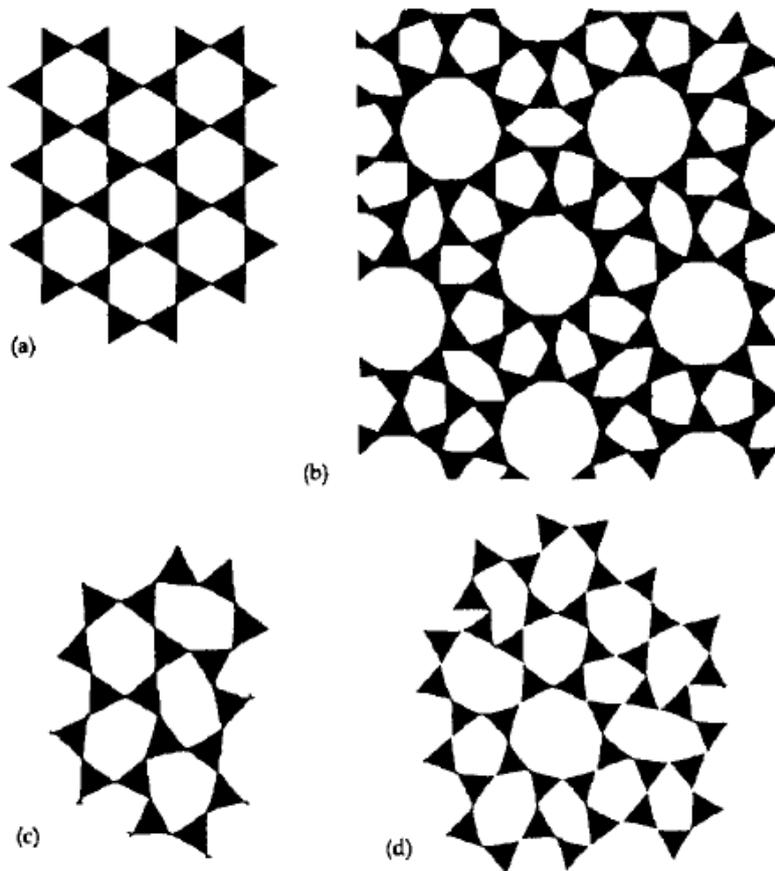
Cristalina: possui periodicidade translacional, uma forma especial de ordenação a longo alcance, e um diagrama de difração essencialmente discreto. Pode possuir ordem de simetria de 2, 3, 4 ou 6;

Quase-cristalina: há ordenação a longo alcance, sem periodicidade translacional. Não existe sobreposição de celas unitárias e, ao calcular a ordem de simetria obter-se-ão valores incompatíveis com uma cela unitária cristalina (5, 7, 8, 10 ou 12);

Não-cristalina: não há ordem posicional de longo alcance, podendo ser topologicamente ordenada ou desordenada ^[09].

A Figura 1.8 esquematiza os quatro tipos de rede para melhor entendimento.

FIGURA 1.8 – Representação 2D dos quatro tipos de rede: (a) cristalina, (b) quase-cristalina, (c) não-cristalina topologicamente ordenada e (d) desordenada.



FONTE: GUPTA, 1995.

Sólidos não-cristalinos podem ser divididos em duas classes: *vidros* e *sólidos amorfos*. Um material será vidro quando satisfizer a condição:

$$SRO(\text{Vidro}) = SRO(\text{Fundido}) \quad (1.01)$$

Em que *SRO* significa Ordenação de Curto Alcance (*Short Range Order*). Este requisito é obedecido para vidros formados por metodologia fusão-resfriamento, posto que a estrutura do fundido é mantida durante a transição líquido-vidro. Todavia, esta equação representa um estado estrutural de um sólido não cristalino, NCS, e não uma asserção sobre seu método de formação. Ou seja, independentemente do modo de produção de um NCS, seja por sol-gel, seja por fusão-resfriamento rápido, será chamado de vidro se satisfizer a condição acima [09].

Sólidos amorfos, a-sólidos, são NCS que respeitam:

$$SRO(a - \text{sólidos}) \neq SRO(\text{Fundido}) \quad (1.02)$$

Exemplos de a-sólidos são sílica amorfa (a-Si) e germânio amorfo (a-Ge), dado que possuem números de coordenação iguais tanto na forma amorfa quanto na cristalina. Contudo, violam a equação (1.01), porque o número de coordenação em seus respectivos estados líquidos é maior que 4 [09].

A distinção proposta entre vidros e a-sólidos é baseada na estrutura, é quantitativa e pode ser utilizada na distinção experimental destes materiais, além de gerar conhecimento de suas diferenças teóricas.

1.1.2 - Temperatura de Transição Vítea

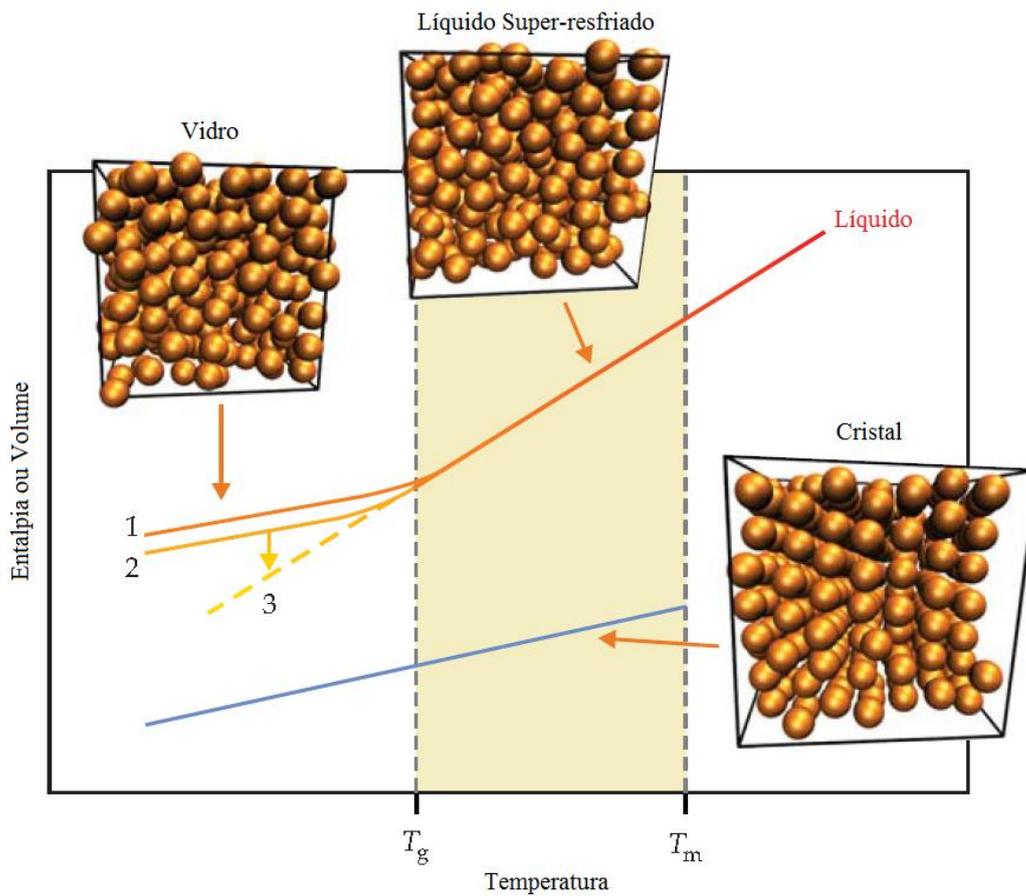
Vidros convencionais são produzidos através do método de fusão-resfriamento. O método consiste na fusão completa da mistura de materiais de partida, seguida de rápido resfriamento até solidificação [01; 07; 23-24].

Quando o material se encontra acima da temperatura de transição vítrea, sua estrutura possui grande semelhança com aquela de seu estado líquido correspondente. Se a taxa de resfriamento for pequena, as moléculas reorganizam-se de tal forma que adquirem novamente o arranjo cristalino. Todavia, se a taxa de resfriamento for alta, não haverá tempo suficiente para que ocorra a reorganização. Isto torna a estrutura do NCS formado semelhante a de um líquido [07; 23-24].

Em suma, uma consequência de grande importância que ocorre no processo de formação de sólidos cristalinos e de NCS é a variação de volume. A Figura 1.9 exemplifica a mudança de volume com a temperatura no caso de um cristal, de um líquido super-resfriado e de um vidro [23-24].

Ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de fusão, T_m , o fundido atravessa uma região de equilíbrio metaestável, ou seja, uma situação de equilíbrio termodinâmico incipiente, o qual pode ceder frente a pequenas perturbações podendo cristalizar-se imediatamente. Durante o processo de cristalização, faz-se necessário um determinado intervalo de tempo para que haja reorganização adequada das moléculas, a fim de formarem o cristal. Por conseguinte, um resfriamento rápido faz com que as unidades percam mobilidade antes de se ordenarem [01; 07; 23-24].

FIGURA 1.9 – Comportamento de um sólido quanto as diferentes taxas de resfriamento. As curvas 1 e 2 representam a fase vítrea em taxas de resfriamento rápida e lenta respectivamente. A curva 3 corresponde a fase líquida e foi extrapolada na região de baixa temperatura. As intersecções entre 1 e 3 e 2 e 3 correspondem a T_g .



FONTE: Adaptado de DEBENEDETTI, 2001.

As retas 1 e 2 correspondem ao estado vítreo com taxas de resfriamento mais alta e mais baixa, respectivamente. Já a 3 representa a fase líquida do material e, como não existe em baixas temperaturas, esta foi extrapolada. Por definição, o ponto de intersecção que definem a região metaestável e a região de vidro é o parâmetro conhecido como *Temperatura de Transição Vítrea*, T_g . Esta constitui o intervalo de temperaturas em que tem o

início a chamada *relaxação estrutural*, em que parâmetros como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão observado na fase líquida. Essa relaxação ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos translacionais das cadeias umas em relação às outras [23-24].

Portanto, todo material vítreo possui uma T_g definida pela taxa de resfriamento aplicada, quando no estado líquido.

1.1.3 - Elaboração e Moldagem dos Vidros

Não são todos os materiais que podem formar vidros facilmente. A água, por exemplo, possui baixa viscosidade que mantém mesmo valor entre 0 e 100 °C. Portanto, há uma necessidade de uma elevada taxa de resfriamento, a fim de que se forme o estado vítreo, além do fato de sua T_g estar entre -150 e -125 °C [25]. Já no caso do açúcar, sua fusão, conhecida como caramelo, vitrifica mais fácil e adequadamente, sendo obtido comumente [26].

A diferença básica entre a água e o açúcar é que este último é um bom formador de rede, enquanto que o primeiro não o é. Desta forma, são necessários alguns tipos de componentes para a produção de um vidro.

Os materiais constituintes de um vidro podem ser divididos em:

Formador: responsável pela formação da rede tridimensional aleatória. Os principais formadores comerciais são SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 ;

Fundente: possui a função de reduzir a temperatura de processamento para valores inferiores a 1600 °C, sendo os mais comuns óxidos alcalinos, como Li_2O , Na_2O e K_2O , e PbO . Contudo, a presença de grandes

quantidades de óxidos alcalinos provoca sérias degradações em muitas propriedades dos vidros, como a durabilidade química;

Agente Modificador: controlam a resistência frente a degradação. Usualmente, são utilizados óxidos de metais de transição e de terras raras e, principalmente, alumina;

Agente de Cor: conferem cor, como o próprio nome diz. Vidros coloridos são produzidos pela adição de compostos de metais de transição ou de algumas terras raras, com transições $d - d$ e $f - f$ respectivamente. Porém, a cor final depende do estado de oxidação do metal, de sua concentração, da composição do vidro e do tratamento térmico ao qual foi submetido;

Agente de Refino: promovem a redução de bolhas geradas no fundido, sendo utilizados em quantidades muito pequenas, $> 1\%$. Fazem parte deste grupo os óxidos de antimônio e arsênio, KNO_3 , NaNO_3 , NaCl , CaF_2 , NaF , Na_3AlF_6 e alguns sulfatos ^[01-02].

A Figura 1.10 representa as diferentes colorações ao se dopar um vidro comercial de composição $0.7 \text{SiO}_2 \ 0.1 \text{CaO} \ 0.13 \text{Na}_2\text{O} \ 0.07 \text{X}$, com X sendo um agente de cor. Vale notar que a sílica é o formador de rede e CaO e Na_2O são os fundentes utilizados na confecção ^[27].

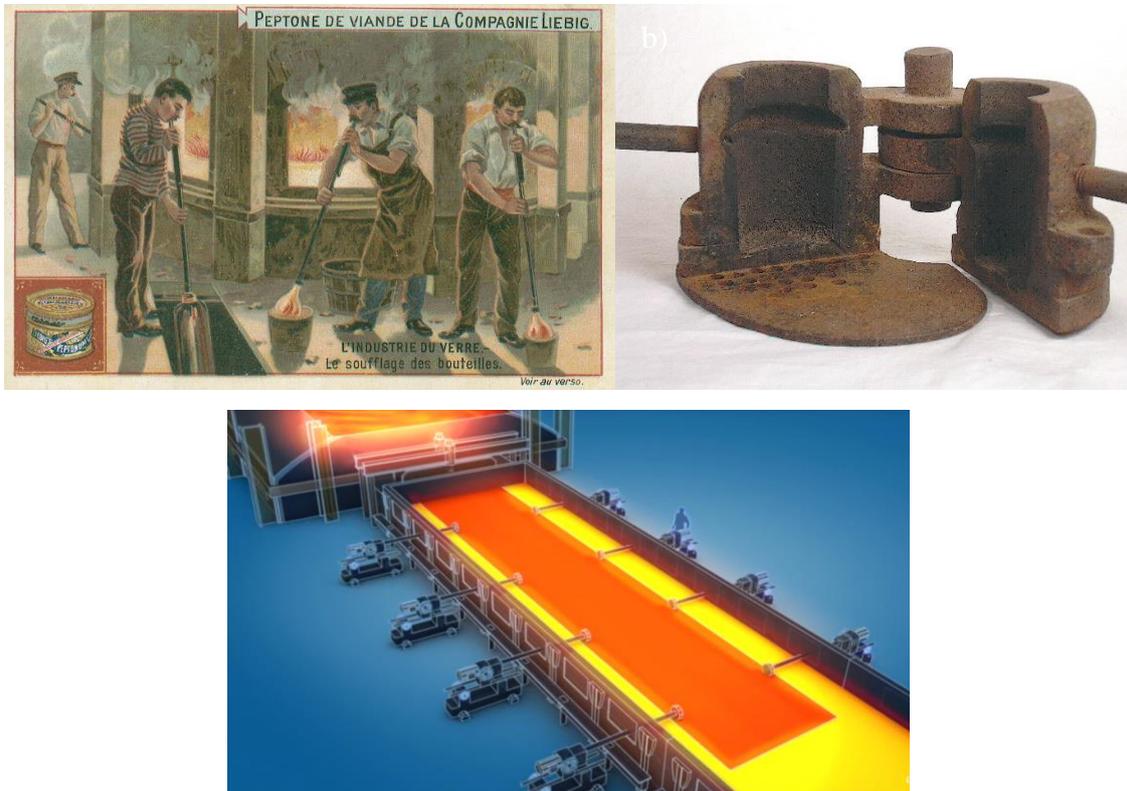
FIGURA 1.10 – Influência de diferentes agentes de cor nos vidros produzidos comercialmente.



FONTE: Adaptado de COMPOUND INTEREST, 2015.

Após a obtenção do fundido como um líquido homogêneo, este passa por um processo de moldagem, que pode ser feita por quatro métodos principais (Figura 1.11): *sopro*, *prensagem*, *fundição* e *estiramento* ou *flutuação* [28-29].

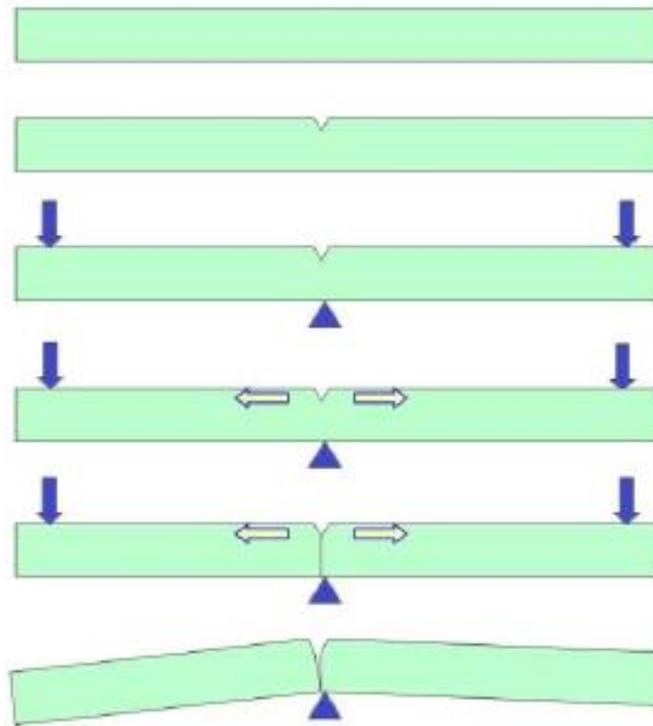
FIGURA 1.11 – Alguns dos diferentes métodos de moldagem dos vidros: (a) sopra, (b) prensa em molde e (c) flotação. Tanto (a) como (b) são utilizados até os dias de hoje.



FONTE: SOCIETY OF HISTORICAL ARCHAEOLOGY INC., 2016; GLASS.COM, 2017.

Depois de moldados, os vidros são submetidos a um processo de recozimento, cuja finalidade é remover as tensões que podem ser criadas na moldagem. Um vidro não recozido pode estilhaçar-se devido à tensão resultante do resfriamento desigual, gerando fissuras e conseqüentes quebras, como ilustra a Figura 1.12. O recozimento é feito em temperaturas inferiores a T_g , para que não haja quaisquer mudanças na configuração estrutural dos vidros [01-02; 28-29].

FIGURA 1.12 – Exemplo de formação de trinca em uma chapa de vidro. De cima para baixo, forma-se a trinca e, ao se aplicarem forças suficientemente distantes do ponto de giro, a trinca iniciada se propaga, gerando a quebra.



FONTE: AKERMAN, 2013.

1.1.4 – Tipos de vidros comerciais

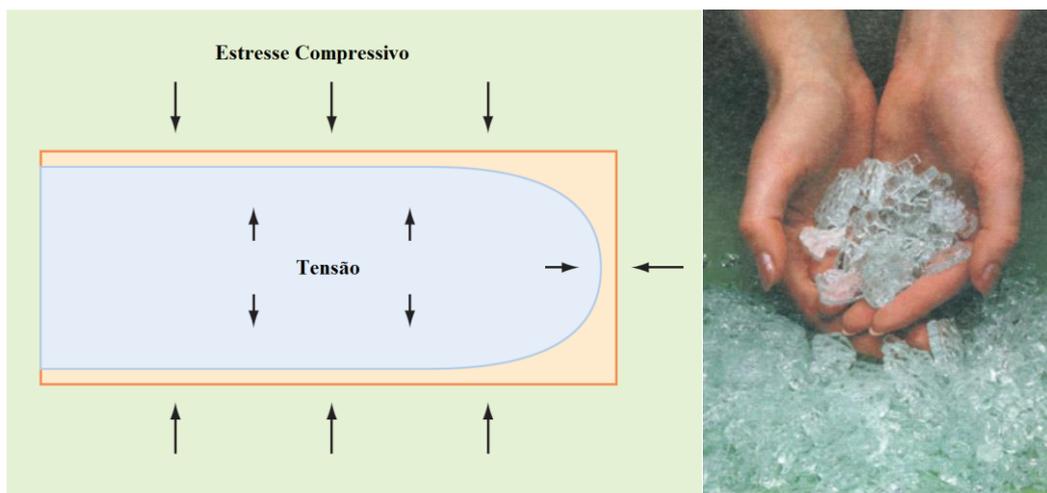
Dentre os principais vidros comerciais, tem-se:

- *Float* – vidro plano feito através de flotação, Figura 1.11. É o tipo mais comum comercialmente [28-29].
- *Laminado* – uma camada translúcida de polivinil butiral é prensada entre dois vidros de mesma composição. Quando

sujeito a choque acidental, a combinação vidro-polímero absorve a força do impacto, protegendo o usuário [30];

- *Temperado* – as folhas de vidros são levadas ao forno por uma esteira oscilante até atingir 620 °C. Ao sair, o vidro é rapidamente resfriado por jatos de ar em ambos os lados. Esse resfriamento rápido induz estresses compressivos na superfície do vidro, enquanto que o interior permanece em tensão. Apesar das características físicas permanecerem inalteradas, esse estresse adicional criado no vidro aumenta sua força em 4 ou 5 vezes em relação ao mesmo vidro recozido de mesma espessura [30]. Quando quebrado, o vidro é transformado em pequenos fragmentos que protegem o usuário contra cortes ou quaisquer danos (Figura 1.13);

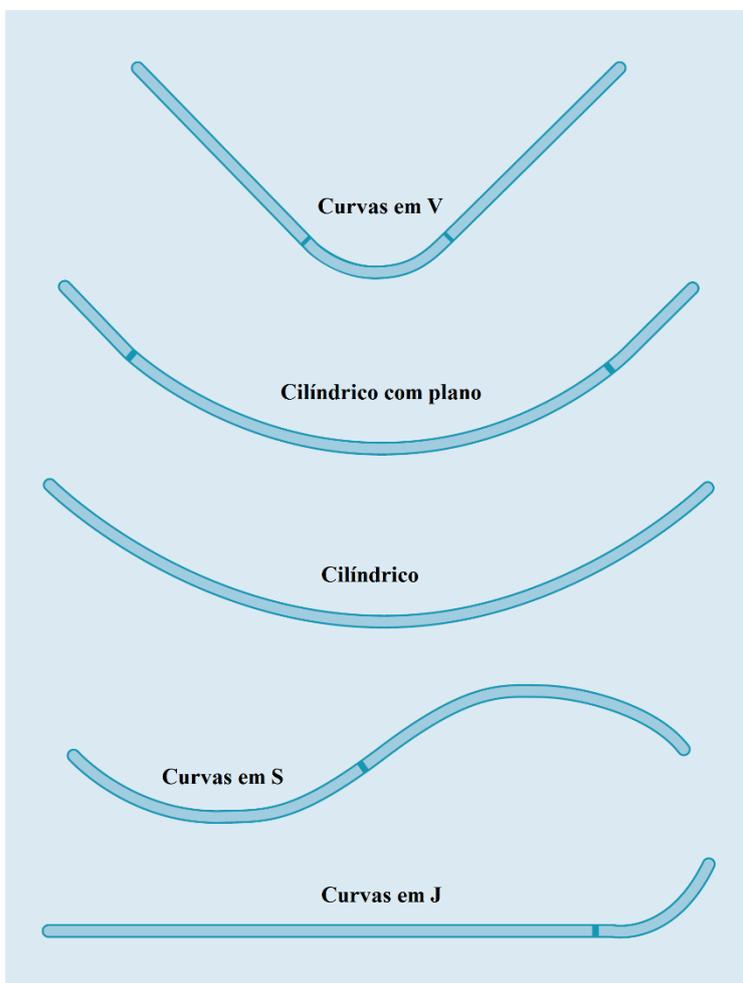
FIGURA 1.13 – Estresse em vidro temperado e fragmentos inofensivos gerados pela quebra deste tipo de material.



FONTE: Adaptado de G. JAMES, 2017.

- *Curvado* – os tipos de curvas disponíveis são: curvas em v, cilíndricos com plano, totalmente cilíndricos, curvas em s e curvas em j. Estes tipos supracitados estão ilustrados na Figura 1.14. Vale ressaltar que o ângulo de flexão máxima é de 90° , portanto um círculo completo somente é obtido usando quatro peças de vidro ^[30];

FIGURA 1.14 – Tipos de curvas feitas em vidros comerciais.



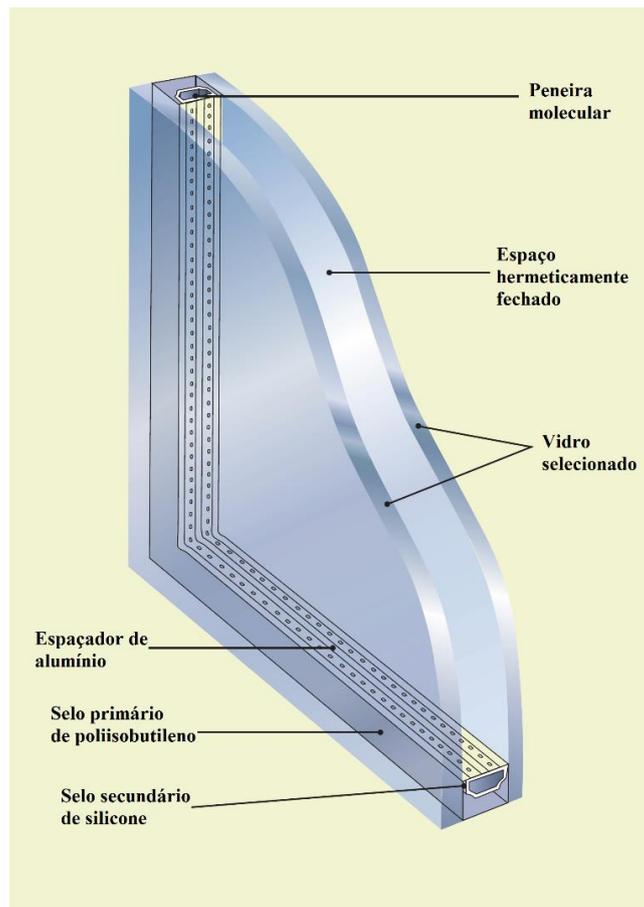
FONTE: Adaptado de G. JAMES, 2017.

- *Reflexivo* – óxido metálico é depositado na superfície do vidro, durante o processo de fabricação (processo *on-line* ou

pirolítico) ou através da deposição por um cátodo de alta voltagem (processo *off-line*). Os graus de reflectância variam dependendo do revestimento ^[30];

- *Isolante* – por natureza, um simples pedaço de vidro tem pouca resistência ao ganho ou perda de calor, posto que é um bom condutor térmico e pobre isolante. Assim, durante a produção, o vidro é cortado ao meio, por um processo que garante que o material esteja limpo e sem defeitos. Um espaçador de alumínio é moldado e colocado entre essas placas, sendo selado com poliisobutileno em ambos os lados. O polímero funciona como barreira de vapor e o espaçador é preenchido com peneira molecular (atuando como dessecante). Finalmente, silicone é aplicado ao perímetro vazio ^[30]. A Figura 1.15 ilustra uma secção de um vidro isolante comum;
- *Propósitos Especiais* – dependendo do material a ser depositado em uma, ou em ambas as superfícies do vidro, do tipo de polimento ou até do tratamento térmico, pode-se conferir diferentes propriedades como espelhamento (camada de Ag 99,9 %), proteção contra raios-X (inclusão de Pb e óxidos de metais pesados na fabricação), vidros de reflexão difusa ou não refletivo (superfície texturizada), vitrocerâmicas (crescimento de cristais no interior do vidro), dentre outros ^[30];

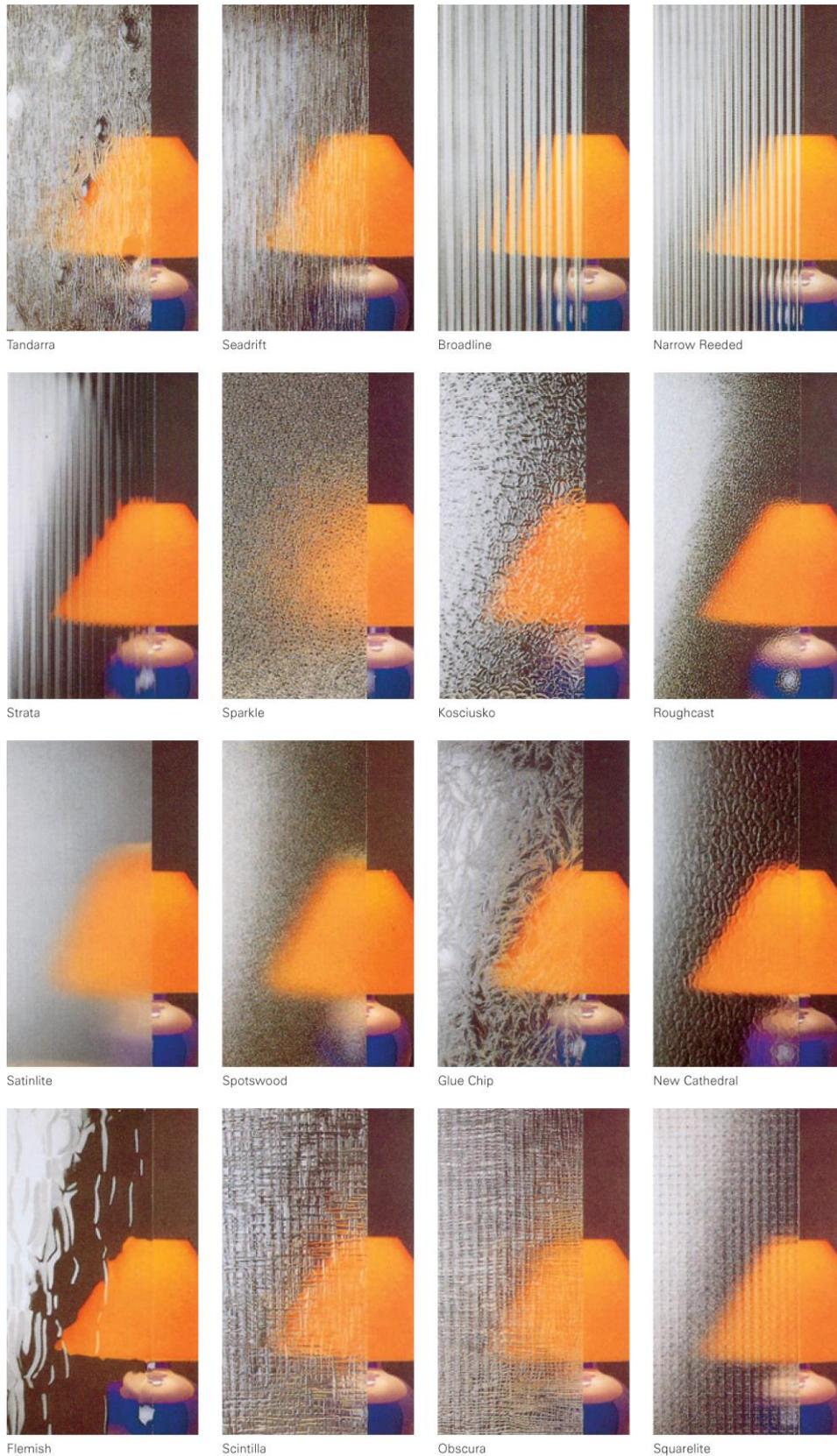
FIGURA 1.15 – Secção de um típico vidro isolante comercial.



FONTE: Adaptado de G. JAMES, 2017.

- *Decorativo* – o padrão desejado é impresso em um dos lados do vidro, enquanto que o outro é mantido liso ^[30]. A Figura 1.16 mostra diferentes tipos de *designs* de vidros decorativos comerciais.

FIGURA 1.16 – Diferentes *designs* de vidros decorativos comerciais.



FONTE: G. JAMES, 2017.

1.1.5 - Perspectivas

Conforme visto, vidros são materiais extremamente versáteis, podendo ser produzidos de diversos modos e tendo ampla aplicabilidade. Todavia, o estudo científico acerca de estrutura e propriedades se iniciou recentemente (ver Quadro 1.2). Espera-se que o avanço neste aspecto cresça rapidamente, com a demanda por novas tecnologias e, até mesmo, pesquisas de base.

1.2 - DEFEITOS E CONDUÇÃO IÔNICA NOS SÓLIDOS

Sais alcalinos simples, como LiCl ou LiF, são largamente conhecidos por possuírem condutividades iônicas apreciáveis (115 e $94,1 \Omega^{-1}cm^{-1}mol^{-1}$ a $25^\circ C$ respectivamente). FRENKEL e SCHOTTKY desenvolveram os chamados modelos microscópicos clássicos, nos quais são evidenciados os saltos iônicos para vacâncias ou interstícios localizados na rede cristalina. Isto resulta no fenômeno de migração iônica de longo alcance ^[31-33]. Defeitos Frenkel íons promovidos de posições normais para sítios intersticiais, são encontrados em cátions de haletos de metais alcalinos terrosos. Já defeitos Schottky, pares de vacâncias cátion-ânion, são presentes em haletos de alcalinos e óxido de alcalino terrosos.

Ambos os casos acima podem vir de fontes intrínsecas ou extrínsecas. Defeitos intrínsecos ocorrem em equilíbrio termodinâmico com a rede cristalina. Vacâncias extrínsecas ocorrem para compensar as cargas de impurezas de diferentes valências. Tomando como exemplo a substituição de Li^+ por Ba^{2+} na matriz LiCl deve ser acompanhada por um Cl^- adicional ou uma vacância de Li^+ . Geralmente, o número de defeitos é regido por impurezas em baixas temperaturas e equilíbrio intrínseco em altas temperaturas ^[31].

Existem três tipos de mecanismos envolvidos na migração iônica em sólidos:

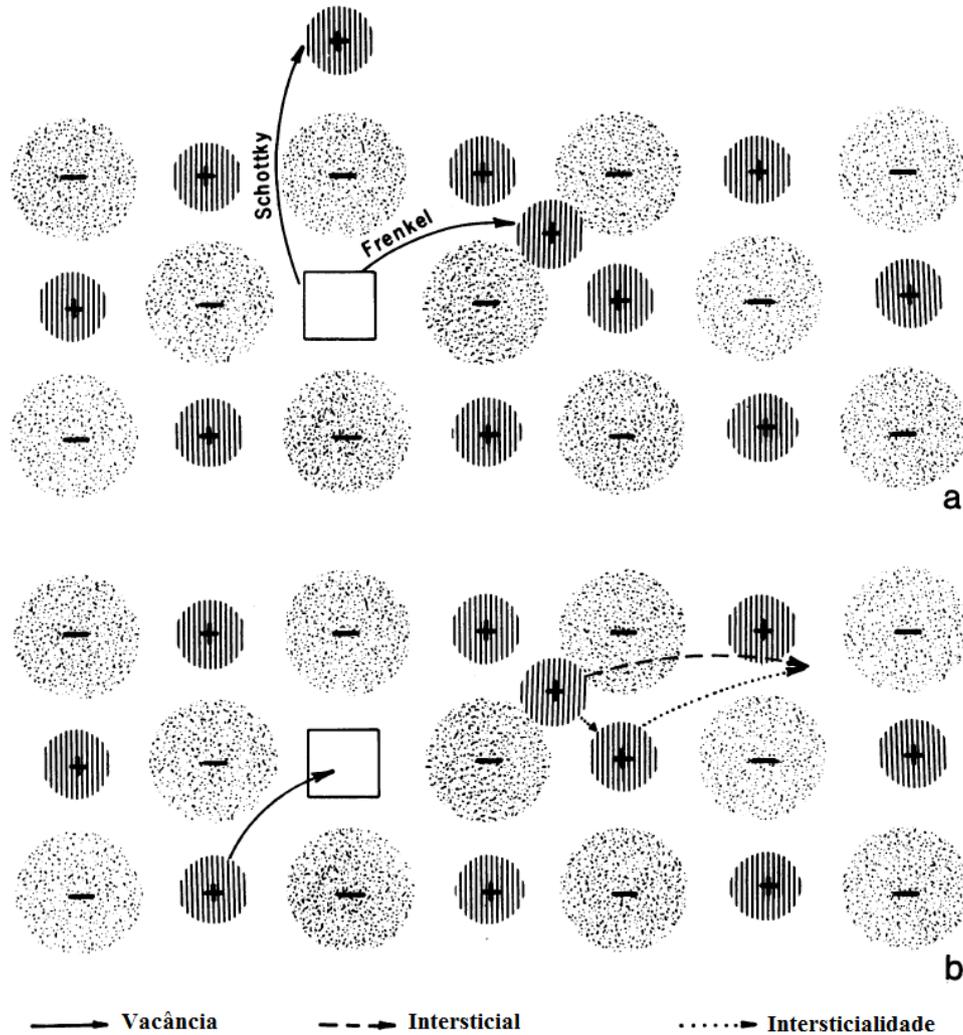
Mecanismo de vacância: movimento da vacância através da rede cristalina realizada através de sucessivos saltos iônicos na direção oposta da primeira;

Mecanismo intersticial: um íon se move através de uma série de sítios intersticiais;

Mecanismo de intersticialidade: envolve o movimento cooperativo no qual um íon salta para um sítio intersticial e, por ventura, um outro que ocupava um interstício preenche a vacância remanecente ^[31; 34].

A Figura 1.17 descreve o transporte iônico em cristais pelos modelos clássicos de vacância, interstício e intersticialidade,

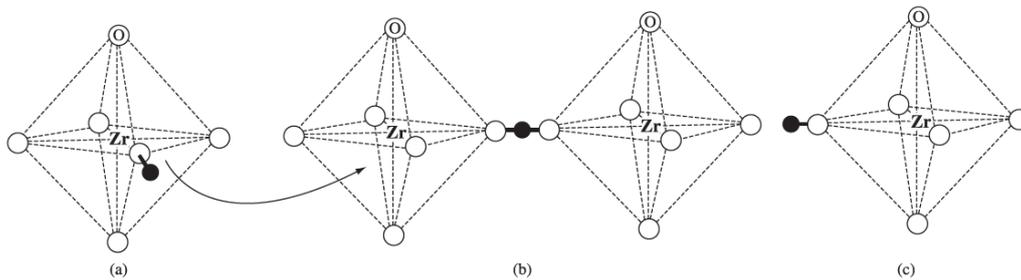
FIGURA 1.17 – Modelos de defeitos (a) Frenkel e Schottky na matriz cristalina que podem resultar em condutividade iônica. Em (b), tem-se os três mecanismos clássicos de condutividade iônica em sólidos cristalinos.



FONTE: Adaptado de FARRINGTON, 1979.

Um modelo adicional aplicado em transporte de prótons é o denominado modelo de Grotthuss. De acordo com este mecanismo, um próton tunela de um sítio associado a uma base de Lewis para um outro associado com outra base. A Figura 1.18 demonstra este tipo de modelo ^[35].

FIGURA 1.18 – Esquema do mecanismo de Grotthuss na perovskita de composição BaZrO₃. O próton envolvido está representado em preto.



FONTE: SOUZA, 2010.

1.2.1 - Condutores Iônicos Rápidos

Para um sólido possuir uma alta condutividade iônica a temperaturas bem menores de seu ponto de fusão, são necessárias três características:

Alta concentração de potenciais carregadores de carga;

Alto número de vacâncias ou sítios intersticiais, ou seja, defeitos;

Baixa energia de ativação para o salto iônico de posições ocupadas para não ocupadas [31; 34].

É essencial a presença de um conjunto de sítios energeticamente equivalentes, parcialmente ocupados pelos íons móveis satisfazendo a condição $f(1 - f) > 0$, em que f é a fração de sítios ocupados [34].

Os sólidos que atendem a estas condições são chamados de Condutores Iônicos Rápidos, ou FIC (do inglês *Fast Ion Conductors*). Estes materiais são de grande interesse, devido ao seu potencial de utilização como eletrodos ou eletrólitos em dispositivos de conversão de energia eletroquímica [31; 34].

Em alguns casos, o transporte rápido de íons é acompanhado por condução eletrônica apreciável. A condução rápida não é uma descoberta recente. Em 1914, TUBANDT e LORENZ observaram que o AgI atingia próximo da fusão cerca de 120 % da condutividade observada no fundido. Também foram classificados como FIC dois compostos de iodo: $RbAg_4I_5$ e $AgSI$ [34].

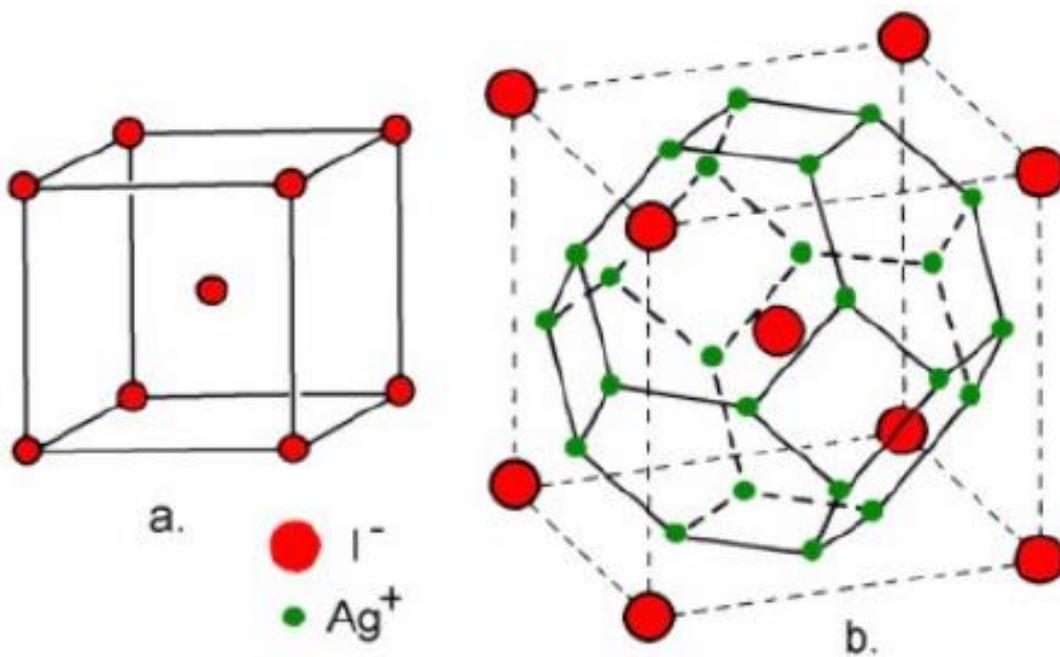
Um modelo construído por STROCK, em 1936, foi proposto para tentar explicar a condutividade do AgI, baseando-se em dados estruturais e termodinâmicos. A entropia de transição da forma não condutora β , ΔS_β , para a forma condutora rápida α ΔS_α , $\Delta S_{\alpha-\beta} = 14,7 J K^{-1} mol^{-1}$, é maior que a entropia de fusão $\Delta S_{fusão} = 11 J K^{-1} mol^{-1}$ [34; 36]. Assim sendo, na temperatura de 420 K a transição de β para α representa a fusão dos cátions de prata, posto que estes estão livres na estrutura, o que permite sua alta mobilidade na nova forma α do material.

Estudos estruturais em FIC demonstram que os íons responsáveis pela condução estão distribuídos em um grande número de sítios e possuem elevada amplitude vibracional. No α -AgI, Figura 1.19, os dois cátions de prata por cela unitária estão distribuídos nos diversos sítios tetraédricos e a energia de ativação para migração desses íons é pequena e igual a 0,05 eV. Portanto, a migração é fácil e rápida [34].

Tal estrutura cristalina é derivada das características específicas da ligação Ag^+I^- . Uma vez que o cátion possui elétrons 4d mais externos e que não blindam eficientemente a carga nuclear, a prata possui um efeito polarizante. Por outro lado, o iodo possui grande raio iônico, sendo mais polarizável. Desta forma, a ligação entre ambos tem maior caráter covalente, favorecendo estruturas com baixo número de coordenação. Durante o processo de condução, o íon prata se move de um sítio tetraédrico para outro, através de um intermediário em um sítio tricoordenado (mecanismo de intersticialidade). Este processo é facilitado pela ligação de maior caráter covalente, a qual estabiliza o passo intermediário, com

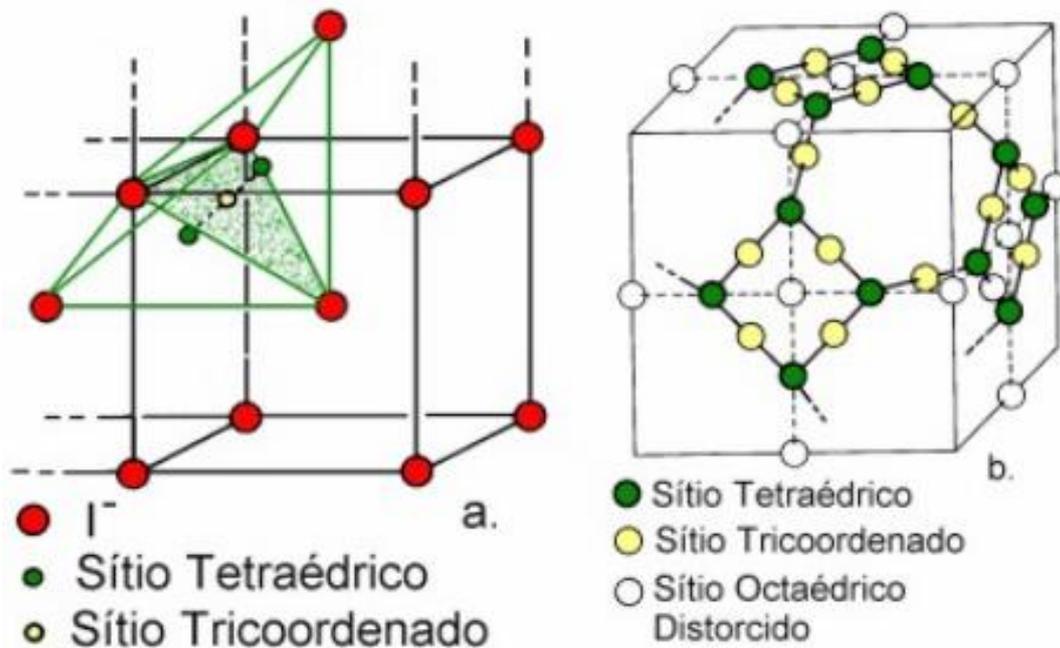
menor número de coordenação, reduzindo a energia de ativação para condução [34]. Este mecanismo está exemplificado na Figura 1.20.

FIGURA 1.19 – Estrutura do AgI: (a) arranjo cúbico de corpo centrado dos íons iodeto (em vermelho) e (b) o mesmo arranjo mostrando os sítios possíveis de alojamento dos íons prata (em verde).



FONTE: PASTORE, 2001.

FIGURA 1.20 – Possíveis posições dos sítios catiônicos na estrutura cúbica de corpo centrado do α -AgI: (a) posições de dois sítios tetraédricos e do sítio coordenado entre os mesmos e (b) diversos sítios tetraédricos e tricoordenados. As linhas sólidas e tracejadas representam os possíveis caminhos difusivos dos íons Ag^+ .



FONTE: PASTORE, 2001.

As propriedades elétricas especiais do α -AgI levaram inevitavelmente à busca de outros eletrólitos que exibissem alta condutividade iônica, preferivelmente em temperaturas menores que 420 K.

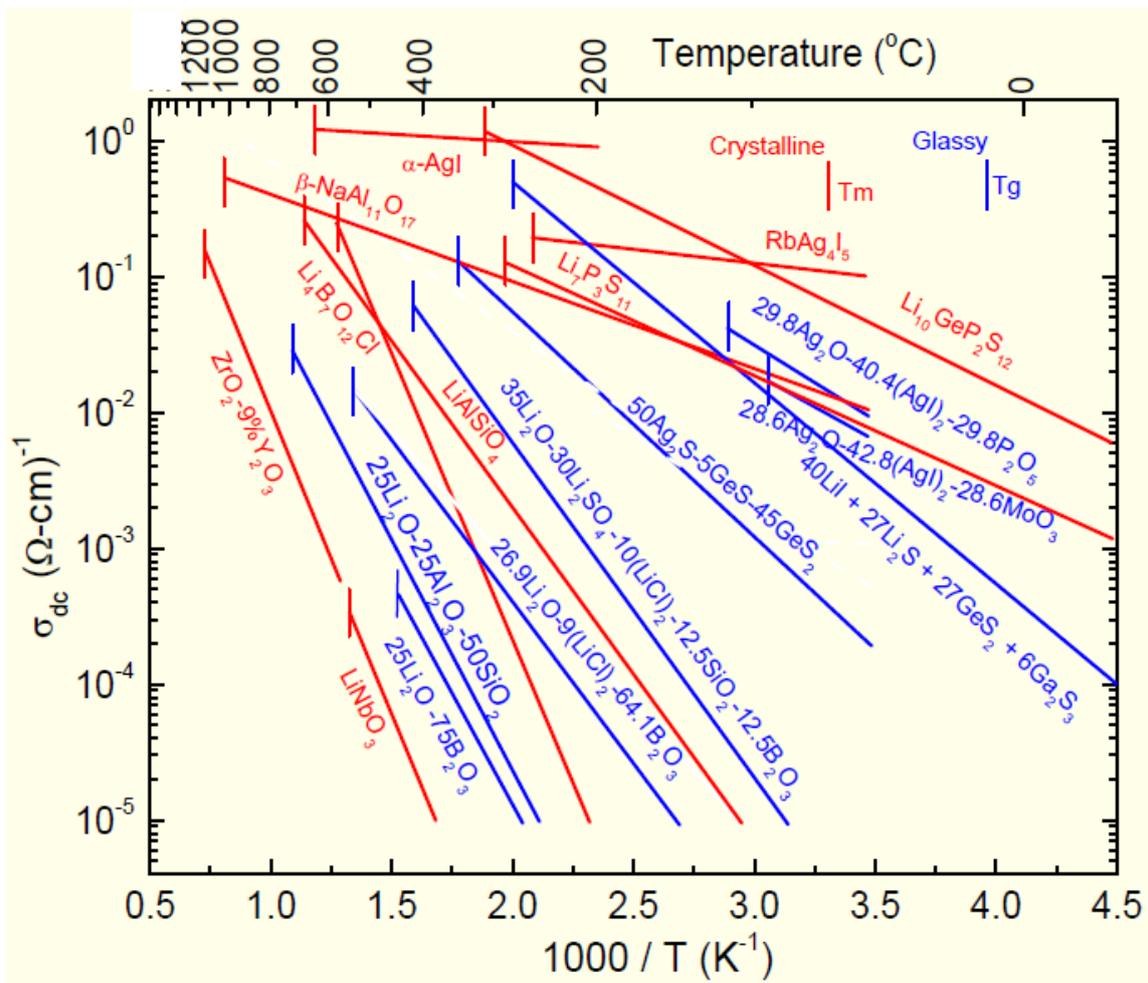
1.3 - BATERIAS DE ESTADO SÓLIDO

Por questões de segurança, e sustentabilidade, baterias sólidas têm sido desenvolvidas para ocuparem o lugar, ou até mesmo substituírem, as baterias

de estado líquido. Trabalhos referentes a eletrólitos vítreos para baterias de estado sólido têm sido feitos, com o propósito de geração de energia [37-43].

A Figura 1.21 representa os valores de condução iônica para sólidos cristalinos e vidros a diferentes temperaturas. Nota-se que dentre os materiais cristalinos (vermelho) e vítreos (azul) contendo lítio ou prata em sua composição apresentam os maiores valores de condutividade à temperatura ambiente, funcionando, assim, como *Fast Ion Conductors* [44].

FIGURA 1.21 – Condução iônica em função da temperatura de diversos materiais cristalinos, em vermelho, e vítreos, em azul.



FONTE: Adaptado de MARTIN, 2013.

Como fora dito, eletrólitos sólidos são mais seguros que os líquidos e não causam impacto ambiental, podendo ser recicláveis. Contudo, atingem condutividade utilizáveis em temperaturas acima de 50 °C.

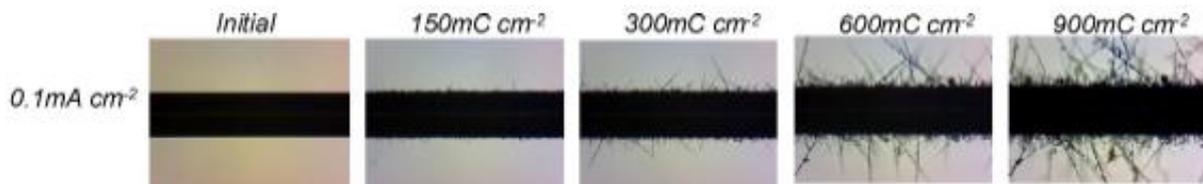
Para que um sistema atue como bateria de estado sólido, e consequentemente como um FIC, o material deve exibir baixa energia de ativação para migração iônica e uma condutividade elétrica entre de 10^{-1} e $10^{-6} S cm^{-1}$ a temperatura ambiente ^[38].

1.4 - BATERIAS DE Li E Na

Há um grande interesse no desenvolvimento de baterias com Li em sua composição. Isto se deve ao fato de que o lítio é o metal mais eletropositivo ($-3,04 V$ em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio) e o mais leve (peso equivalente de $6,94 g mol^{-1}$ e massa específica igual a $0,53 g cm^{-3}$) ^[45].

Entretanto, os sistemas de armazenamento de energia com Li metálico mostraram-se inapropriadas, devido à relatos de curtos-circuitos provindos da combinação Li metálico/eletrólito líquido ^[45]. Isto se deve à formação de dendritos, crescimentos desiguais de lítio metálico, durante os ciclos de descarga-recarga. A Figura 1.22 ilustra o a formação destes dendritos de Li metálico ^[46].

FIGURA 1.22 – Tempo transiente da morfologia de Li metálico eletrodepositado em um fio de Ni imerso em um litro de solução 1,0 M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de lítio com densidade de corrente aplicada de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$.



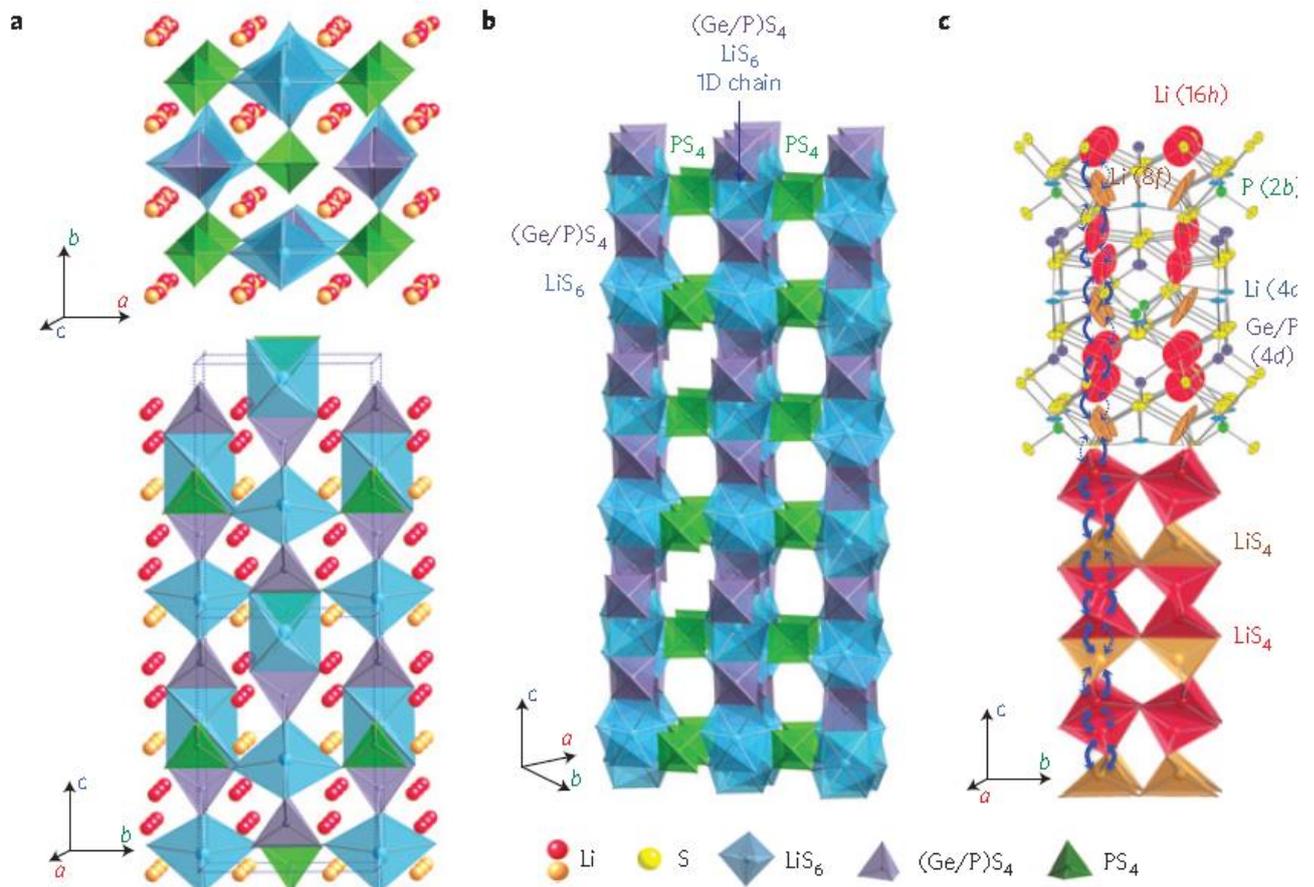
FONTE: Adaptado de NISHIDA, 2013.

Os problemas com curtos-circuitos foram resolvidos com a substituição de Li metálico por sua forma iônica, as chamadas baterias de Li-íon, introduzidas em 1991 [47].

Nas últimas três décadas, várias tentativas foram realizadas para desenvolver FIC vítreos com Li^+ e Na^+ , por causa das suas possíveis aplicações em baterias de alta densidade [48]. Vidros boratos contendo íons Li^+ se mostraram ótimos condutores iônicos, sendo bastante estudados como bateria de estado sólido [38].

KAMAYA et al reportaram um novo composto inorgânico sólido com alta condutividade ($10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em temperatura ambiente: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, Figura 1.23. O material possui estrutura que possibilita a condução unidimensional de íons Li^+ . $(\text{Ge}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{S}_4$ tetraédricos e LiS_6 octaédricos partilham uma mesma aresta e formam uma cadeia unidimensional ao longo do eixo c [42].

FIGURA 1.23 – Estrutura cristalina do $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, sendo (a) estrutura com íons lítio participando da condução iônica, (b) cadeias unidimensionais formadas por LiS_6 octaédricos e $(\text{Ge}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{S}_4$ tetraédricos, os quais estão conectados por um vértice comum e (c) caminho em ziguezague, conforme indicado, ao longo do eixo c de condução de Li^+ .



FONTE: Adaptado de KAMAYA, 2011.

O uso de sódio em baterias de estado sólido é interessante, posto que é um elemento que existe em abundância, principalmente na forma de NaCl , e de fácil reutilização. A Itaipu Binacional possui um projeto, na qual estão desenvolvendo uma bateria de sódio para aplicações civis e como um produto estratégico de defesa nacional [49-50]. Contudo, sistemas de armazenamento de energia no estado sólido contendo Na ainda não fornecem uma condutividade para uso comercial. Vitrocerâmicas com Na_3PS_4 apresentaram uma condutividade de

$2 \cdot 10^{-4} S cm^{-1}$ e uma energia de ativação de $27 kJ mol^{-1}$. Atualmente, baterias de sódio-enxofre, NAS, são usadas para armazenamento em grande escala, operando em temperaturas próximas de $300 ^\circ C$ [37].

Valores de constante dielétrica nos vidros depende da identidade do formador de rede. Vidros com alta condutividade iônica podem ser desenvolvidos ao se dopar matrizes vítreas com haletos, sulfetos ou selenetos metálicos. Entre os conhecidos vidros superiônicos, sistemas contendo íons Ag^+ atraíram atenção especial, graças a sua habilidade de exibir alta condutividade iônica a temperatura ambiente. A maioria dos condutores iônicos vítreos de Ag^+ são sistemas baseados em AgI [38]. BOOLCHAND e BRESSER relataram que a condutividade elétrica do AgI torna-se muito alta ($1,0 \Omega^{-1} cm^{-1}$) em temperaturas maiores que $147 ^\circ C$ na fase α (fase de alta temperatura), em que os íons Ag^+ tornam-se moveis e contribuem para a rápida condução iônica [39].

Entre as diferentes classes de FIC vítreos, vidros com fosfato em sua constituição têm atraído interesse, devido às suas diversas aplicações e fácil preparação a temperaturas baixas [38]. Em contraste com vidros silicatos, vidros fosfatos têm grande coeficiente de expansão térmica, viscosidade e temperaturas de amolecimento menores.

Vidros fosfatos também permitem a incorporação de grandes quantidades de metais de transição sem reduzir sua habilidade de formar vidro [21]. Estudos feitos incorporando cristais de MoO_3 em vidros de P_2O_5 , mostraram um aumento da constante dielétrica do material. Isto se deve a despolimerização das cadeias de fosfato, devido à substituindo das ligações $P - O - P$ por $P - O - Mo$, as quais são mais fracas e podem ser quebradas em $P - O^-$. Assim, aumentando-se a quantidade de MoO_3 , aumenta-se o número de $P - O^-$ e, conseqüentemente, a constante dielétrica do material [40-41]. Entretanto, altas quantidades de MoO_3 geram clusters de MoO_6 , identificados pela ligação $Mo - O - Mo$, que atuam como núcleo de cristalização [51].

1.6 – VIDROS CONDUTORES

Espécies iônicas como Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , F^- e O^{2-} movem-se rapidamente em condutores cristalinos ^[52]. Entretanto, o íon Ag^+ apresentou altos valores de condutividade em condutores vítreos, enquanto que o Li^+ tem atraído muita atenção. A Tabela 1.1 ilustra alguns exemplos de condutores iônicos rápidos vítreos com Ag^+ e Li^+ e seus valores de condutividade iônica a 25 °C. É possível notar que vidros com prata apresentam condutividade na ordem de $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, que é mais de 10 ordens de magnitude maior do que normalmente encontrado em vidros isolantes e é comparável a uma solução aquosa de NaCl 5 % ou AgCl 5 % ^[52].

TABELA 1.1 – Exemplos de condutores iônicos rápidos vítreos contendo íons Ag^+ ou Li^+ .

Composição em mol %	$\sigma_{25\text{ °C}} / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
75AgI.25Ag ₂ MoO ₄	$1,4 \cdot 10^{-2}$
85AgI.15Ag ₄ P ₂ O ₇	$1,8 \cdot 10^{-2}$
60AgI.30Ag ₂ O.10B ₂ O ₃	$8,5 \cdot 10^{-3}$
60AgI.40Ag ₂ SeO ₄	$3,1 \cdot 10^{-3}$
33AgI.33Ag ₂ O.33GeO ₂	$1,3 \cdot 10^{-4}$
50AgBr.25Ag ₂ O.25B ₂ O ₃	$2,6 \cdot 10^{-3}$
40AgCl.30Ag ₂ O.30B ₂ O ₃	$6,4 \cdot 10^{-4}$
44LiI.30Li ₂ S.26B ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-3}$
45LiI.37Li ₂ S.18P ₂ S ₅	$1,0 \cdot 10^{-3}$
50Li ₂ S.50GeS ₂	$4,3 \cdot 10^{-5}$
17LiCl.25Li ₂ O.58B ₂ O ₃	$1,9 \cdot 10^{-7}$

FONTE: Adaptado de MINAMI, 1985.

Quando cátions distintos são introduzidos na matriz vítrea, não se deve esperar alta condutividade devido ao efeito alcalino misto. Na Tabela 1.1,

quase todos os vidros contendo diferentes tipos de ânions, haletos e óxidos ou sulfetos, enquanto que há apenas um tipo de cátion.

Examinando-se a ordem de condutividade dos vidros, é notada a seguinte sequência:

$$\sigma(\text{Ag}^+) > \sigma(\text{Li}^+) > \sigma(\text{Na}^+) \quad (1.03)$$

Em que $\sigma(M^+)$ é a condutividade iônica de vidros contendo o cátion M^+ , com $M = \text{Ag}, \text{Li}$ ou Na . A Tabela 1.1 e a Figura 1.21 corrobora aproximadamente com a relação (1.03). Levando em conta apenas o raio iônico desses cátions, Tabela 1.2, faz-se necessária outra explicação para a ordem sequencial acima. Duas possíveis justificativas: os aspectos estruturais dos vidros condutores contendo Ag^+ e as propriedades do íon em si. Como visto na seção 1.2.1, esses tipos de vidros adquirem estruturas especiais, mas é questionável se a relação entre a cavidade e o raio iônico é ótima para vidros contendo Ag^+ , devido à estrutura randômica desses materiais. É provável que a configuração eletrônica afeta consideravelmente o transporte iônico e, por conseguinte, a condutividade no vidro [52].

TABELA 1.2 – Raios iônicos e configurações eletrônicas de alguns cátions monovalentes.

Cátions	Raio Iônico / Å	Configuração Eletrônica
Ag^+	1,26	[Kr] $4d^{10}$
Cu^+	0,96	[Ar] $3d^{10}$
Li^+	0,68	[He]
Na^+	0,97	[Ne]

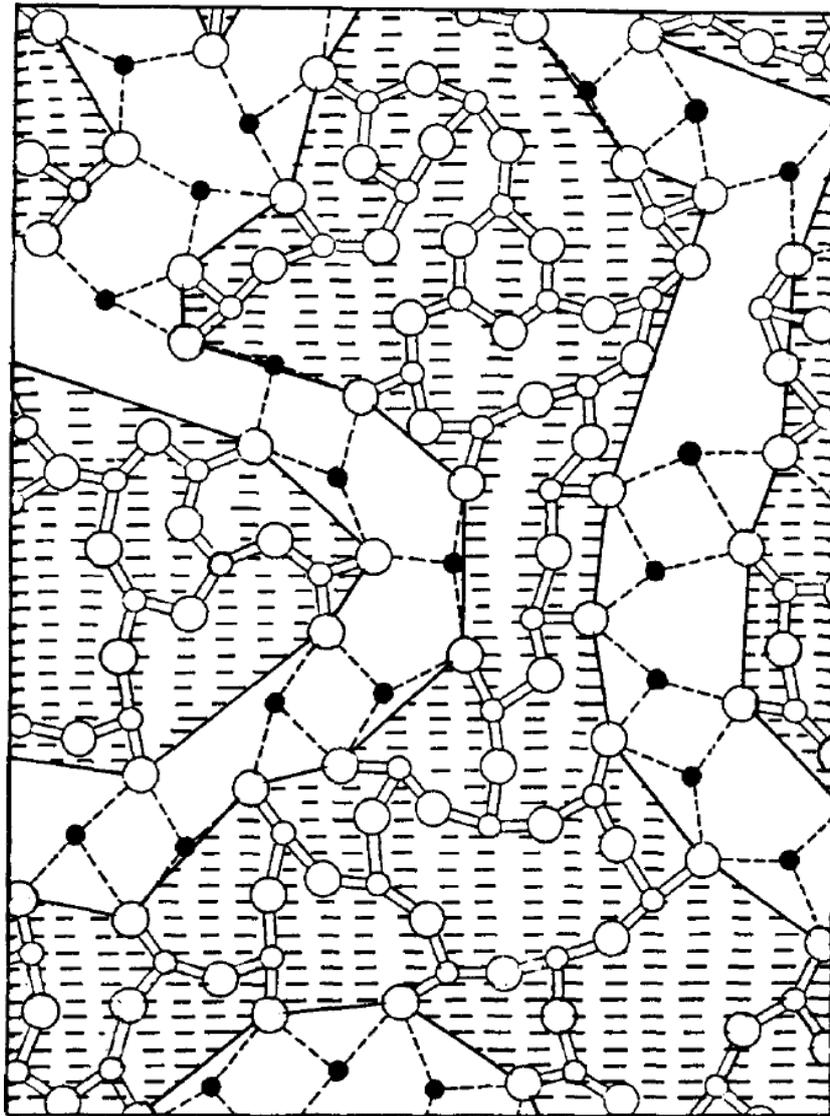
FONTE: Adaptado de MINAMI, 1985.

1.7 - TEORIA DE GREAVES

GREAVES propôs o modelo de Rede Aleatória Modificada, MRN (*Modified Random Network*), para vidros com Na_2O atuando como modificadores

em uma rede formada por SiO_2 . A estrutura formada consistia em duas sub-redes interligadas: regiões construídas pelos formadores de rede e regiões entre redes formadas pelos modificadores. Isto é melhor ilustrado pela Figura 1.24, em que uma estrutura 2D é composta por cátions modificadores M (círculos pretos), e cátions formadores F (círculos brancos pequenos). Existem dois tipos de oxigênios, círculos brancos grandes, presentes na estrutura: um coordenado com dois F (ligantes) e outro coordenado por dois M e um F (não ligantes ou terminais). Em outras palavras, ligações $M - O$, traços pontilhados, possuem maior caráter iônico, enquanto que $F - O$ possuem maior covalente ^[53].

FIGURA 1.24 – Rede Aleatória Modificada 2D para um vidro óxido. A composição nominal é $M_2O_3(F_2O_3)_2$, em que M é o cátion modificador e F o cátion formador de rede. Ligações predominantemente covalentes estão representadas por linhas inteiras e as iônicas, por linhas pontilhadas. As regiões claras são os “canais”, formados pelas ligações M-O e/ou F-O⁻, que facilitam a passagem de íons livres pela matriz vítrea.



FONTE: GREAVES, 1985.

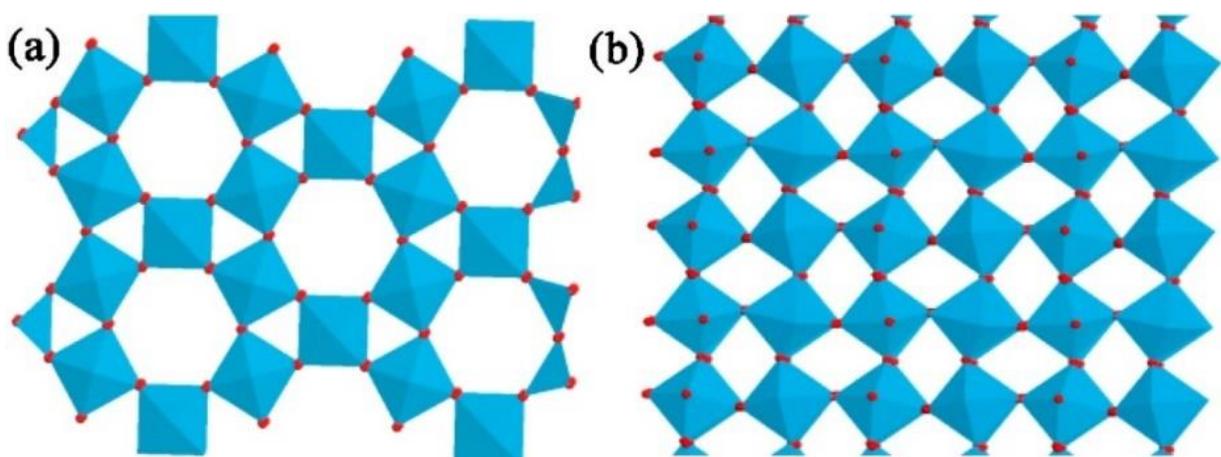
O transporte iônico será facilitado pelas regiões modificadas no MRN, posto que formam canais que facilitam o trânsito iônico, o que eleva a

característica dielétrica do material. Contudo, baixas concentrações de M fazem com que a energia de ativação para o transporte seja maior. Portanto, deve-se encontrar uma quantidade ótima entre M e F para se obter, enfim, uma condutividade iônica máxima do material [53].

1.8 - ESTRUTURA CRISTALINA DO WO_3

Trióxido de tungstênio é um semicondutor que possui propriedades ópticas, térmicas, eletro e gasocrômicas únicas, com uma larga gama de aplicações incluindo sensores químicos, fotocatalisadores, células fotoquímicas e sistemas conversores de energia [54]. É de conhecimento comum que suas propriedades físico-químicas estão fortemente relacionadas com a sua estrutura cristalina. A Figura 1.25 ilustra os dois tipos mais comuns de arranjo cristalino: triclinico e hexagonal [54].

FIGURA 1.25 – Conformação espacial do WO_3 : (a) hexagonal e (b) triclinico.

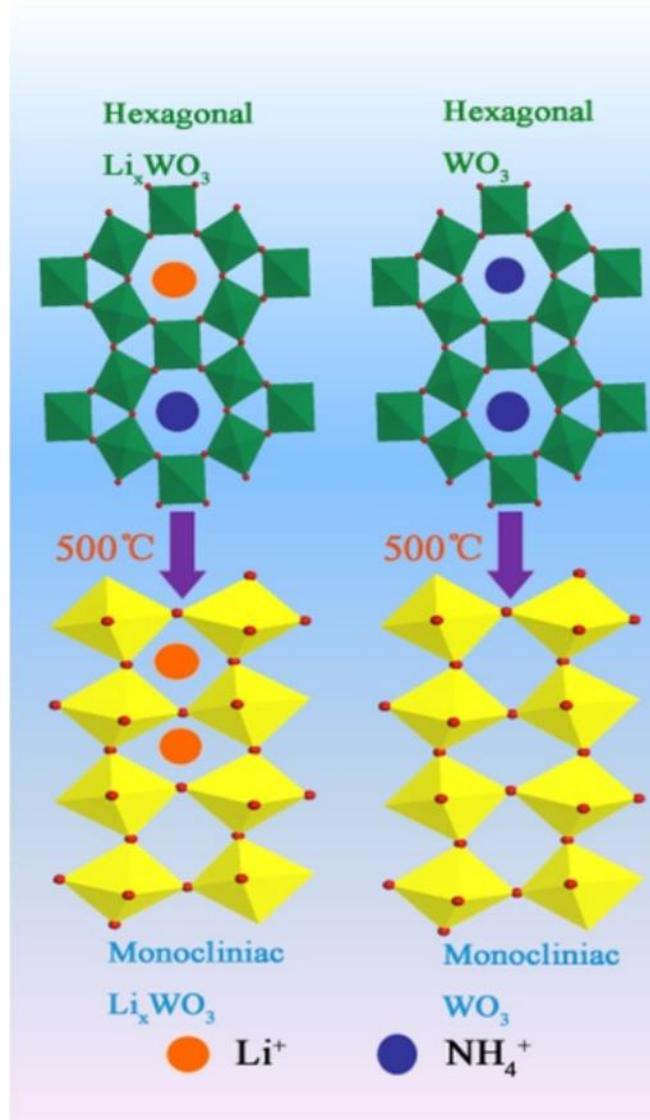


FONTE: PU, L. 2016.

Deste modo, o WO_3 é material interessante para servir de hospedeiro na inserção e extração de cátions alcalinos, o que é crucial na construção de baterias de estado sólido. Isto se deve ao arranjo distorcido das moléculas WO_6 octaédricas, seja na forma triclínica ou hexagonal. Os canais formados pela conformação espacial facilitam o transporte iônico aumentando, conseqüentemente, a constante dielétrica do material ^[54].

Como a produção de vidros pelo método fusão/resfriamento requer altas temperaturas, o trióxido de tungstênio adquire a forma triclínica, mesmo se sua conformação espacial inicial for hexagonal ^[54]. Isto é representado na Figura 1.26.

FIGURA 1.26 – Conformações hexagonais de Li_xWO_3 e WO_3 , que colapsam e gradualmente mudam para fase monoclinica devido a liberação NH_4^+ e NH_3 em altas temperaturas.



FONTE: Adaptado de PU, L. 2016.

2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 - VARREDURA DIFERENCIAL DE CALORIMETRIA

2.1.1 - Definição e Conceitos

Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), DSC, é uma das técnicas de análise térmica mais utilizadas para amostras sólidas. É empregada na caracterização de polímeros, metais, fármacos, compostos orgânicos e inorgânicos e vidros.

Através desta técnica, pode-se medir:

Transições endo e exotérmicas em função da temperatura;

Eventos térmicos como fusão, cristalização, transição vítrea, reações de síntese e de decomposição [24-25; 55].

O equipamento utilizado consiste em um forno ou câmara de temperatura controlável, em que dispõe de duas células: uma para a amostra e outra para referência, ambas devem ter massa conhecida. A referência deve possuir capacidade calorífica definida e ser inerte às mudanças de temperatura na faixa de análise, não podendo realizar nenhum tipo de transição de fase. Tanto a referência quanto a amostra devem ser mantidas na mesma temperatura durante o experimento. Normalmente, a taxa de variação da temperatura com o tempo é mantida constante durante a análise.

O princípio básico do DSC consiste na mudança de fluxo de calor que chega a amostra, enquanto essa passa por uma transformação física, seja cristalização, fusão ou transição vítrea por exemplo, ou química. Desta forma,

uma quantidade de calor, endo ou exo dependendo do processo, é identificada e medida como função da temperatura ou tempo. Se ocorrer alguma reação química na amostra durante o processo de aquecimento, o equipamento também pode detectar a mudança de calor envolvida [55].

Em um experimento típico, o fluxo de calor que entra ou sai da amostra é registrado em função da temperatura ou tempo. Se não houver transformações físicas ou reações químicas, é expresso na forma [55]:

$$\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (2.01)$$

Em que $\frac{dQ}{dt}$ é o fluxo de calor, $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_p$ é a capacidade calorífica a pressão constante e $\frac{dT}{dt} = \zeta$ a taxa de aquecimento. Durante a passagem por uma transição térmica (química ou física) [55]:

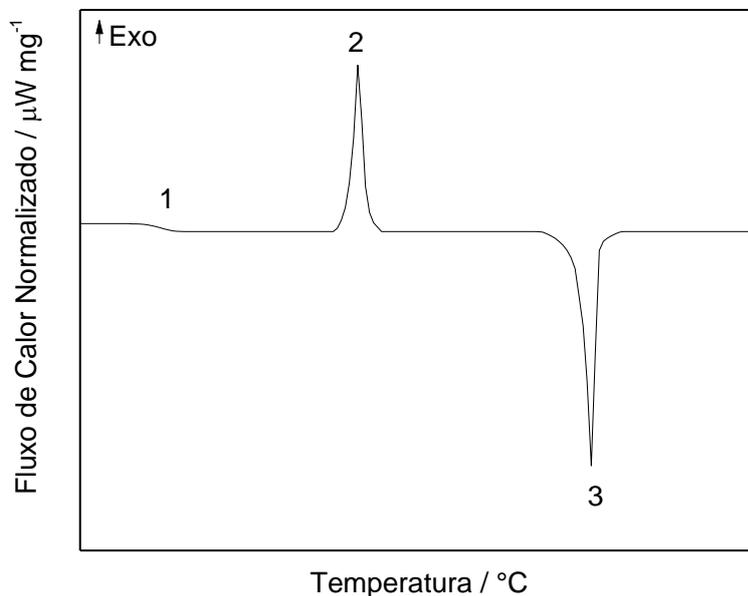
$$\frac{dQ}{dt} = C_p \zeta + \textit{evento térmico} \quad (2.02)$$

Assim, o $\frac{dQ}{dt}$ em um DSC é controlado pela capacidade calorífica, taxa de aquecimento e eventos térmicos.

2.1.2 - Eventos Térmicos nos Vidros

Fusão e cristalização são transições de primeira ordem, as quais são detectadas em um DSC de forma pronunciada como eventos exotérmicos e endotérmicos respectivamente. Entretanto, transição vítrea é uma transição de segunda ordem, visto que aparece de forma mais tênue. Uma curva típica de um vidro é mostrada a seguir.

FIGURA 2.1 – Exemplo de uma curva comum de DSC de um vidro e seus eventos térmicos: (1) Transição Vítreo, (2) Cristalização e (3) Fusão.

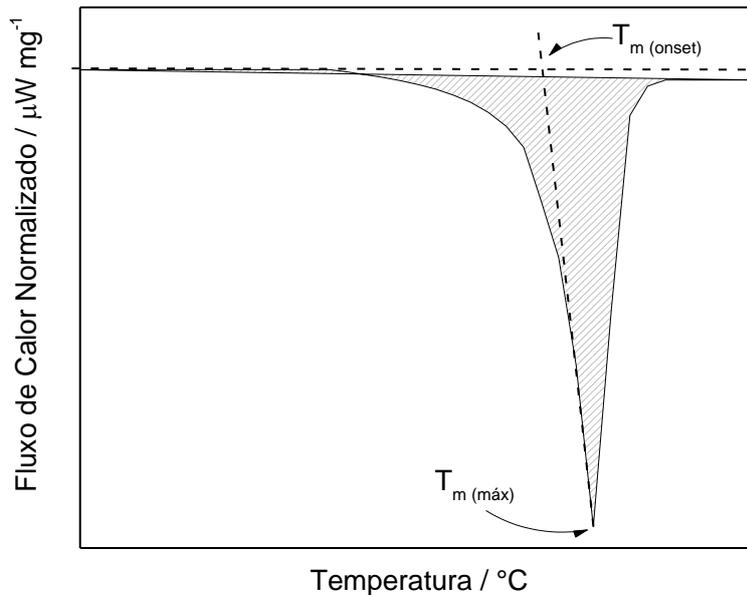


FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

2.1.2.1 - temperatura de fusão

Fusão é um evento endotérmico, já que é necessário calor para que haja quebra das ligações intermoleculares do sólido, tornando-o em um líquido. Na temperatura de fusão, T_m , a amostra manter-se-á isotérmica até o término do processo. Em caso de metais e cristais inorgânicos, picos de DSC são, geralmente, finos, enquanto que nos vidros e polímeros costumam ser alargados.

FIGURA 2.2 – Detalhamento do pico de fusão de uma curva de DSC de um vidro. A interseção do prolongamento da *baseline* com a lateral do pico corresponde a temperatura do início da fusão, $T_{m(onset)}$. Já o valor mínimo corresponde a temperatura de fusão máxima, $T_{m(máx)}$.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

Para se obter o valor do início da fusão, $T_{m(onset)}$, deve-se realizar a extrapolação da *linha de base* e a da lateral do pico, conforme ilustrado na Figura 2.2. A interseção corresponderá ao valor procurado. O valor mínimo do pico corresponde a temperatura máxima de fusão, $T_{m(máx)}$, em que ocorre a total fusão do material.

A entalpia de fusão, ΔH_m , é obtida simplesmente calculando a área do pico de fusão abaixo da linha base [24-25; 55].

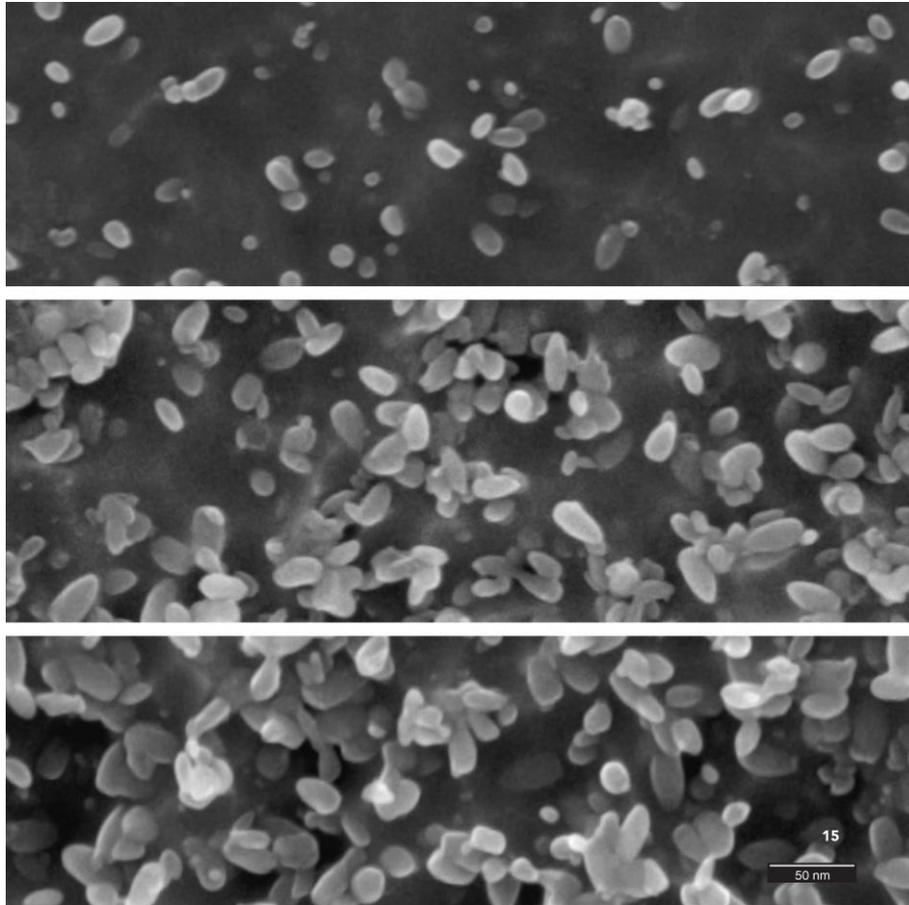
$$\Delta H_m = \text{Área do pico de fusão abaixo da linha base} \quad (2.03)$$

2.1.2.2 - temperatura de cristalização

A cristalização começa pela nucleação, um dos dois principais mecanismos para transição de fase de primeira ordem. A nucleação ocorre através da auto-organização das moléculas em pequenos pontos (núcleos) que levam a formação de uma nova fase termodinâmica no interior do volume da fase antiga. Se ocorrer em uma superfície é chamada de nucleação heterogênea. No entanto, se ocorrer longe de uma superfície, no interior de uma solução por exemplo, é denominada nucleação homogênea.

Após esta etapa, ocorre o crescimento dos cristais, segundo mecanismo de transição de fase. As moléculas continuam a se arranjar em torno dos núcleos, até atingirem um tamanho relativamente grande. Vale ressaltar que o formato dos núcleos irá determinar a forma e características do cristal. A Figura 2.3 ilustra o processo de nucleação e crescimento de cristais ^[56].

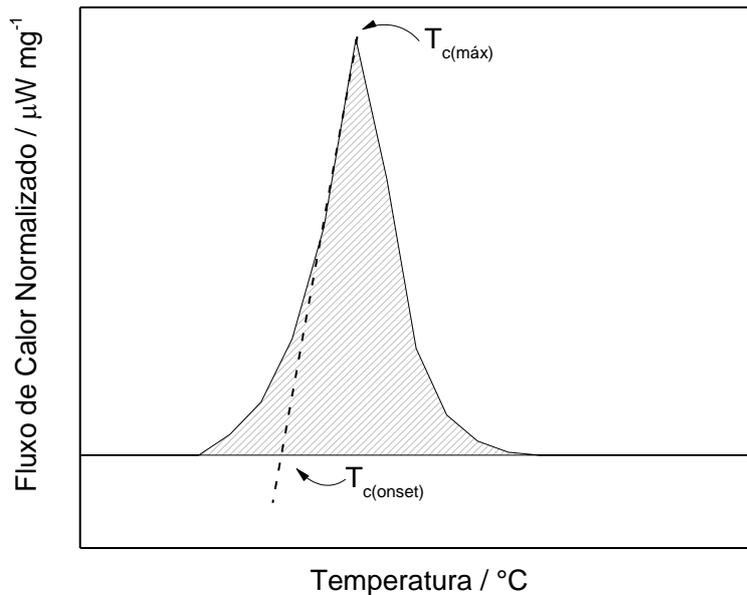
FIGURA 2.3 – Nucleação e crescimento de cristais (de cima para baixo) de fresnoito ($2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$) no interior de um vidro de fresnoito com mesma composição química.



FONTE: ZANOTTO, 2013.

Quando um material semicristalino, com temperatura próxima de T_m , é resfriado, sua taxa de nucleação aumenta conforme a temperatura cai. Enquanto isso, a taxa de crescimento dos cristais também diminui. A combinação destes fatores determina a taxa de cristalização, resultando na taxa máxima em uma temperatura específica, T_c .

FIGURA 2.4 – Detalhamento do pico de cristalização de uma curva de DSC de um vidro. A interseção do prolongamento da *linha de base* com a lateral do pico corresponde a temperatura do início da cristalização, $T_{c(onset)}$. A temperatura de cristalização completa, $T_{c(máx)}$, é obtida através do valor máximo do pico.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

A fim de se obter o valor do início da cristalização, $T_{c(onset)}$, extrapola-se a *linha de base* e a lateral do pico, conforme ilustrado na Figura 2.4. A temperatura de cristalização total, $T_{c(máx)}$, é obtida através do máximo do pico.

A entalpia de cristalização, ΔH_c , é calculada através da área sob o pico de cristalização acima da linha de base [24-25; 55].

$$\Delta H_c = \text{Área do pico de cristalização acima da linha de base} \quad (2.04)$$

Se a entalpia de cristalização completa, $\Delta H_{c\infty}$, da amostra estudada é conhecida, o grau de cristalização α para uma amostra parcialmente cristalizada é dada por:

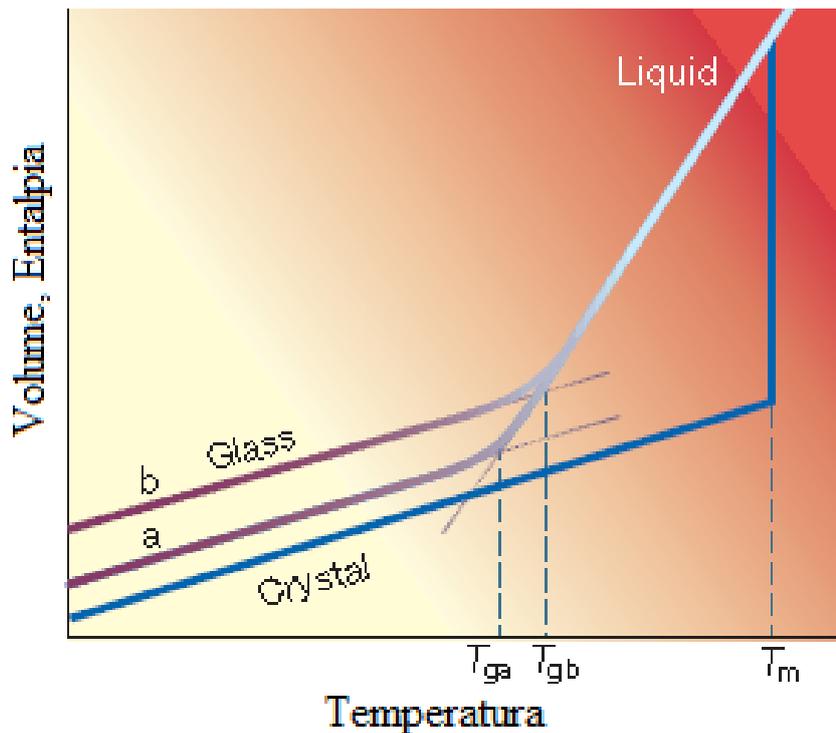
$$\alpha = \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta H_{c\infty}} \right) 100\% \quad (2.05)$$

Para um material vítreo, a cristalização depende da taxa de resfriamento. Um resfriamento rápido resulta num pico de cristalização menor, ou seja, ΔH_c baixo. Em uma taxa maior, as moléculas terão menor tempo de se rearranjarem em estruturas ordenadas. Ou seja, uma rede aleatória será formada [24-25; 55].

2.1.2.3 - transição vítrea

Transição Vítrea é um importante parâmetro de materiais não cristalinos. A T_g é a temperatura crítica que separa o comportamento vítreo do viscoelástico do material. Esta transição é reversível entre os dois estados [24-25; 55]. Este fenômeno também ocorre em proteínas e em polímeros.

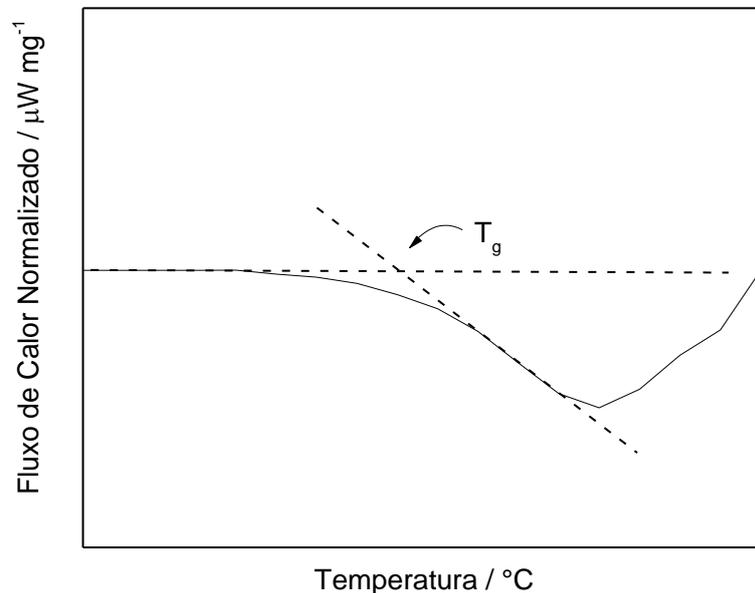
FIGURA 2.5 – Curva de volume, entalpia de um vidro (roxo) e um cristal (azul) de mesma composição em função da temperatura. Uma baixa taxa de resfriamento da fase líquida, a, provoca uma temperatura de transição vítrea a, T_{ga} , enquanto que uma taxa mais rápida, b, gera uma T_{gb} . Se o resfriamento ocorrer de forma muito vagarosa, um cristal é produzido.



FONTE: Adaptado de DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H., 2001.

Como a T_g está relacionada com o movimento atômico e/ou molecular da amostra, o intervalo de tempo de observação não afeta o valor da T_g . Em outras palavras, o que altera o valor da temperatura de transição vítrea é a composição da amostra e a taxa de aquecimento aplicado [24-25; 55].

FIGURA 2.6 – Detalhamento da transição vítrea de uma curva de DSC de um vidro. A interseção entre as duas extrapolações corresponde ao valor da T_g .



FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

2.2 – ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

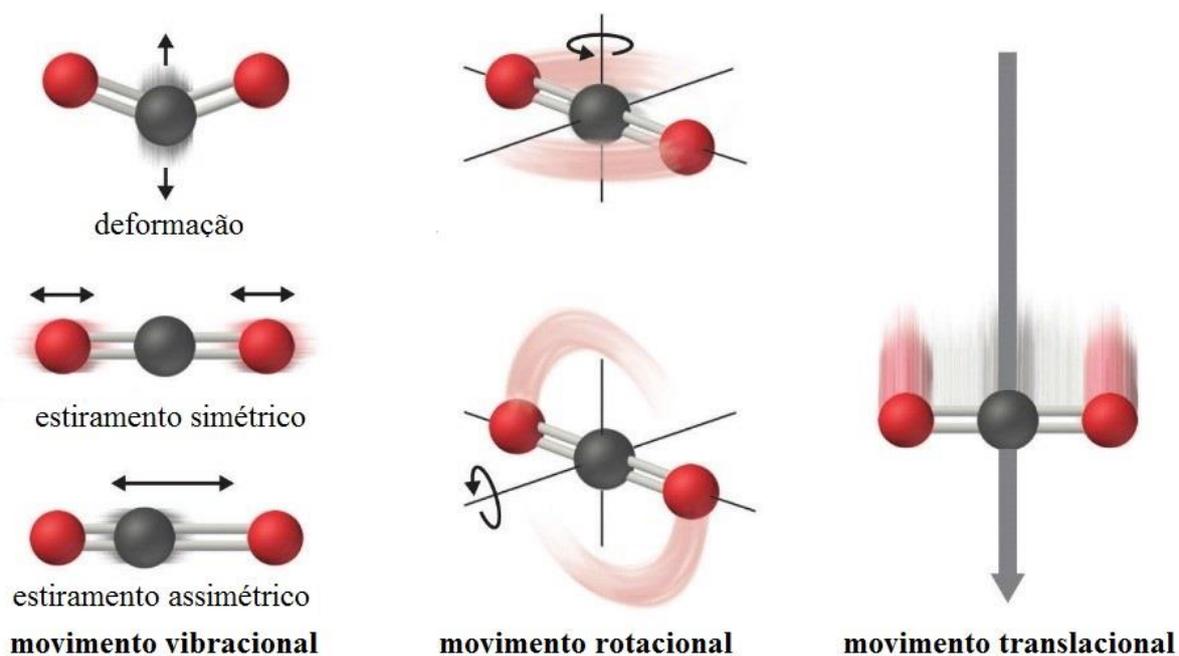
Antes de descrever o embasamento teórico utilizado na Espectroscopia de Espalhamento RAMAN, faz-se necessário discorrer sobre vibração molecular que é base para a técnica de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (ambas as técnicas são consideradas “irmãs”). O objetivo é a compreensão da origem da teoria utilizada em RAMAN, além do possível uso deste conhecimento para aplicação em Infravermelho.

2.2.1 - Vibração Molecular

A *Energia Potencial Total* de uma molécula pode ser dividida em *Energia Translacional, Rotacional, Vibracional e Eletrônica*. Dependendo do intervalo de frequência da radiação absorvida, a resposta da molécula se enquadrará em uma destas energias, possibilitando a obtenção de informações da substância de estudo ^[57]. Por exemplo, a região do micro-ondas fornece dados de rotação molecular, já na faixa correspondente a UV-Vis dá sobre transições eletrônicas. No caso da Espectroscopia Raman, a região correspondente ao infravermelho fornece informação sobre vibrações moleculares ^[57-58].

Como fora dito, todas as moléculas, compostas por dois ou mais átomos ligados, podem interagir com radiação eletromagnética e apresentar vibrações envolvendo as ligações químicas. Tais podem ser de dois tipos: *Estiramento*, aumento da distância média de ligação, ou *Deformação*, alteração dos ângulos de ligação ^[57-58]. A Figura 2.7 ilustra os tipos de movimentos moleculares mais comuns.

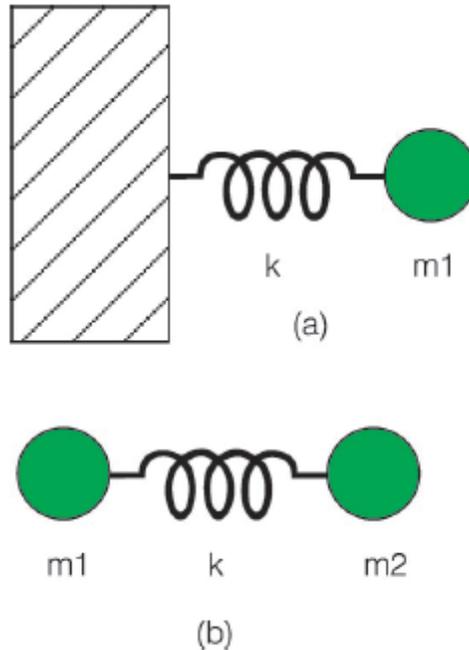
FIGURA 2.7 – Vibração, rotação e translação de uma molécula linear.



FONTE: Adaptado de AVERILL, B. A.; ELDREDGE, P., 2012.

Tal comportamento vibracional pode ser equiparado a um *Oscilador Harmônico Clássico*, composto por uma partícula de massa m ligada a uma superfície de massa $M \gg m$ através de uma mola comum ^[60-64], Figura 2.8.

FIGURA 2.8 – Oscilador Harmônico Simples Clássico. Este sistema consiste em um corpo de massa m_1 , ligado por uma mola com constante k a (a) um corpo com massa $M \gg m_1$ e a (b) outro corpo com m_2 comparável a m_1 .



FONTE: OLIVEIRA, 2001.

A vibração do corpo com massa m_1 consiste no movimento periódico da partícula sobre o eixo da mola, fazendo com que esta sofra uma distensão e altere a distância entre a partícula e a superfície. Dado que a massa desta é muito superior, $M \gg m_1$, apenas há o movimento da partícula ^[57-58; 60]. Da segunda lei de Newton e da lei de Hooke tem-se:

$$F = -k\Delta x = ma \quad (2.06)$$

Em que k é a constante da mola, Δx e a são a variação de posição e a aceleração da partícula respectivamente. O sinal negativo indica que a força de restauração da mola é oposta ao deslocamento sofrido pela partícula. Uma vez iniciado o movimento da partícula neste modelo, a mola passa a aplicar uma força no sentido contrário ao movimento inicial. Ou seja, ao ser comprimida, aplicará

uma força na partícula para esta se afaste da superfície. Se esticada, desferirá para que se aproxime. Este movimento torna-se um ciclo e continua indefinidamente, a menos que forças externas atuem no sistema para alterá-lo ^[57-63].

Porquanto o movimento é periódico, pode-se associar uma função periódica a Δx na forma:

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2.07)$$

Em que x_0 é a posição inicial da partícula, ν é a frequência do movimento, t o instante em que a partícula está sendo observada e ϕ é uma constante. Substituindo a equação (2.07) em (2.06), será obtida a seguinte expressão:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.08)$$

Esta equação fornece a frequência de oscilação ν da partícula m ligada a uma superfície de massa infinita por uma mola de constante k .

Transferindo este modelo de oscilador para um sistema composto de duas partículas de massas m_1 e m_2 , ambas ligadas por uma mola de constante k , pode-se aproximar ao comportamento de uma molécula diatômica, na qual a mola refere-se à ligação química entre os átomos. Não obstante, por se tratarem de partículas de massas diferentes, ambas terão deslocamentos Δx_1 e Δx_2 diferentes. Assim, as leis para cada movimento serão ^[57-63]:

$$m_1 a_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (2.09)$$

$$m_2 a_2 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0$$

Supondo para Δx_1 e Δx_2 expressões periódicas, como em (2.07), e resolvendo o sistema, a frequência é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.10)$$

Sendo μ a massa reduzida da molécula dada por:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad (2.11)$$

Assim, uma molécula diatômica apresenta apenas um único *modo vibracional*, o qual é definido em função das massas dos dois átomos e da constante k . Sendo esta referente ao quão forte é a ligação química entre os átomos e conhecida por *Constante de Força da Ligação Química* e dada em *mdina* \AA^{-1} [57-63].

Em vista disso, sabendo o valor da frequência de oscilação de uma vibração molecular torna-se possível o cálculo da energia referente a esse movimento através da equação de Planck:

$$E = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (2.12)$$

Sendo h a constante de Planck, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, c a velocidade da luz, $299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ e $\bar{\nu}$ o número de onda em m^{-1} .

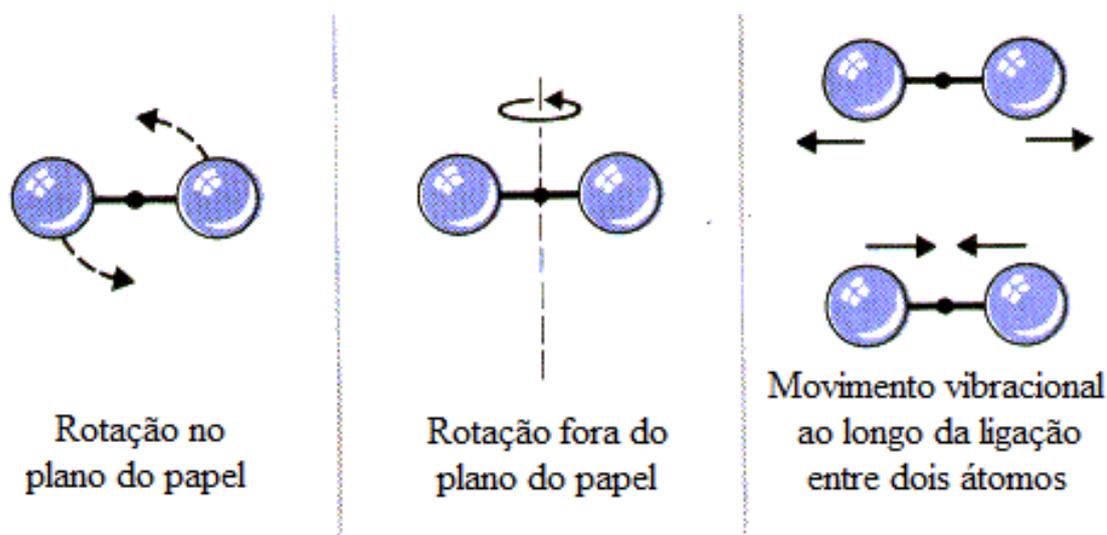
2.2.2 - Graus de Liberdade

Conforme dito na seção 2.2.1, quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria, pode ocorrer uma transição entre estados energéticos. A quantidade de energia absorvida determinará se estas transições serão eletrônicas, vibracionais, rotacionais ou, até mesmo, translacionais. Nas transições eletrônicas, ocorre a promoção de um elétron de um estado menos para um mais energético, através da absorção da radiação, não ocorrendo mudança significativa da posição dos núcleos da molécula. Já nos demais tipos de transições, essa

alteração da posição dos átomos é observada. A partir disso, define-se *Graus de Liberdade* moleculares a quantidade de movimentos que podem ser efetuados pelos átomos que compõem a molécula [57; 63].

Uma molécula diatômica disposta em no espaço tridimensional, coordenadas x, y e z, sob influência de radiação eletromagnética pode sofrer uma transição e os dois átomos podem se movimentar nas três direções do espaço, implicando em $3 \times 2 = 6$ modos distintos de movimentos associados aos três tipos possíveis de transições. Enumerando: *vibracionais*, nas quais os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido a mudanças das distâncias de ligação; *rotacionais*, as quais implicam mudança na posição dos átomos dadas pelas rotações sobre eixos definidos; e *translacionais*, movimentos de translação da molécula como um todo. No caso da molécula linear diatômica, esta possui 3 modos rotacionais, rotação em cada um dos eixos x, y e z; e 2 modos translacionais, movimentos de translação para eixos diferentes do que contém a molécula. Assim sendo, a molécula diatômica terá $3 \times 2 - 5 = 1$ modo vibracional, posto que os outros 5 correspondem a rotações e translações [57; 63].

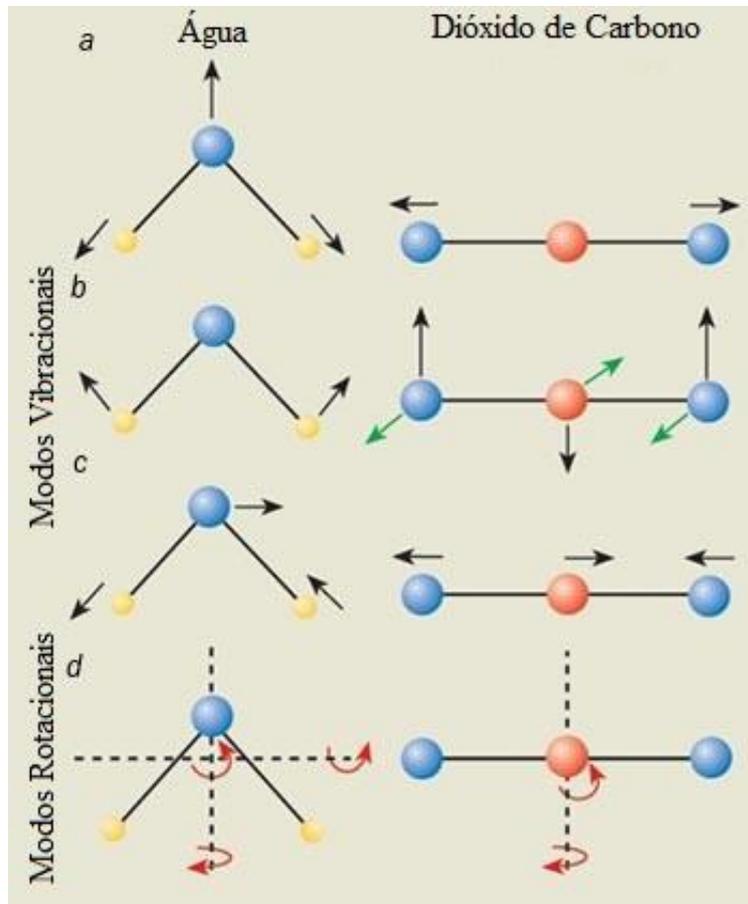
FIGURA 2.9 – Tipos de movimentos que uma molécula diatômica pode efetuar.



FONTE: Adaptado de CHEMISTRY AT ILLINOIS, 2009.

De modo análogo, para uma molécula linear com N átomos, ter-se-ão $3xN - 5$ modos vibracionais. Para uma molécula não linear, haverão $3xN - 6$ modos vibracionais, posto que existirá todos os modos translacionais possíveis [57: 63-64].

FIGURA 2.10 – Tipos de movimentos que uma molécula triatômica não linear pode efetuar.



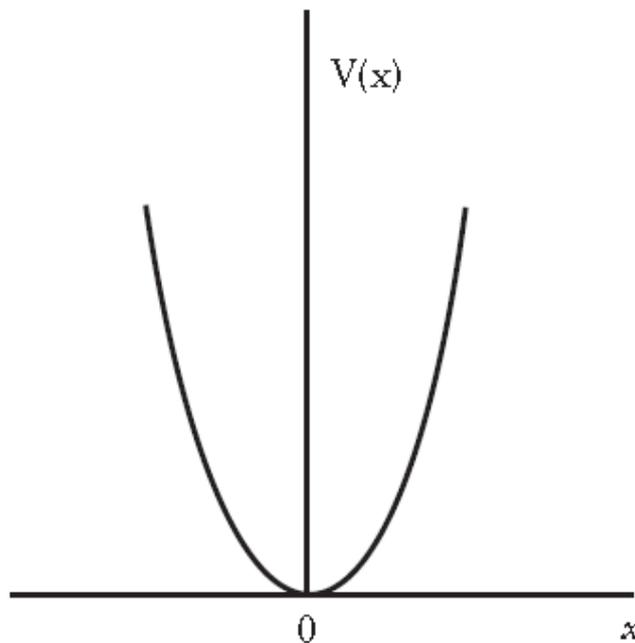
FONTE: Adaptado de PHYSICSWORLD.COM, 2003.

2.2.3 - Oscilador Harmônico Quântico

Como visto, o Oscilador Harmônico Simples Clássico é composto de uma partícula de massa m , que sofre um deslocamento x em relação a sua posição original, ou seja, de quando a mola se encontra relaxada [61-62]. Este sistema é descrito por uma energia potencial:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.13)$$

FIGURA 2.11 – Energia potencial descrita por uma partícula de massa m em um Oscilador Harmônico Simples Clássico em função da posição x .



FONTE: FING, 2017.

Como se pode observar na Figura 2.11, um Oscilador Harmônico é caracterizado por uma energia potencial descrita por uma parábola, cujo centro indica a mola sem sofrer compressão ou distensão. Desta forma, a amplitude do

movimento aumenta com a energia total do oscilador e a frequência do movimento é determinada unicamente pela massa e pela constante de força (ver equação 2.08) ^[61-64].

A energia total de um sistema é descrita como a soma das energias potenciais $V(x)$ e cinéticas $K(x)$ envolvidas:

$$E_t = V(x) + K(x) \quad (2.14)$$

Quando a mola do oscilador está totalmente distendida, ou seja, sobre a parábola, tem-se que o sistema está com velocidade v nula e energia potencial máxima ^[61-64]:

$$E_t = V(x) + K(x) = \frac{1}{2}kx^2 + 0 \quad (2.15)$$

Já no centro, a partícula encontra-se com velocidade máxima e energia potencial nula:

$$E_t = V(x) + K(x) = 0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.16)$$

As propriedades de um Oscilador Harmônico em Mecânica Quântica, também chamado de *Oscilador Harmônico Quântico*, são determinadas pela resolução da equação de Schrödinger com energia potencial parabólica. Quatro características principais podem ser observadas ^[61-64]:

A energia é quantizada, com iguais espaçamentos entre os níveis de energia;

A separação de níveis adjacentes é igual a $\hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Existe um ponto zero de energia com magnitude igual a $\frac{1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}$.

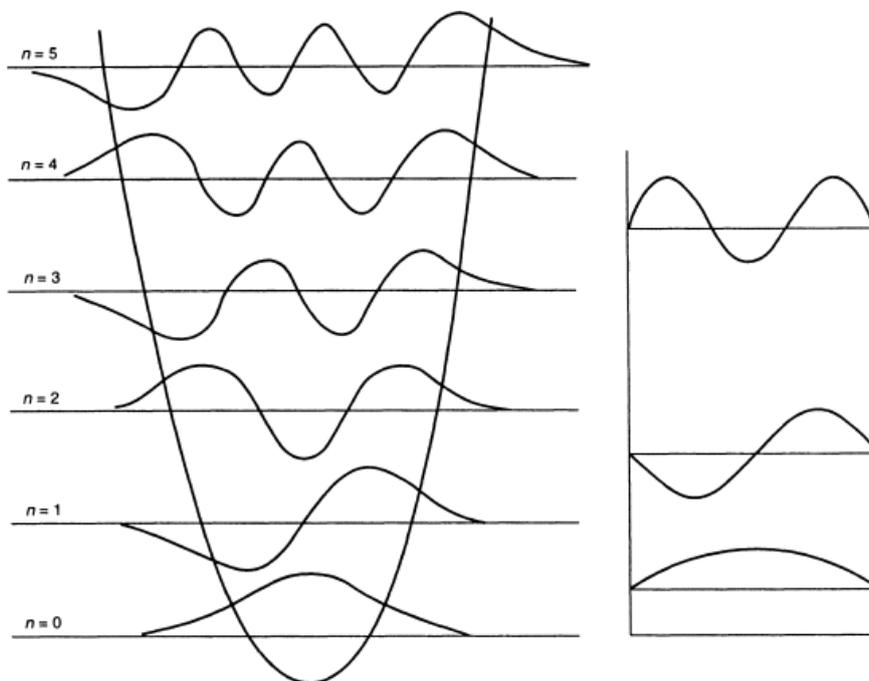
Assim, quanto mais rígida a força restauradora e menor a massa, maior a separação entre os níveis e maior a energia do ponto zero. A existência desta

energia é consistente com o Princípio da Incerteza, posto que um oscilador estacionário possuiria uma localização e momento bem definidos, $x = 0$ e $p = 0$ respectivamente, e isto é proibido;

As funções de onda são polinomiais no deslocamento e multiplicadas por uma função gaussiana ^[61-64].

No nível de menor energia, $n = 0$, o polinômio que ocorre na função de onda é de fator 1. Deste modo, a função de onda do estado fundamental é uma gaussiana em forma de sino, com máximo em $x = 0$. O oscilador possui energia cinética não nula, pois a função de onda é curva, e possui energia potencial também não nula, posto que a função de onda se espalha em regiões de potenciais não nulo ^[57; 61-64]. Isto é melhor ilustrado na Figura 2.12.

FIGURA 2.12 – Diferentes níveis energéticos e suas respectivas funções de onda em um mesmo estado de energia em que se encontra o elétron.



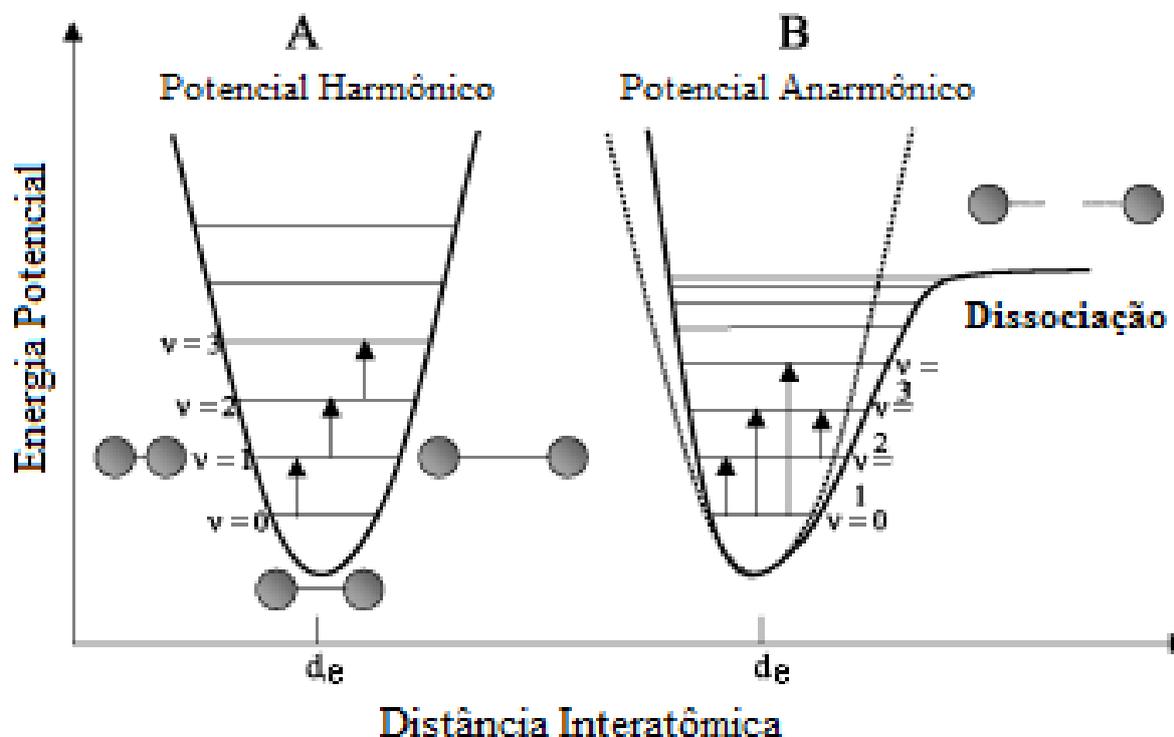
FONTE: LOWE, 2005.

Já o polinômio para a função de onda do primeiro estado excitado, $n = 1$, é igual a x . Multiplicando este fator e a gaussiana, obter-se-á uma função com nodo em $x = 0$. Esta função de onda possui maior energia, devido a sua curvatura mais estreita que a do nível anterior, maior energia cinética, e penetra mais no diagrama de potencial, ou seja a partícula move-se mais depressa e em uma maior distância ^[57].

No caso $n = 2$, possui um pico em $x = 0$ e um acúmulo de probabilidade em regiões de alta energia potencial. É interessante observar que as funções de onda se alternam em funções pares (ou *gerade*) e ímpares (*ungerade*), conforme se aumenta o nível energético ^[57].

Em um caso ideal, a energia absorvida por uma molécula sempre resultará em uma vibração se mantida no mesmo estado de transição. Entretanto, assim como uma mola real, existira uma quantidade de energia que poderá causar a ruptura da ligação. A este tipo de oscilador é chamado Oscilador Anarmônico Quântico ^[57-58] e possui a forma descrita na Figura 2.13.

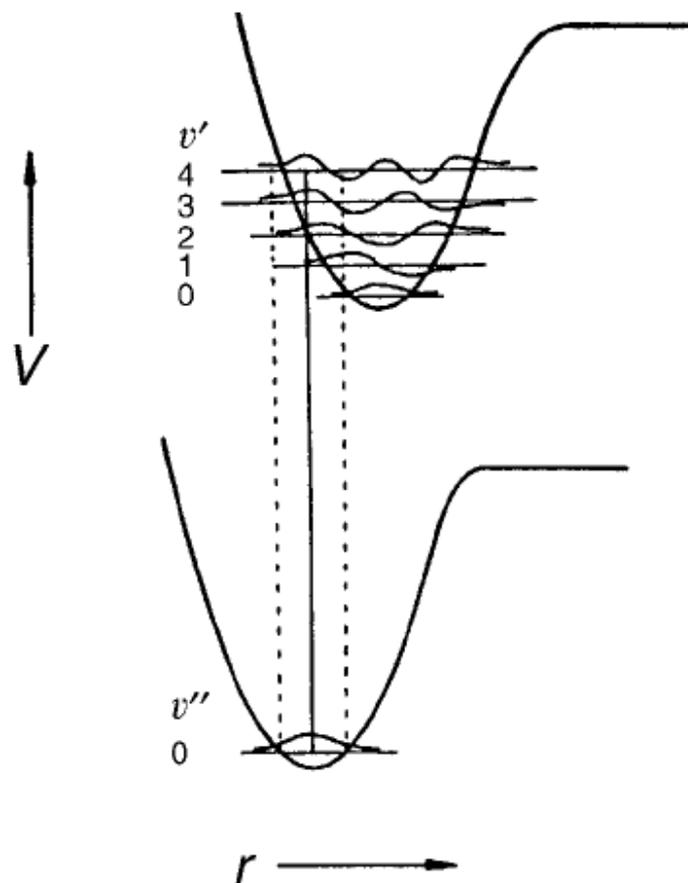
FIGURA 2.13 – Diferença entre (A) Oscilador Harmônico Quântico e (B) Oscilador Anarmônico Quântico. No segundo caso, existe uma transição entre níveis que poderá causar a dissociação da molécula.



FONTE: Adaptado de LARKIN, 2011.

Por fim, vale ressaltar que cada estado de transição possui seus níveis de energia bem definidos e só haverá promoção entre os primeiros se a energia absorvida for igual entre a diferença entre os mesmos ^[57-59; 65]. Isso é conhecido como princípio de Franck-Condon e está mostrado na Figura 2.14.

FIGURA 2.14 – Princípio de Franck-Condon aplicado em um caso em que a absorção no nível 0 promove o elétron para o nível 4 superior, sendo esta transição 4-0 a mais provável neste caso.

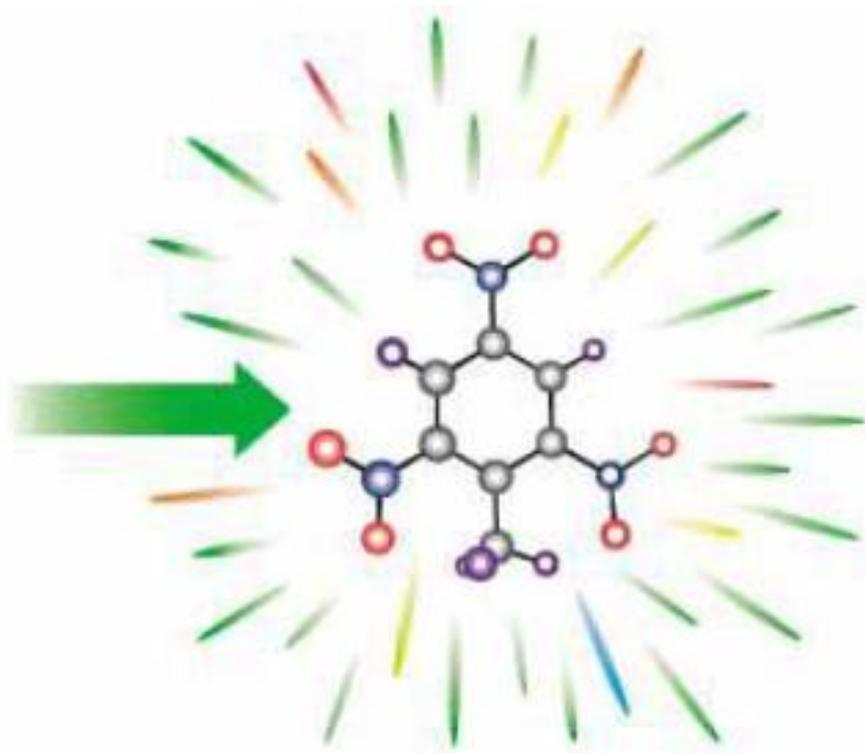


FONTE: HOLLAS, 2004.

2.2.4 – Fundamento Teórico do Espalhamento RAMAN

O efeito Raman é gerado através do espalhamento (ou *scattering*) inelástico de uma radiação monocromática, a qual incide na molécula em estudo, devido a polarizabilidade gerada através da diferença de dipolo na mesma, Figura 2.15. Embora haja mudança de estado vibracional, o fenômeno é fisicamente distinto da absorção radiativa, com regras de seleção diferentes ^[66].

FIGURA 2.15 – Exemplo de Espalhamento Raman em uma molécula orgânica. A radiação incidente atinge a molécula e é espalhada em diversas direções.



FONTE: AYALA, A. P.; 2014.

No efeito Raman, a atividade está ligada à variação de polarizabilidade na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. Ao contrário da Espectroscopia na Região do Infravermelho, em que se considera a variação do momento dipolar com a vibração.

Classicamente, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com a sobreposição de frequências e pode ser escrito na forma ^[58; 60]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.17)$$

Em que \vec{P} é o vetor do momento de dipolo, \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente e α é a polarizabilidade da molécula. Esta variável pode ser desenvolvida em uma série de Maclaurin, em função da coordenada interna q , a única coordenada normal do sistema em estudo ^[58]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q + \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2}\right)q^2 + \dots \quad (2.18)$$

Posto que os termos de ordem maior que 2 geram pequena variação, tem-se apenas:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q \quad (2.19)$$

Lembrando-se que fenômenos radiativos são periódicos, q e E assumem valores:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.20)$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.21)$$

Sendo ν_v e ν_0 a frequência vibracional e da radiação incidente respectivamente. Deste modo, pode-se reescrever a equação (2.17), utilizando (2.20) e (2.21), na forma:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2.22)$$

Da relação trigonométrica $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a - b) + \cos(a + b)]$:

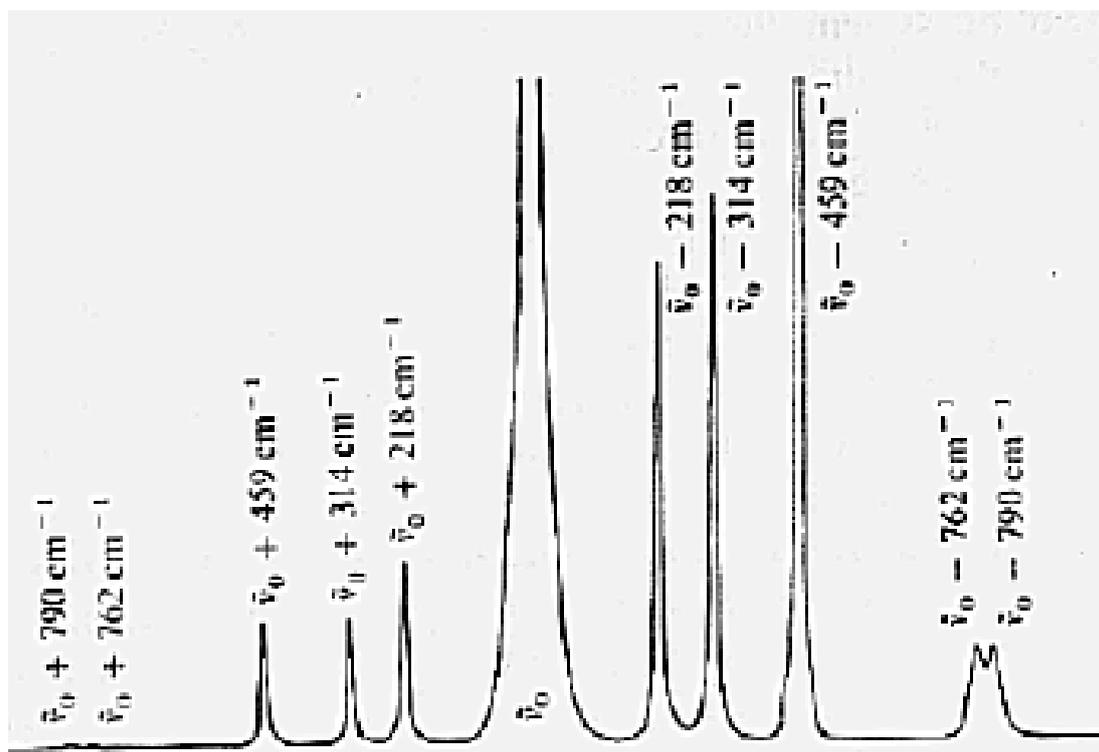
$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \\ &+ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] \} \end{aligned} \quad (2.23)$$

A equação (2.23) fornece duas informações imprescindíveis em cada uma de suas parcelas. A primeira, $\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$, contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento elástico da luz, denominado espalhamento Rayleigh ^[58]. Já a segunda, $\frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] \}$, exhibe as radiações espalhadas com frequências $\nu_0 - \nu_v$ e

$\nu_0 + \nu_v$, chamadas espalhamento Raman Stokes e espalhamento Raman Anti-Stokes respectivamente. Para que haja esta segunda parte da equação, $(d\alpha/dq)$ deve ser diferente de zero, em outras palavras, deve haver variação da polarizabilidade da molécula com a radiação incidente [58].

Tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade Raman, já que ocorre variação da polarizabilidade com a vibração em ambos casos. No espectro espera-se, simetricamente em relação à linha Rayleigh, uma banda do lado de frequências mais baixas, Stokes, e uma do lado de frequências mais altas, anti-Stokes [65; 68], Figura 2.16.

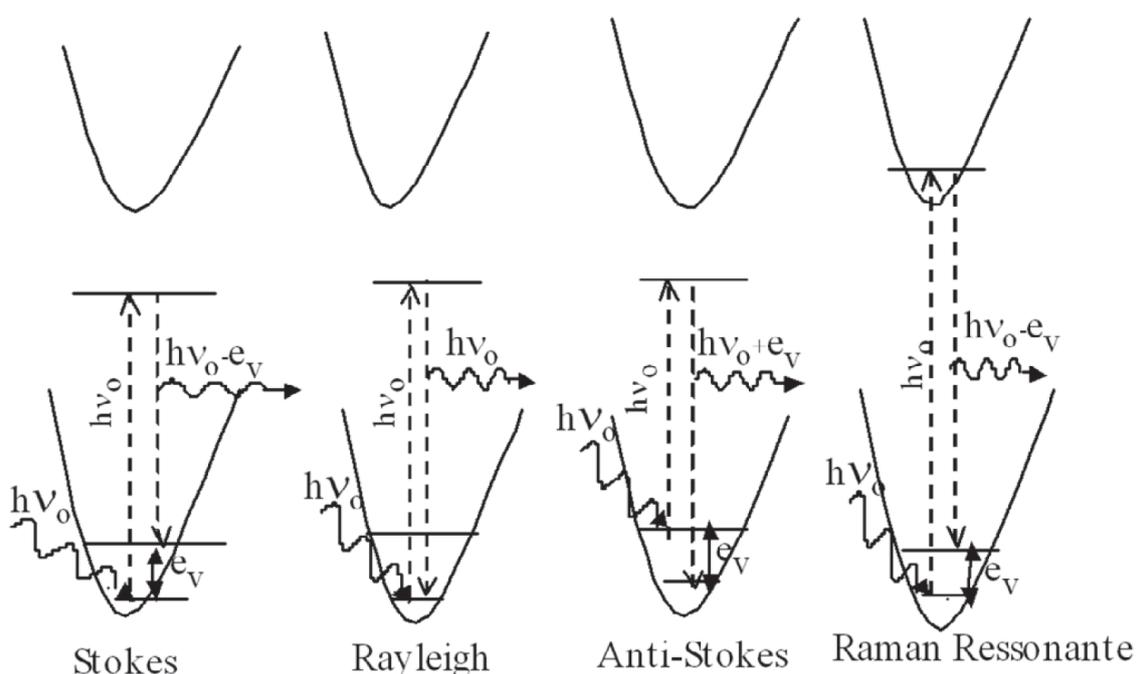
FIGURA 2.16 – Exemplo de Espectro Raman com espalhamento Rayleigh, de intensidade elevada, Stokes, baixas frequências, e Anti-Stokes, altas frequências.



FONTE: AYALA, 2014.

Embora o esperado seja ambos os lados possuírem intensidade semelhante, observa-se que Stokes é mais intenso que anti-Stokes [65-66; 68]. A Figura 2.17 representa os diferentes tipos de espalhamento Raman que ocorrem em uma molécula.

FIGURA 2.17 – Absorção de energia eletromagnética por uma molécula e espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.



FONTE: SALA, 2008.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (também chamado de virtual), o qual não necessariamente é um estado estacionário da molécula. Em seguida, ocorre o decaimento para um estado vibracional excitado, com energia e_ν . O fóton espalhado, $h\nu_0(-e_\nu)$, terá energia menor que o incidente [66].

Já no espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta retorna ao mesmo nível inicial de energia e o fóton é espalhado sem modificação de frequência, ou seja, com espalhamento elástico [66].

Por fim, no espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já presente num estado excitado e, após interação, esta decai para o estado fundamental. A diferença de energia é cedida ao fóton, o qual espalha com energia $h\nu_0(+e_v)$. Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, espera-se que para as bandas anti-Stokes uma menor intensidade do que para as Stokes, e a relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes, I_A/I_S , é dada por [58; 66]:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left(-\frac{e_v}{kT}\right) \quad (2.24)$$

Sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Para frequências baixas, as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências vibracionais muito altas, torna-se difícil observar as bandas anti-Stokes.

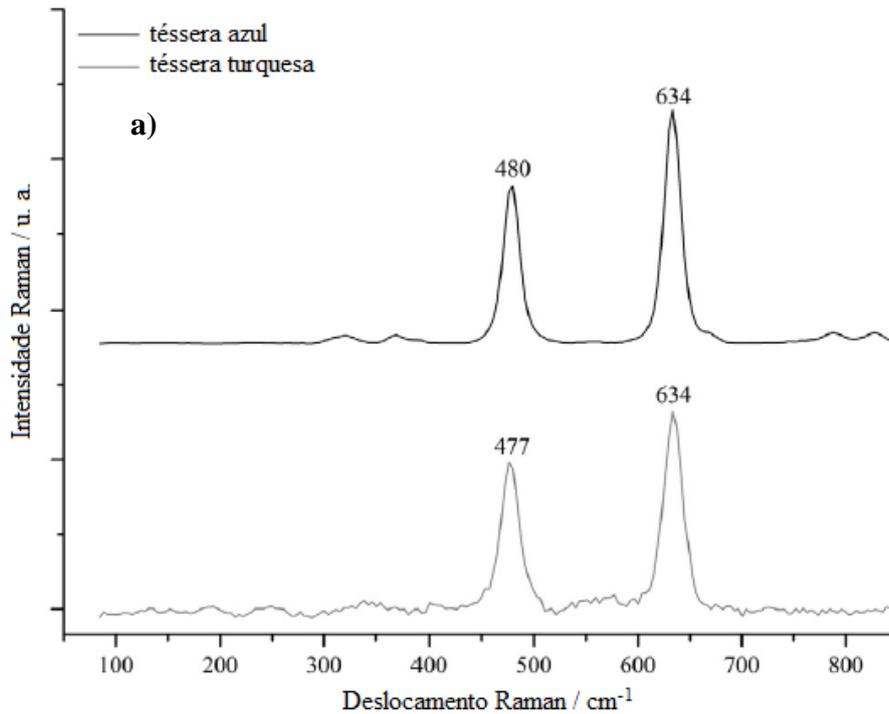
2.2.5 - Espectro Raman

Em amostras vítreas, espectros Raman apresentam picos largos devido a natureza randômica do vidro. Apesar disso, são mais fáceis de identificação do que na Espectroscopia na Região do Infravermelho, cujas bandas são demasiadamente largas para se iniciar uma interpretação.

A Figura 2.18 representa um espectro μ -Raman de fragmentos de vidros tésseras azuis e turquesas encontrados em mosaicos de Delos, escavados em 1873 pela Escola Francesa de Atenas. Os espectros Raman mostram picos em

480 e 634 cm^{-1} para a amostra azul e 477 e 634 cm^{-1} para a turquesa. Esses picos são característicos de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, usado como opacificante nesses materiais [69].

FIGURA 2.18 – Espectro Raman (a) de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identificados em vidro téssera turquesa e azul. Uma fotografia do mosaico que contém essa amostra está presente em (b).



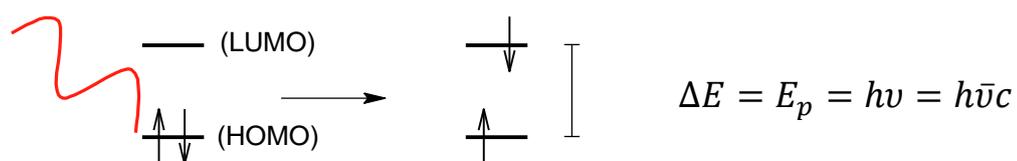
FONTE: Adaptado de LICENZIATI, 2016.

2.3 - ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis

2.3.1 – Transição Eletrônica

Toda molécula composta de dois átomos ou mais podem interagir com a radiação eletromagnética. A absorção da luz dá-se através do fenômeno de ressonância, em que a energia da radiação incidida e a necessária para promover um elétron de um estado de energia mais baixo para outro estado de transição, com energia mais alta, devem ser iguais. A Figura 2.19 exemplifica este fenômeno [57].

FIGURA 2.19 – Fenômeno de absorção de radiação eletromagnética. Se a energia incidida for igual a diferença entre os dois estados energéticos, haverá promoção de um elétron.



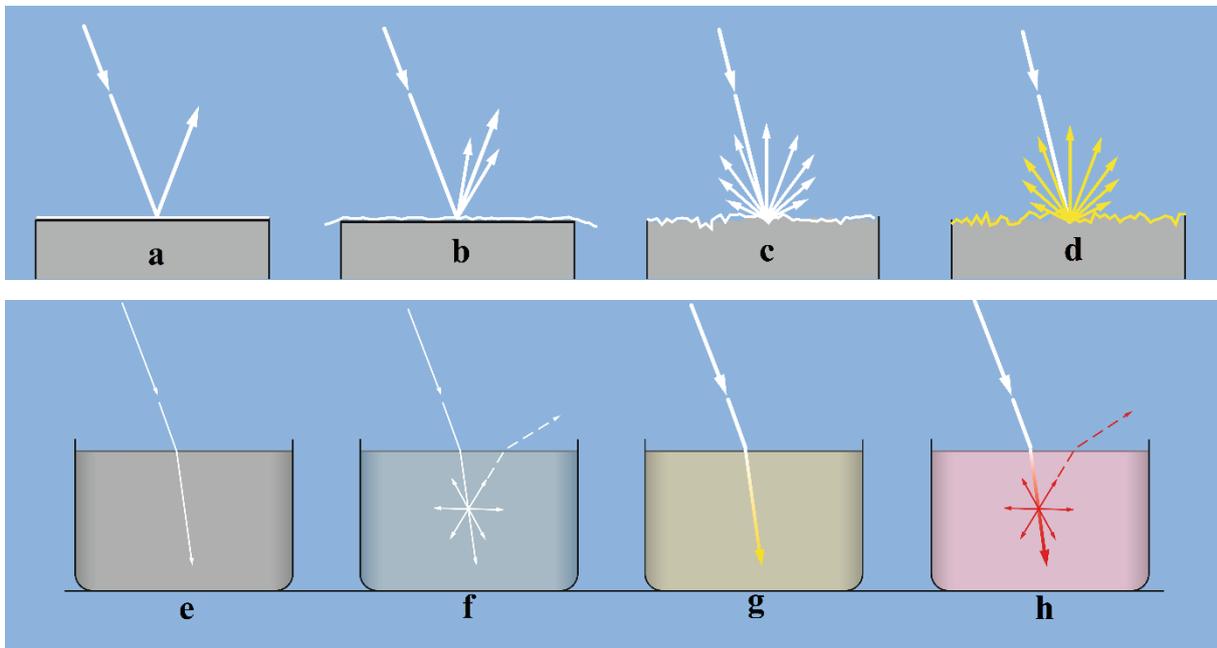
FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

2.3.2 - Classificação dos Processos Ópticos

As interações da luz com sólidos, sejam cristalinos ou não cristalinos, podem ser classificadas em *reflexão*, *absorção*, *refração*, *espalhamento* e *transmissão* ^[70-71].

Os cinco fenômenos estão ilustrados na Figura 2.20. Um feixe incidente de luz branca incide em um material. A reflexão é um fenômeno de superfície que depende do ângulo da radiação incidente, da rugosidade e da composição do material. Se a superfície for lisa, ocorrerá reflexão especular (imagem facilmente formada). Porém, quanto mais rugosa a superfície, mais difusa será a reflexão ^[70-71].

FIGURA 2.20 – Algumas interações da luz branca com a matéria. Interações com superfície: (a) reflexão especular em uma superfície lisa, (b) reflexão brilhante sobre uma superfície levemente rugosa, (c) reflexão difusa em uma superfície branca altamente rugosa (caiada) e sem absorção, (d) reflexão difusa em uma superfície caiada e amarelada com absorção de comprimento de ondas mais curtos. Interações com o meio: (e) refração. No meio mais denso, a luz viaja mais lentamente e com sua direção alterada; (f) espalhamento sem seleção de cor, (g) absorção sem espalhamento (meio claro). Após o azul ter sido absorvido, a radiação remanescente é amarela; (h) absorção de azul e verde com espalhamento adicional da luz (meio turvo, como sangue por exemplo).



FONTE: Adaptado de FLAMMER et al.

A propagação do feixe em um material transparente é descrita pelo índice de refração η , o qual é definido pela relação entre a velocidade da luz no vácuo c e a velocidade da luz no meio material v ^[70]:

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (2.25)$$

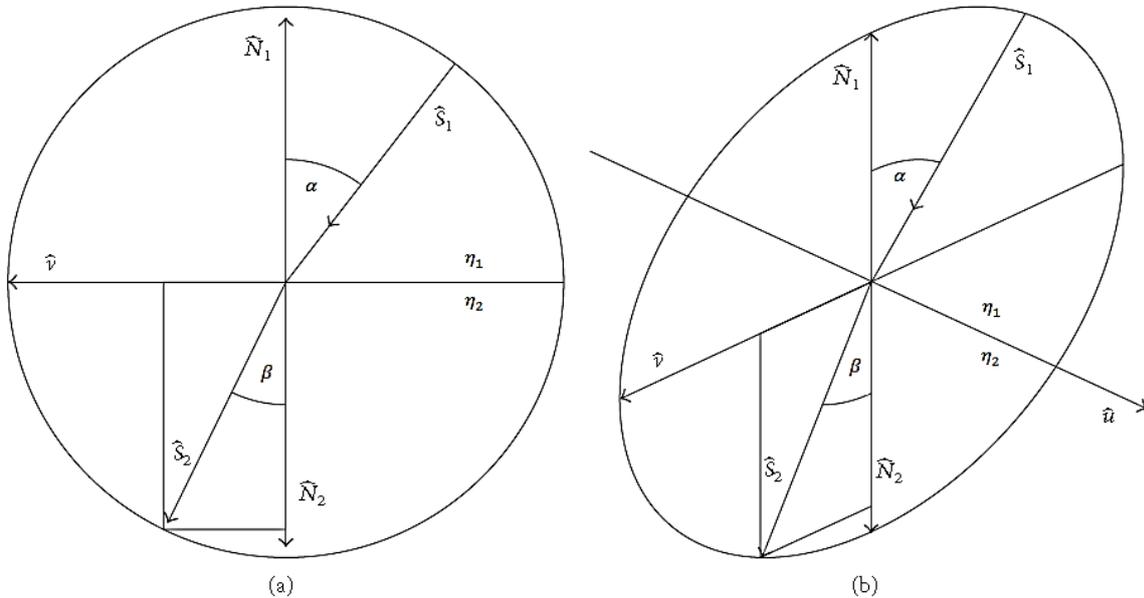
Desta forma, η depende da frequência da onda eletromagnética. Este efeito recebe o nome de *dispersão*. Em materiais incolores, como vidros, a dispersão é pequena no espectro da região do visível ^[70].

O fenômeno da refração faz com que as ondas eletromagnéticas propagem com uma velocidade menor do que no espaço livre. Essa redução da velocidade leva à reflexão de raios de luz em interfaces descritas pela lei de refração de Snell, equação (2.26). A refração, por si só, não afeta a intensidade da onda de luz à medida que se propaga ^[70-72].

$$\eta_1 \operatorname{sen} \alpha = \eta_2 \operatorname{sen} \beta \quad (2.26)$$

Em que η_1 é o índice de refração do espaço livre, α é o ângulo de incidência do feixe de luz em relação à normal, η_2 é o índice de refração do material e β é o ângulo de refração do meio em relação à normal ^[72]. A lei de Snell está ilustrada na Figura 2.21. Deste modo, a refração depende do ângulo da radiação incidente e dos índices de refração dos dois espaços envolvidos.

FIGURA 2.21 – Lei de Snell em (a) um plano e (b) no espaço, sendo η_1 e η_2 os índices de refração de cada meio, \hat{N}_1 e \hat{N}_2 as retas normais em relação à interface e formando um ângulo α com o feixe de luz \hat{S}_1 (no meio 1) e β com \hat{S}_2 (no meio 2).



FONTE: Adaptado de GARCÍA, 2014.

Já a *absorção* ocorre se a frequência da luz estiver em ressonância com as frequências dos átomos no material. Neste caso, o feixe será atenuado à medida que avança. A transmissão do meio está claramente relacionada à absorção, pois apenas a luz não absorvida será transmitida. Essa absorção seletiva é responsável pela coloração de muitos materiais ópticos. Os rubis, por exemplo, são vermelhos porque absorvem luz cuja frequência corresponde a coloração azul e verde, mas não à vermelha ^[70].

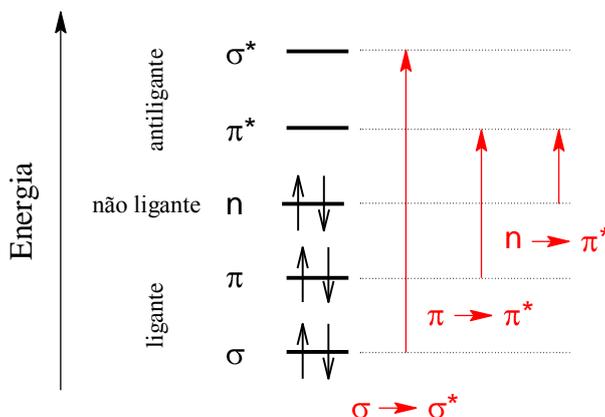
Luminescência é o nome dado ao processo de emissão espontânea de radiação eletromagnética por átomos excitados em um material. A absorção de energia luminosa pode promover átomos para um estado excitado, gerando uma emissão de radiação espontânea em seguida ^[70]. A Figura 2.14 da seção 2.2.3 ilustra o Princípio de Franck-Condon para um elétron do nível 0 do estado

fundamental, o qual é promovido para o nível 4 do estado excitado. Tomando este exemplo, se houver emissão imediata, o elétron retorna ao mesmo nível original, emitindo radiação com energia igual a separação entre os níveis envolvidos. Essa luz é irradiada em todas as direções e tem uma frequência diferente do feixe incidente [57-59; 65; 70].

A luminescência nem sempre tem que acompanhar a absorção. Leva um tempo característico para os átomos excitados emitirem luz de forma espontânea. Isto significa que pode ser possível que a energia de excitação pode ser dissipada na forma de calor antes que ocorra o processo de reemissão radiativa. A eficiência do processo de luminescência está, portanto, intimamente ligada à dinâmica dos mecanismos de perda de excitação dos átomos [70].

Na região do UV-Vis, 380 – 750 nm, as transições eletrônicas possíveis são entre orbitais sigma ligante e sigma antiligante, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, sigma ligante e pi antiligante, $\sigma \rightarrow \pi^*$, pi ligante e pi antiligante, $\pi \rightarrow \pi^*$, orbital não ligante para sigma antiligante, $n \rightarrow \sigma^*$ e orbital não ligante para pi antiligante, $n \rightarrow \pi^*$. A Figura 2.22 exemplifica algumas destas transições, tomando uma molécula discreta cujos orbitais ligantes σ e π e não ligante n estão completamente preenchidos [72-75].

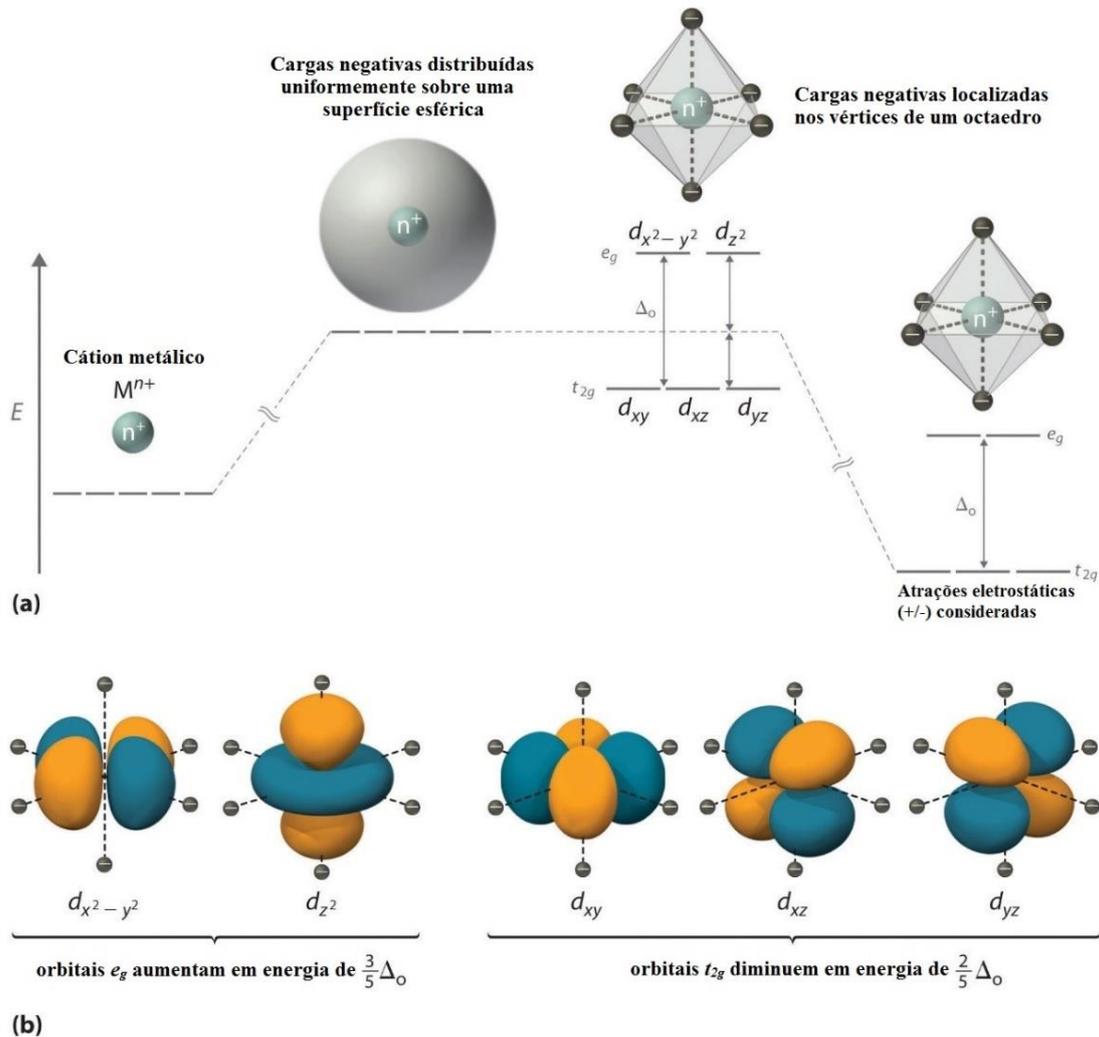
FIGURA 2.22 – Diagrama de energia hipotético de uma molécula discreta com os orbitais ligantes de simetrias σ e π e não ligante n completamente preenchidos e as possíveis transições na região do UV-Vis.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

Todavia, orbitais d preenchidos de átomos de metais de transição se desdobram de acordo com a geometria e a natureza dos ligantes. Em um arranjo octaédrico, como no caso do trióxido de tungstênio, os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} possuirão energia menor que os $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} . Isto se deve ao fato de que os três primeiros são orientados em um ângulo de 45° em relação aos eixos coordenados e os dois últimos apontam diretamente para as seis cargas negativas localizadas nos eixos x , y e z [76]. A Figura 2.23 exhibe esse desdobramento energético em um complexo octaédrico. Consequentemente, elétrons que ocupam um dos três orbitais de menor energia, denominados T_{2g} devido a suas simetrias, podem se excitados a um dos dois orbitais, chamados de E_g , o que confere cor ao composto.

FIGURA 2.23 – Arranjo octaédrico de seis cargas negativas em torno de um íon metálico, gerando (a) o desdobramento energético dos cinco orbitais d em dois conjuntos de orbitais com simetrias T_{2g} e E_g , com energias distintas. Em (b), a simetria dos cinco orbitais.



FONTE: Adaptado de AVERILL, 2012.

Por fim, há ainda o evento de espalhamento ou *scattering* ^[58-60; 66] já percorrido na seção 2.2.4 e mostrado na Figura 2.15.

2.3.3 - Quantificação da Absorção de Luz nos Sólidos

Espectroscopia de absorção molecular é baseada na medida da transmitância T ou da absorbância A de soluções ou sólidos possuindo um caminho óptico b , seja este o comprimento do porta amostra no primeiro caso ou a própria espessura no segundo ^[77].

Comumente, a concentração C de um analito absorvente relacionado com a absorbância a , intrínseca a cada material, é dada pela lei de Beer ^[77]:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (2.27)$$

Em que I_0 e I são as intensidades da radiação antes e depois de passar pela amostra respectivamente.

Entretanto, a lei de Beer descreve o comportamento absorptivo do meio contendo relativamente baixas concentrações de analitos, limitando sua aplicação ^[77]. No caso de sólidos, e por ventura de vidros, é preciso levar em consideração os fenômenos descritos em 2.3.1.

A reflexão em superfícies é descrita pelo coeficiente de reflexão ou reflexividade R , sendo este definido como a relação entre o poder de reflexão pelo poder incidente na superfície. De forma análoga, o coeficiente de transmissão ou transmissividade é a taxa entre o poder de transmissão pelo poder incidente ^[70]. Se não houver absorção ou espalhamento, por conservação de energia tem-se:

$$R + T = 1 \quad (2.28)$$

A absorção de luz por um meio óptico é quantificada pelo coeficiente de absorção ε , cuja definição é dada pela fração da intensidade absorvida em uma unidade de comprimento do meio. Se o feixe estiver propagando na direção z e a

intensidade nesta posição for $I(z)$, então o decréscimo de I em um incremento de dz é dado por:

$$dI = -\varepsilon dz I(z) \quad (2.29)$$

Integrando (2.29) tem-se:

$$I(z) = I_0 e^{-\varepsilon z} \quad (2.30)$$

Obtendo-se, novamente, a lei de Beer ^[77], com I_0 , agora, a intensidade óptica em $z = 0$. Assim sendo, através de (2.27) e (2.30) pode-se calcular a transmissividade do material de comprimento l por:

$$T = (1 - R_1)e^{-\varepsilon l}(1 - R_2) \quad (2.31)$$

Os termos primeiro e terceiro de (2.31) levam em conta a transmissão das superfícies frontal e traseira do analito respectivamente, enquanto que o segundo dá o decréscimo exponencial da intensidade devido à absorção descrita por Beer ^[70; 77]. Se as superfícies tiverem iguais reflexividades, é possível simplificar a equação acima para:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\varepsilon l} \quad (2.32)$$

A absorção e a refração de um meio pode ser descritas por uma quantidade única chamada de índice de refração complexa $\tilde{\eta}$ dada por:

$$\tilde{\eta} = \eta + i\kappa \quad (2.33)$$

Em que η é a parte real de $\tilde{\eta}$ definido em (2.25) e a parte imaginária (ver seção 2.5.2) κ é o coeficiente de extinção, diretamente relacionado com ε :

$$\varepsilon = \frac{4\pi\kappa}{c} = \frac{2\kappa\omega}{\lambda} \quad (2.34)$$

Em que, ω é a frequência angular e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Por último, a reflexividade depende tanto de η quanto de κ :

$$R = \left| \frac{\tilde{\eta} - 1}{\tilde{\eta} + 1} \right|^2 = \frac{(\eta - 1)^2 + \kappa^2}{(\eta + 1)^2 + \kappa^2} \quad (2.35)$$

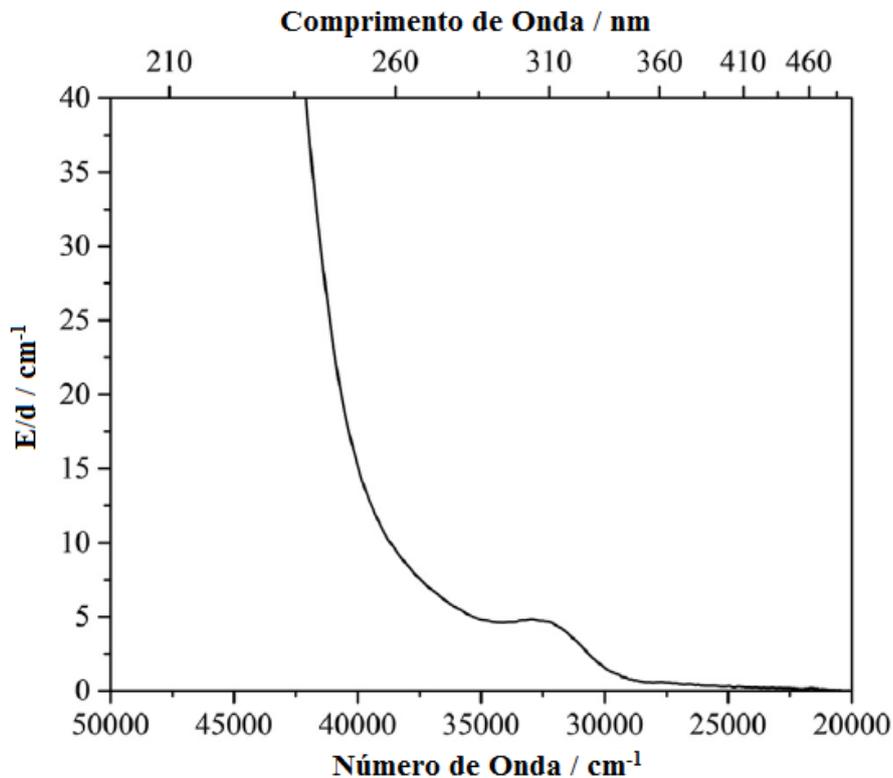
Deste modo, a equação acima fornece o coeficiente de reflexão entre o meio e o vácuo numa incidência normal, $z = 0$ [70].

2.3.4 - Espectro de Absorção no UV-Vis

Espectros de absorção na região do UV-Vis normalmente possuem um pico por transição eletrônica, que podem se sobrepor gerando um sinal assimétrico. Para dielétricos, como vidros, em baixos comprimentos de onda ocorre um rápido aumento da absorção, ou diminuição da transmissão. O início deste fenômeno é denominado borda de absorção fundamental e o seu valor de λ é determinado pelo *band gap* do material [70;73-75; 77].

A Figura 2.24 mostra um espectro de absorção do vidro de composição 9,2 Na₂O – 5,4 K₂O – 12,5 CaO – 8,2 CaF₂ – 3,7 Al₂O₃ – 0,7 ZnO – 59,2 SiO₂ (em *mol %*) dopado com 1,0 KBr – 0,04 Sb₂O₃ – 0,01 SnO₂ – 0,01 Ag₂O – 0,025 CeO₂ (em *mol %*). A borda de absorção ocorre em $\lambda < 275 \text{ nm}$ devido à combinação de absorção de Sb³⁺, Sn²⁺, Ag⁺ e Ce⁴⁺, previamente declarados na literatura. Já a absorção em 310 *nm* é relacionada a transição $4f^1 \rightarrow 5d^1$ do Ce³⁺, o que sensibiliza o vidro na luz ultravioleta [73].

FIGURA 2.24 – Espectro UV-Vis do vidro de composição 9,2 Na₂O – 5,4 K₂O – 12,5 CaO – 8,2 CaF₂ – 3,7 Al₂O₃ – 0,7 ZnO – 59,2 SiO₂ (em *mol %*) dopado com 1,0 KBr – 0,04 Sb₂O₃ – 0,01 SnO₂ – 0,01 Ag₂O – 0,025 CeO₂ (em *mol %*).



FONTE: Adaptado de STOICA, 2016.

2.4 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

2.4.1 - Definição e Conceitos

Elétrons são partículas carregadas que possuem dois momentos de spin permitidos: $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. De modo semelhante, alguns núcleos também possuem os mesmos estados de spin, visto que são compostos por partículas carregadas

(prótons). Devido a esta propriedade, é possível estudar seu comportamento, quando submetidos em um campo magnético [79].

Sabe-se da Física Clássica que partículas eletricamente carregadas em movimento geram um campo magnético perpendicular ao movimento das cargas, como mostra a Figura abaixo [80]:

FIGURA 2.25 – Regra de Fleming, conhecida como regra da mão esquerda, para magnetismo.

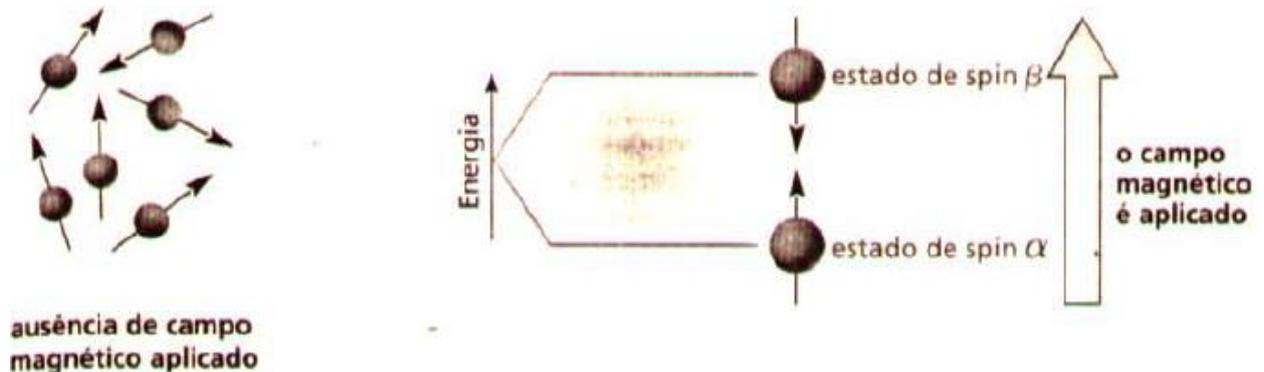


FONTE: Adaptado de WILLIANS, 2011.

Na ausência de um campo magnético externo, os spins nucleares possuem orientação aleatória. Entretanto, na presença de um campo externo aplicado, os núcleos alinham-se a favor ou contra o campo. Prótons que se alinham a favor do campo possuem estado de spin α de menor energia, enquanto que os que estão contra o campo têm estado de spin β de maior energia, Figura

2.26. A diferença nas populações é muito pequena, sem que há mais no estado α que β , porém é suficiente para determinação espectroscópica [81-82].

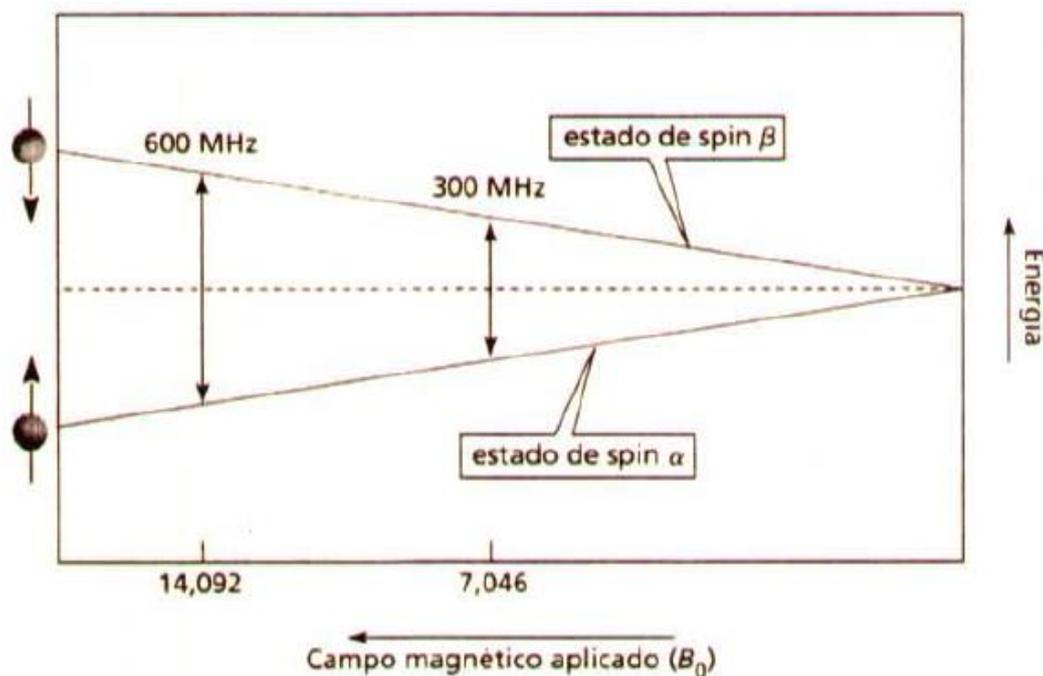
FIGURA 2.26 – Prótons com orientação aleatória na ausência de campo magnético externo e a separação entre estados α e β em meio a um campo.



FONTE: UNESP, 2011.

A Figura 2.27 representa a diferença de energia ΔE entre os estados de spin α e β , a qual depende da magnitude do campo magnético aplicado B_0 . Quanto maior a intensidade de B_0 , maior o valor de ΔE e maior a separação entre os estados [81-82].

FIGURA 2.27 – Dependência da diferença de energia ΔE entre os estados α e β pelo campo magnético aplicado B_0 .



FONTE: UNESP, 2011.

Quando a amostra é submetida a um pulso de radiação, cuja energia corresponde ao valor de ΔE , o núcleo no estado de spin α é promovido para o estado de spin β . Esta transição é denominada *excitação do spin*. Visto que o valor de ΔE é muito pequeno, apenas uma pequena quantidade de energia é necessária para o excitamento do spin. Deste modo, a radiação requerida está na região de radiofrequência do espectro eletromagnético, denominada *radiação rf*^[81-82].

2.4.2 - Espectroscopia de NMR

No momento de relaxamento dos núcleos, estes emitem sinais eletromagnéticos com frequência dependente de ΔE . Em outras palavras, os núcleos entram em ressonância com a radiação *rf* aplicada. O espectrômetro de

Ressonância Magnética Nuclear, NMR, detecta estes sinais e os apresenta como um registro da intensidade em função da frequência [81-82].

O valor de ΔE pode ser calculado por:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.36)$$

Em que γ é a razão giromagnética, ou razão magnetogírica, a qual depende do momento magnético do núcleo em estudo. Para o próton, $\gamma_p = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Rearranjando a equação acima, tem-se:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.37)$$

A frequência operacional de um espectrômetro em particular depende da força do magneto construído. Quanto maior a frequência operacional de um instrumento, ou maior a força do magneto, melhor a resolução [81-82] (ver Figuras 2.26 e 2.27).

Cada tipo de núcleo possui seu distinto valor de γ . Assim, diferentes energias são requeridas para induzir diferentes tipos de núcleo a entrar em ressonância.

2.4.3 - Blindagem

Como visto na seção 2.4.2, uma amostra, quando submetida a um campo magnético e irradiada com onda eletromagnética na região de radiofrequência apropriada, terá seus prótons em diferentes níveis de energia, cujo separação tem valor igual a ΔE . Todavia, se todos os prótons estivessem em um mesmo ambiente químico, forneceriam sinais na mesma frequência em resposta

ao campo magnético aplicado. Em outras palavras, o espectro de NMR possuiria um único sinal ^[81-82].

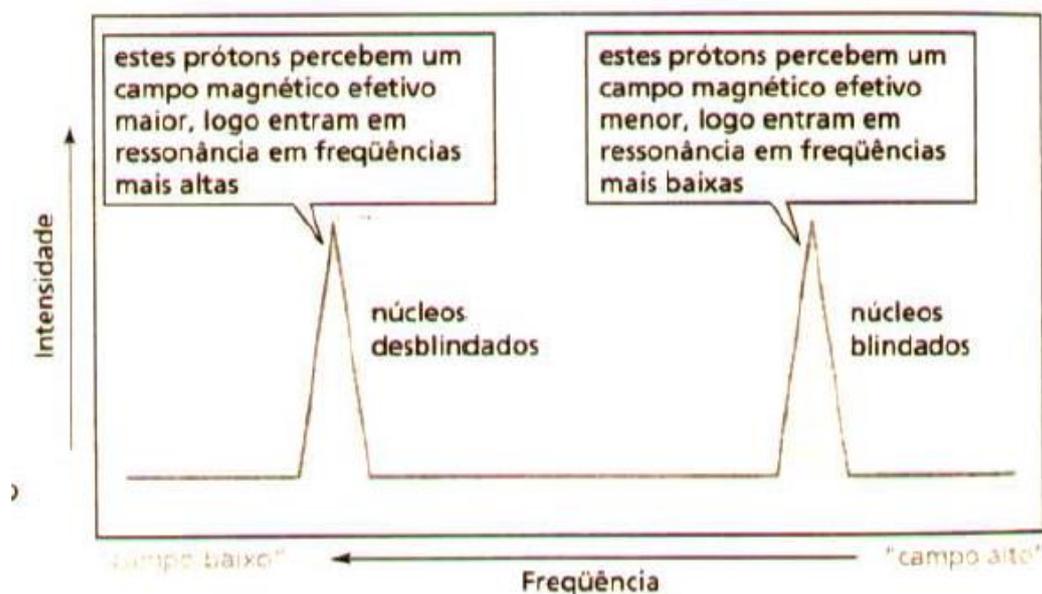
De acordo com o modelo atômico atual, um núcleo está envolvido por uma nuvem de elétrons que interferem parcialmente no campo magnético aplicado. Deste modo, o campo magnético efetivo, $B_{efetivo}$, é dado por:

$$B_{efetivo} = B_{aplicado} - B_{local} \quad (2.38)$$

Em suma, quanto maior a densidade eletrônica do ambiente no qual o próton está localizado, maior o valor de B_{local} e mais blindado do campo magnético aplicado, $B_{aplicado}$. Assim, prótons em ambientes de maior densidade eletrônica sentem um campo magnético efetivo, $B_{efetivo}$, maior e, por sua vez, necessitam de uma frequência maior para entrarem em ressonância, ou seja, maior ΔE ^[81-82].

Em um espectro de NMR, prótons em ambientes de alta densidade eletrônica são mais blindados e aparecem em frequências mais baixas. Já prótons em baixa densidade eletrônica são menos blindados e aparecem em frequências maiores. A estes tipos de sinais denominam-se campo alto, para núcleos mais blindados, e campo baixo, núcleos menos blindados ^[81-82].

FIGURA 2.28 – Picos representativos de prótons em campo alto, núcleos mais blindados eletronicamente, e em campo baixo, menos blindados.



FONTE: UNESP, 2011.

2.4.4 - Deslocamento Químico

Ao se realizar um experimento de NMR, usa-se uma substância de referência. No caso do ^{31}P NMR utiliza-se H_3PO_4 85 % por exemplo. As posições dos sinais obtidos de uma determinada amostra serão determinadas a partir da distância do composto de referência e são denominadas deslocamento químico δ [81-82].

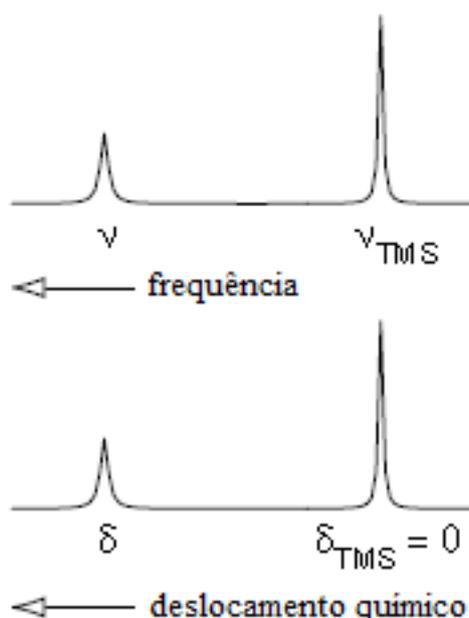
Para realizar a transformação de frequência para δ , utiliza-se a seguinte expressão:

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (2.39)$$

Em que ν e ν_{ref} são as frequências da amostra e do composto de referência respectivamente. Como δ é muito pequeno e adimensional, realiza-se a multiplicação por 10^6 , obtendo-se valores em parte por milhão, *ppm*.

Vale ressaltar que o valor de δ_{ref} é nulo, enquanto que ν_{ref} possui valor diferente de zero ^[81-82].

FIGURA 2.29 – Picos de deslocamento químico e frequência de mesmas substância e referência.



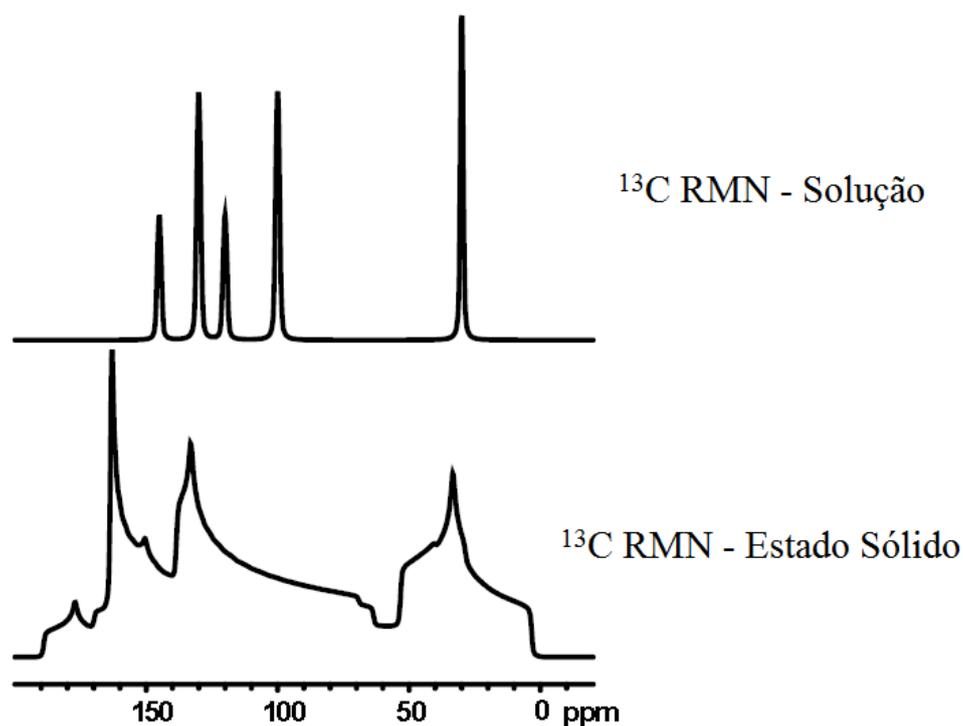
FONTE: Adaptado de KEELER, 2002.

2.4.5 - MAS-NMR

Amostras líquidas diferem de amostras sólidas quanto ao espectro obtido. As primeiras consistem em uma série de picos finos, devido a interações anisotrópicas geradas pelo movimento aleatório das moléculas. Já no segundo

caso, observam-se picos muito largos, dado o puro efeito anisotrópico, ou seja, interações dependentes de orientação do sólido, observados [83-84].

FIGURA 2.30 – Diferença entre espectros de ^{13}C RMN de uma mesma amostra em solução e no estado sólido.



FONTE: Adaptado de UWINDSOR SOLID STATE NMR, 2017.

Espectros de RMN de alta resolução de amostras sólidas podem fornecer o mesmo tipo de informação que os espectros de soluções. Porém, faz-se necessário o uso de técnicas e equipamentos especiais como rotação por ângulo mágico, polarização cruzada, experimentos 2D especiais etc. O foco será dado para a rotação por ângulo mágico, do acrônimo *Magic Angle Spinning*, MAS [83-85].

No início, experimentos de RMN eram focados apenas nos núcleos de ^1H e ^{19}F , por motivos de sensibilidade. Contudo, anisotropias nos campos locais dos prótons alargavam os espectros, deixando picos não resolvidos [83-85].

Considere um par de prótons, separados por uma distância r , em um cristal rígido e imerso em um campo magnético B_0 . Cada dipolo magnético nuclear produz um campo magnético em sua vizinhança. Desta forma, dependendo do seu valor de spin, $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, cada próton aumenta ou diminui levemente o campo magnético sentido em sua vizinhança e o pico de RMN divide-se em um dubleto, Figura 2.31. Essa separação é dada por:

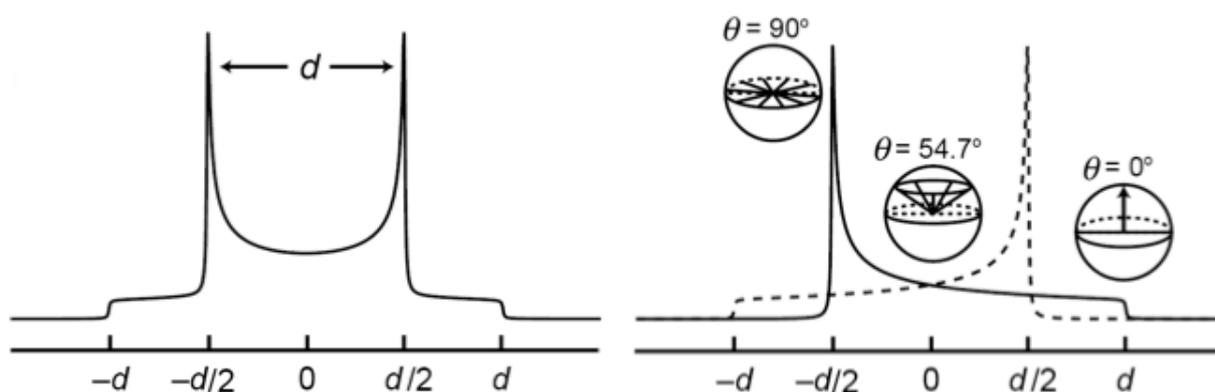
$$\Delta E = -\frac{3}{2} \frac{d_{12}}{h} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (2.40)$$

Em que d_{12} é a constante de acoplamento dipolar, dada por:

$$d_{12} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{r_{12}^3} \quad (2.41)$$

Sendo μ_0 a permeabilidade magnética do meio, γ a razão giromagnética de cada próton, r a distância entre os prótons e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ a constante reduzida de Planck [83-87].

FIGURA 2.31 – Dupleto com separação d entre seus máximos, gerado pelo acoplamento dipolo-dipolo de dois prótons próximos. A forma observada é devido ao fato de haverem duas possíveis orientações com o campo magnético externo: paralelo e antiparalelo. Quando $\theta = 54,7^\circ$, a separação entre os picos é máxima.



FONTE: UNIVESITÄT HAMBURG, 2013.

O fator $(1 - 3 \cos^2 \theta)$, conhecido como polinômio de segunda ordem de Legendre, vem do Hamiltoniano de interação dipolar:

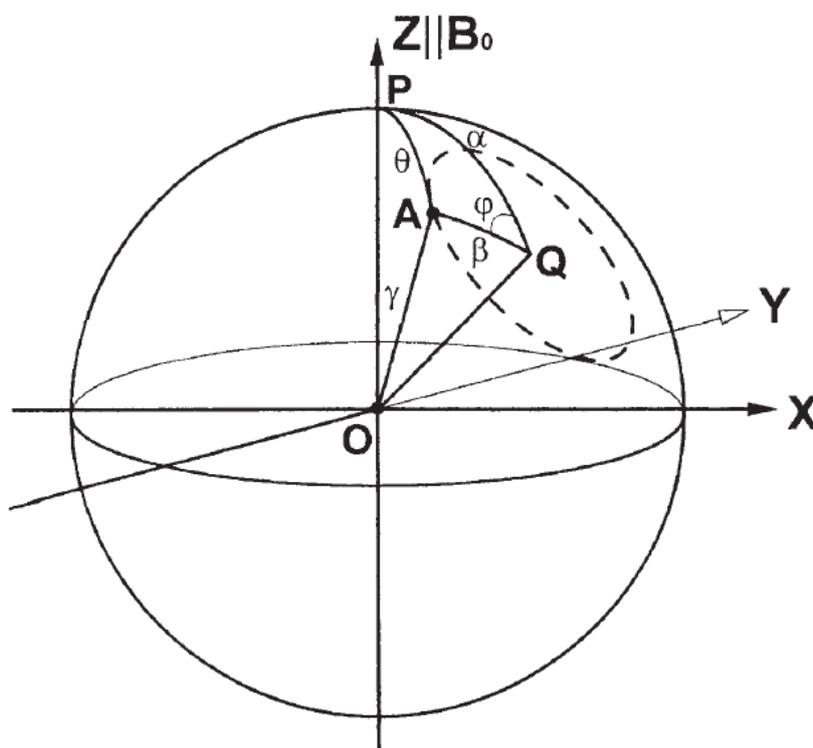
$$H = -\frac{1}{2} d [I^{(1)} I^{(2)} - 3 I_z^{(1)} I_z^{(2)}] (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (2.42)$$

Em que os índices (1) e (2) referem-se aos dois prótons que interagem entre si. A reorientação isotrópica das moléculas nos líquidos reduz o efeito espectral da interação dipolar, posto que a integral sobre a esfera é anulada ^[86].

$$\int (1 - 3 \cos^2 \theta) d\Omega \quad (2.43)$$

Com $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ sendo o elemento do ângulo esférico.

FIGURA 2.32 – Representação do ângulo esférico em 3 dimensões.



FONTE: HENNEL, 2005.

Deste modo, para se obter um valor máximo de ΔE :

$$1 - 3 \cos^2 \theta = 0 \quad (2.44)$$

$$\theta = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} = 54^\circ 44' 8,4'' \quad (2.45)$$

O valor $54^\circ 44' 8,4''$ é chamado de ângulo mágico.

Contudo, apenas a orientação cristalina no ângulo mágico não é suficiente, posto que os picos permanecem alargados no espectro ^[87].

Tomando uma amostra em rotação sobre um eixo, este com inclinação α em um campo magnético B_0 . Denota-se o ângulo de rotação por φ . Como resposta da rotação, o ângulo θ varia periodicamente. A relação entre $\cos \theta$

e φ pode ser obtida pelo triângulo esférico, Figura 2.32, formado pela direção de B_0 . Aplicando-se o teorema do cosseno para trigonometria esférica ^[87]:

$$\cos \theta = \cos \beta \cos \alpha + \sin \alpha \sin \varphi \quad (2.46)$$

Introduzindo na expressão $1 - 3 \cos^2 \theta = 0$, tem-se:

$$\begin{aligned} 3 \cos^2 \theta - 1 &= \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1)(3 \cos^2 \beta - 1) + \frac{3}{2} (\sin^2 \alpha \sin^2 \beta \cos 2\varphi) \\ &= \frac{3}{2} \sin 2\alpha \sin 2\beta \cos \varphi \end{aligned} \quad (2.47)$$

Sendo α e β constantes e apenas φ dependente do tempo. O valor médio das funções de φ é $\cos 2\varphi = 0$ e $\cos \varphi = 0$, então:

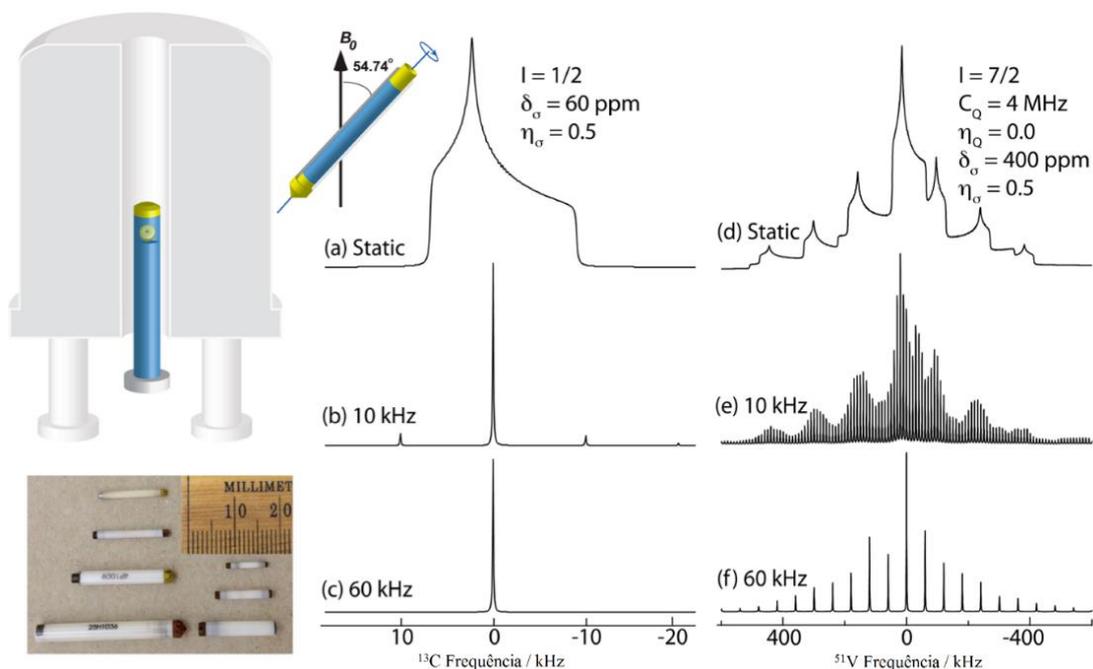
$$3 \cos^2 \theta - 1 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1)(3 \cos^2 \beta - 1) \quad (2.48)$$

Se o ângulo α entre os eixos de rotação e a direção de B_0 for mágico, então $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$, independentemente do valor de β , que pode diferir para pares de prótons distintos. Todas as interações dipolares entre prótons na amostra são reduzidas a zero, permitindo maior observação sobre interações mais sutis. O mesmo se aplica em interações dipolares de diferentes tipos de núcleos e em pares compostos por spins diferentes ^[87].

O deslocamento químico de um cristal simples não rotacionado depende da orientação deste com o campo magnético externo. A rotação da amostra remove os efeitos de interação dipolar da amostra e nivela a anisotropia do desvio químico com o valor isotrópico. A dependência angular do desvio químico é descrita por um tensor, elemento que pode ser calculado por medidas em diferentes orientações. Se o cristal for rotacionado no ângulo mágico, o desvio químico observado não dependerá mais da orientação, como no caso de um líquido, e seu valor será igual ao traço do tensor. A anisotropia do deslocamento químico é removida e até uma amostra policristalina, rotacionada no ângulo

mágico gerará um espectro com picos finos, correspondendo aos sítios cristalinos do núcleo observado [84-87].

FIGURA 2.33 – Diferenças entre os espectros de RMN de duas amostras no ângulo mágico (a) e (d) estáticas, (b) e (e) com rotação a 30 kHz, (c) e (f) com rotação a 60 kHz.



FONTE: Adaptado de POLENOVA, 2015.

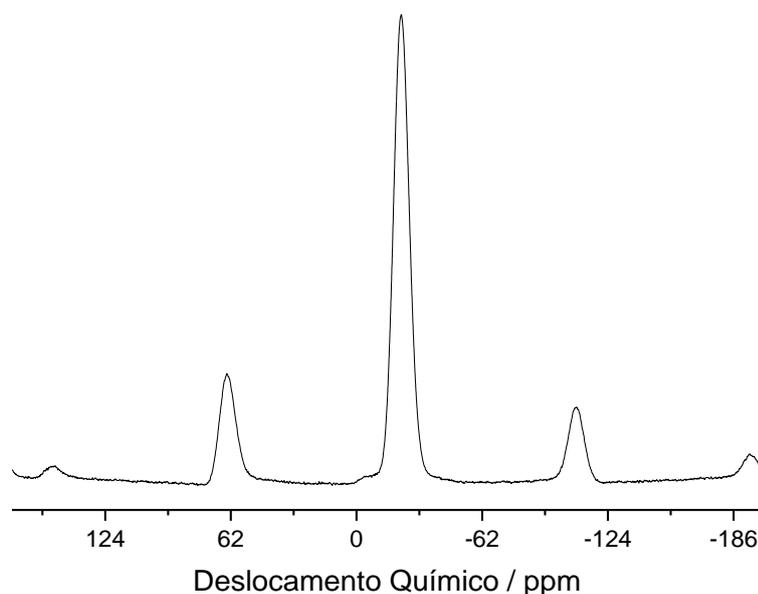
2.4.6 - INADEQUATE

A estrutura de amostras sólidas, principalmente vidros, pode ser identificada através de experimentos de acoplamento dipolar de átomos com mesmo núcleo, gerando informações sobre a distância internuclear destes. A interconectividade de átomos de fósforo, por exemplo, pode ser obtida por Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment (do inglês

Experimento de Transferência de Duplo Quanta Incrivelmente Abundante Naturalmente), ou INADEQUATE [88-90].

Esta ferramenta é útil na elucidação de detalhes estruturais em sistemas inorgânicos ou híbridos. No caso do fósforo, um espectro de ^{31}P MAS-RMN de $(\text{LiPO}_3)_n$ possui apenas um sinal, correspondente às ligações P-O-P presentes. Contudo, é possível ver que a assimetria do pico obtido mostra que há contribuições de vários ambientes químicos diferentes.

FIGURA 2.34 – Espectro de MAS-NMR de $(\text{LiPO}_3)_n$. É possível notar uma certa assimetria no pico, indicando um *overlap* de sinais.



FONTE: Elaborado pelo autor, 2018.

Deste modo, para se realizar o INADEQUATE, o sinal principal, obtido por MAS-RMN, é suprimido e produz-se apenas os sinais satélites como multipletos fora de fase (um *up* e um *down*). Contudo, faz-se necessário o uso de

amostras ricas ou muito concentradas e calibração cuidadosa do pulso de radiação rf [88-90].

A sequência de pulso é mostrada a seguir:

$$90_x^o - \tau - 180_x^o - \tau - 90_x^o - 90_{\pm x}^o - FID(aquisição) \quad (2.49)$$

Sendo $\tau = \frac{1}{4} {}^1J_{PP}$ o tempo de relaxação. O atraso entre os pulsos é ajustado em até um quarto da constante de acoplamento do núcleo a ser verificado ($4{}^1J_{PP}$ neste caso). Entre os dois últimos pulsos e entre o último pulso e aquisição no detector, geralmente FID, $3\mu s$ são gastos [88-90].

2.4.7 - REDOR

Como visto na seção 2.4.6, o INADEQUATE consegue fornecer informações detalhadas acerca da estrutura, pelo acoplamento homonuclear. Por sua vez, acoplamento dipolares entre spins heteronucleares são observados através do Rotational-Echo DOuble-Resonance (Eco Rotacional de Dupla Ressonância) RMN, ou REDOR. Uma vez que o acoplamento dipolar está em função de $1/r^3$, sendo r a distância internuclear, o REDOR é uma excelente ferramenta empregada na caracterização de vários materiais como zeólitas, polímeros, proteínas e peptídios, vidros etc [91-93].

No REDOR, o sinal do núcleo observado é suprimido, enquanto que pulsos defasados de rf são aplicados ao núcleo não observado. Ou seja, se o objetivo é ver a distância entre os núcleos ${}^{31}\text{P}$ e ${}^{23}\text{Na}$ de uma amostra, o sinal de ${}^{31}\text{P}$ é atenuado e aplicam-se os pulsos em ${}^{23}\text{Na}$. A dependência desta redução do sinal com a evolução do dipolo com o tempo torna possível a determinação do acoplamento dipolar e, por sua vez, as distâncias heteronucleares [91-93].

O momento dipolar heteronuclear, $M_{2(het)}$, é dado por:

$$M_{2(het)} = \frac{1}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 h^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_k \left[\frac{(1 - 3 \cos^2 \theta_{jk})^2}{r_{jk}^6} \right] \quad (2.50)$$

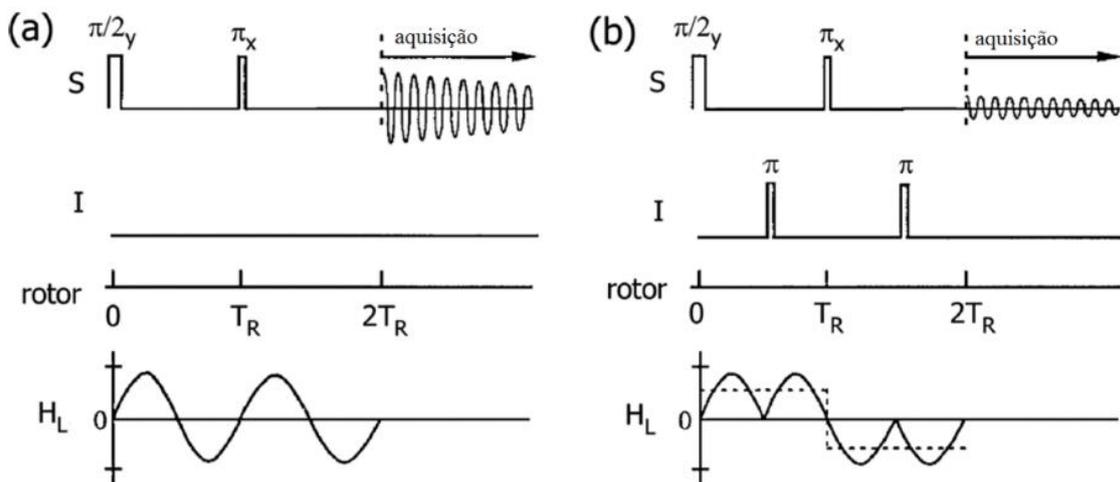
Agrupando-se todas as constantes:

$$M_{2(het)} = K f(r_{jk}) \quad (2.51)$$

Em outras palavras, o momento dipolar heteronuclear é proporcional ao inverso da distância heteronuclear elevada a sexta potência [91-93].

Análise de dados obtidos pelo REDOR é feita pela medida das intensidades dos sinais e comparando-os com uma curva de defasagem dipolar universal.

FIGURA 2.35 – Modelo de experimento REDOR, com (a) sinal completo e (b) sinal suprimido, seguido da aquisição pelo detector.



FONTE: Adaptado de GUILLION, 1998.

2.5 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

2.5.1 - Definição e Conceitos

Espectroscopia de Impedância é uma técnica largamente utilizada, para caracterização elétrica de materiais sólidos, sejam iônicos, semicondutores ou até mesmo dielétricos. A amostra é colocada entre dois eletrodos e um estímulo elétrico é aplicado. Comumente, utiliza-se tensão alternada do tipo senoidal, medindo as partes real e imaginária da impedância em função da frequência ^[94].

No caso da corrente contínua, DC, a amostra recebe um estímulo com tensão V constante, gerando uma corrente I também constante. A resistência R do material é dada pela primeira lei de Ohm ^[95]:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.52)$$

Porém, a corrente alternada, AC, fornece uma tensão na forma ^[95-96]:

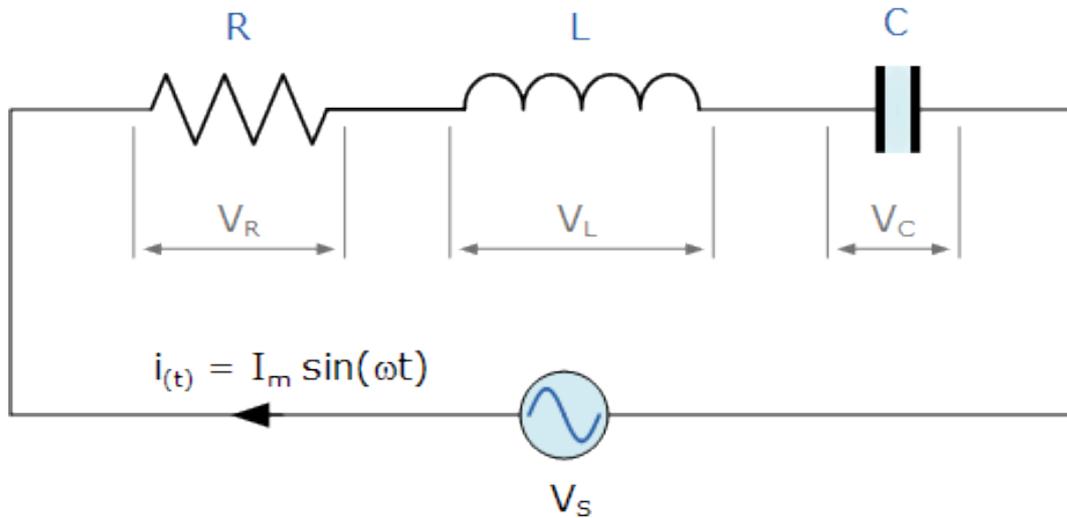
$$V = V_0 \text{sen } \omega t \quad (2.53)$$

Em que ω é a frequência angular dada por $2\pi\nu$. A corrente resposta, então, será ^[91-92]:

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.54)$$

Para entender a diferença de fase entre I e V , é preciso considerar que toda amostra pode ser equiparada a um circuito elétrico com resistor, capacitor e indutor ^[96], como ilustra a Figura 2.36.

FIGURA 2.36 – Circuito RLC em série.



FONTE: ELECTRONIC TUTORIALS, 2017.

Considere um circuito em série com resistor de resistência R , capacitor de capacitância C , indutor com indutância L , e a corrente alternada que flui igual $I = I_0 \sin(\omega t + \phi)$ ^[96]. As respectivas tensões V_R , V_C e V_L são dadas por:

$$V_R = RI = RI_0 \sin \omega t \quad (2.55)$$

$$V_L = L \frac{dI}{dt} = -\omega LI_0 \sin \omega t = \omega LI_0 \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.56)$$

$$V_C = \frac{q}{C} = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I_0 \sin \omega t = \left(\frac{1}{\omega C} \right) I_0 \cos \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.57)$$

Nota-se que V_R está em fase com a corrente, enquanto que V_L e V_C estão adiantada e atrasada $\frac{\pi}{2}$ respectivamente. Os coeficientes RI_0 , ωLI_0 e $\left(\frac{1}{\omega C} \right) I_0$ possuem mesma unidade, volt, e representam a amplitude das tensões. Isto significa que, para ω constante, corrente contínua DC, estes coeficientes são constantes, podendo ser reescritos como ^[94]:

$$\omega L = X_L \quad (2.58)$$

$$\frac{1}{\omega C} = X_C \quad (2.59)$$

Deste modo, reescrevendo as equações (2.55), (2.56) e (2.57):

$$V_R = RI \quad (2.60)$$

$$V_L = X_L I \quad (2.61)$$

$$V_C = X_C I \quad (2.62)$$

Ou seja, as equações (2.60), (2.61) e (2.62) são análogas a primeira lei de Ohm ^[94; 96]. Calculando a tensão total do circuito em série:

$$V = V_R + V_C + V_L \quad (2.63)$$

$$V = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right) I \sin \omega t \quad (2.64)$$

Conhecendo as relações trigonométricas ^[97]:

$$a \cos x + b \sin x = \sqrt{a^2 + b^2} \cos(x + \phi) \quad (2.65)$$

e

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{-b}{a} \quad (2.66)$$

A expressão (2.64) pode ser reescrita como:

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} = I \sqrt{R^2 + X_L^2 + X_C^2} \quad (2.67)$$

e

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} = \operatorname{arctg} \frac{X_L - X_C}{R} \quad (2.68)$$

O radical $\sqrt{R^2 + X_L^2 + X_C^2}$ é definido como *Impedância Z* dos 3 elementos em série e pode ser usado em (2.67):

$$V = ZI \quad (2.69)$$

Que é análoga a primeira lei de Ohm, porém em um circuito AC. Isto mostra que existe uma relação de proporcionalidade entre o valor máximo da tensão total e o valor máximo da corrente ^[94; 96].

A igualdade:

$$Z = \sqrt{R^2 + X_L^2 + X_C^2} \quad (2.70)$$

É válida somente para elementos em série, porém é possível definir Z de um circuito mais complexo utilizando a relação entre tensão e corrente máximas ^[94; 96], descrita em (2.69).

2.5.2 - Impedância Complexa

Como visto na seção 2.5.1, a impedância é a relação entre a tensão aplicada e a corrente resposta ^[94; 96]:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \text{ sen } \omega t}{I_0 \text{ sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.71)$$

Em que Z depende da frequência radial e V e I do tempo. Se a impedância for um número real, haverá um valor de corrente que torna a primeira inexistente. Isto é fisicamente impossível. Assim sendo, a impedância deve ser um número complexo. Relembrando as formas algébricas e polares de um número complexo ^[98-99]:

$$Z = a + bi \qquad Z = |Z|(\cos \theta + i \operatorname{sen} \theta) \qquad (2.72)$$

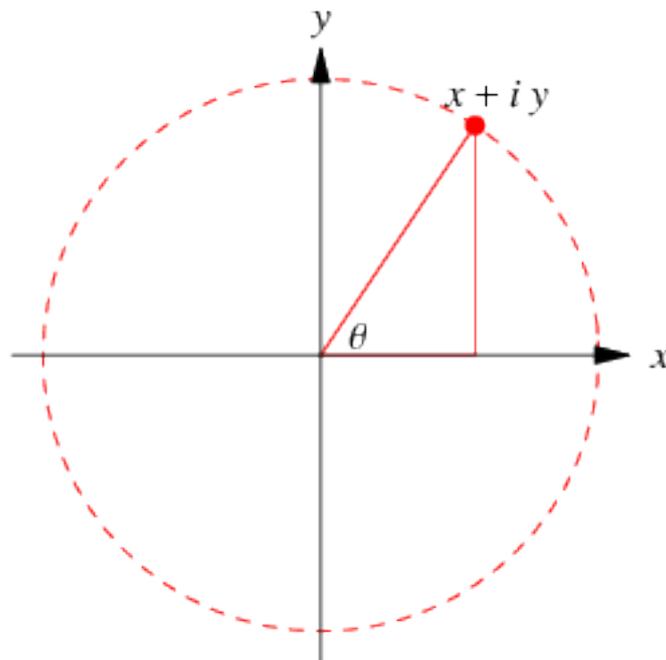
$$Z = a - bi \qquad Z = |Z|(\cos \theta - i \operatorname{sen} \theta)$$

Forma Algébrica

Forma Polar ou de Moivre

Em que a e $b \in \mathbb{R}$, $|Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$, θ é o ângulo formado por a e b na representação Argand-Gauss ^[100], Figura 2.37, e $i^2 = -1$.

FIGURA 2.37 – Plano Argand-Gauss.



FONTE: WOLFRAM MATHWORLD, 2017.

A fórmula de Euler para números complexos correlaciona a constante e com relações trigonométricas ^[101]:

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta \quad Z = |Z|e^{i\theta} \quad (2.73)$$

$$e^{-i\theta} = \cos \theta - i \operatorname{sen} \theta \quad Z = |Z|e^{-i\theta}$$

Fórmula de Euler

Forma exponencial

Vale salientar que, no caso especial $\theta = \pi$, as equações (2.73) tornam-se:

$$e^{i\pi} + 1 = 0 \quad (2.74)$$

Com estes conceitos em mãos, $Z(\omega)$ torna-se:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \operatorname{sen} \omega t}{I_0 \operatorname{sen}(\omega t + \phi)} \approx \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = \frac{V_0}{I_0 e^{i\phi}} = |Z|e^{-i\phi} \quad (2.75)$$

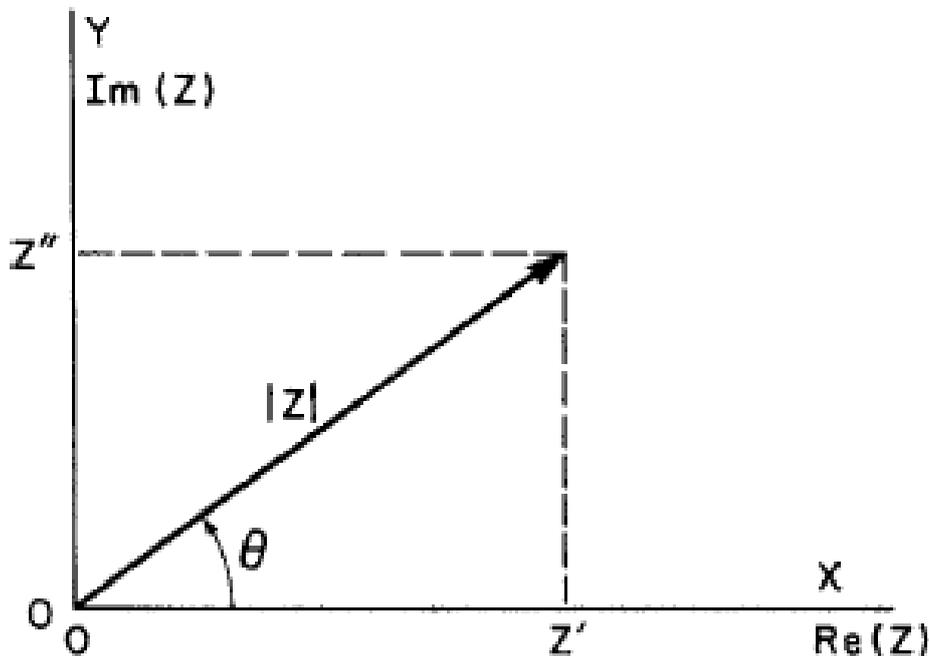
Aplicando (2.73) em (2.75):

$$|Z|e^{-i\phi} = |Z| \cos \phi - |Z| \operatorname{sen} \phi \quad (2.76)$$

$$Z = |Z|(\cos \phi - i \operatorname{sen} \phi) \quad (2.77)$$

Nota-se que enquanto a tensão e a corrente variam com o tempo, a impedância varia apenas com o ângulo de defasagem ϕ . A parte real da impedância, $|Z| \cos \phi$, é denominada Z' e a parte imaginária, $-|Z| \operatorname{sen} \phi$, de Z''

FIGURA 2.38 – Impedância Z plotado como vetor plano utilizando coordenadas polares retangulares.



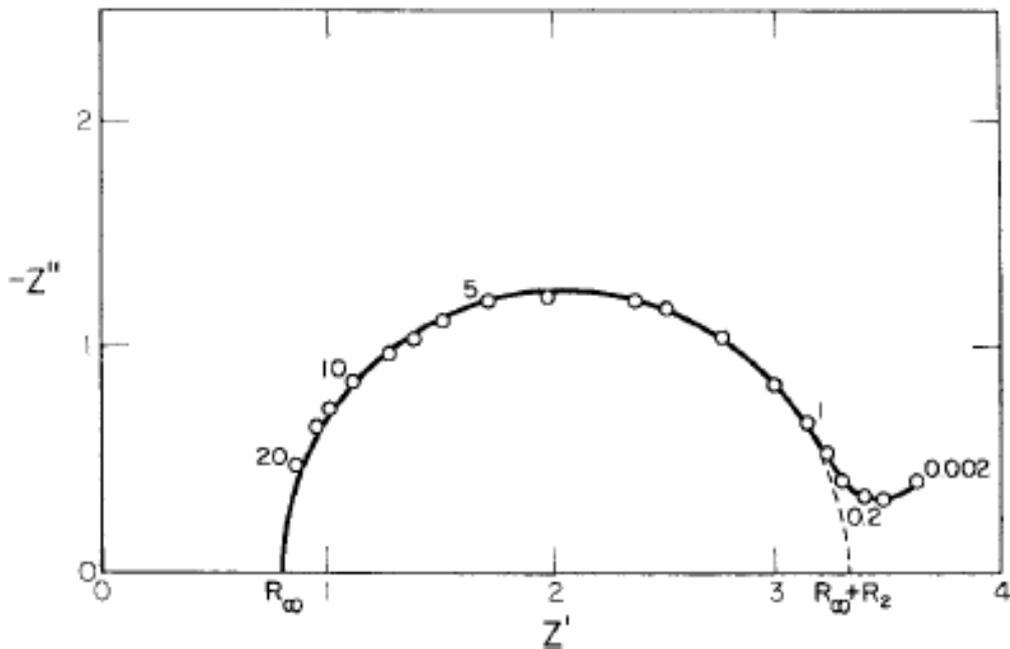
FONTE: Adaptado de MACDONALD, 2005.

2.5.3 - Diagrama de Nyquist

2.5.3.1 - base teórica

Uma das curvas mais utilizadas em Espectroscopia de Impedância é o Diagrama de Plano Complexo ou de Nyquist. Este é realizado com $-Z'' = f(Z')$ variando-se ω , Figura 2.39. A curva gerada é um arco semicircular no plano complexo, que fornece uma estimativa dos parâmetros R e C , levando a estimativas quantitativas de condutividade, taxas de reações faradaicas, tempos de relaxação e capacitância interfacial. Todavia, na prática, raramente se obtém um semicírculo completo, com centro no eixo real do plano complexo [104-105].

FIGURA 2.39 – Dados de impedância de uma célula Zn(Hg)/Zn^{2+} em NaClO_4 $1\text{ M} + \text{HClO}_4$ 10^{-3} M . Os números representam a frequência em kilohertz. Os eixos estão em escala arbitrária.



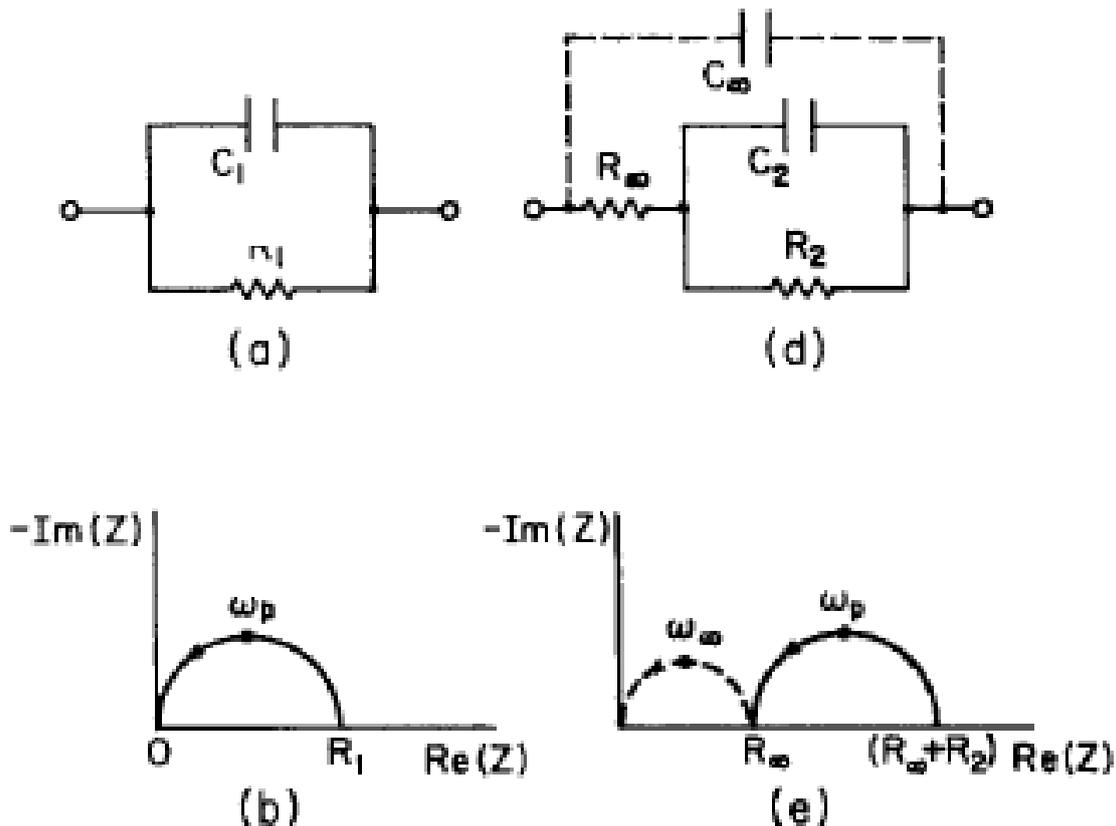
FONTE: MACDONALD, 2005.

Há três perturbações comuns que podem levar a menor parte do arco semicircular no plano complexo:

O arco não passa pela origem, devido a aparição de outros arcos em frequências maiores e/ou $R_\infty > 0$;

O centro de um arco experimental é normalmente encontrado abaixo do eixo real, dada a presença de elementos distribuídos no sistema material-eletrodo. O tempo de relaxamento, τ , não é um valor simples e sim uma distribuição contínua ou discreta em torno de um valor médio $\tau_m = \omega_m^{-1}$. O ângulo de depressão α , pelo qual o arco é deprimido abaixo do eixo real, está relacionado com τ_m ;

FIGURA 2.41 – Diferentes circuitos RC e seus respectivos diagramas planos de impedância. Comumente, (a) representa amostras sólidas amorfas e líquidas, com capacitância geométrica C_1 e resistência interna R_1 . Já (b) é associado a exemplos cristalinos, em que o semicírculo da esquerda deve-se à resistência do grão e o da direita, ao contorno de grão.



FONTE: Adaptado de MACDONALD, 2005.

A expressão de impedância para um circuito RC em paralelo é:

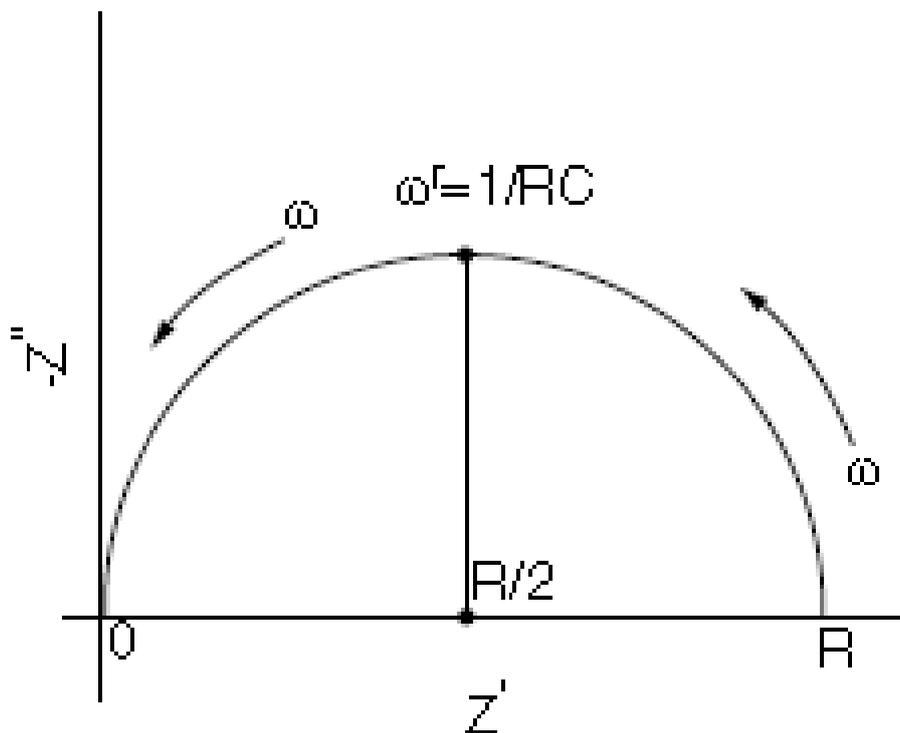
$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.78)$$

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (2.79)$$

Com partes real, $\text{Re}(Z) = \frac{R}{\omega^2 C^2 R^2 + 1}$, e imaginária, $\text{Im}(Z) = \frac{\omega CR^2}{\omega^2 C^2 R^2 + 1}$.

Para uma amostra dielétrica, o diagrama possui a seguinte forma [104-105]:

FIGURA 2.42 – Diagrama de plano complexo ou de Nyquist para o espectro de impedância de um circuito simples paralelo RC. O ponto máximo representa a frequência característica $\omega = (RC)^{-1}$.



FONTE: CONWAY, 2005.

Uma propriedade importante encontra-se no ponto alto do semicírculo, onde a relação a seguir é verdadeira:

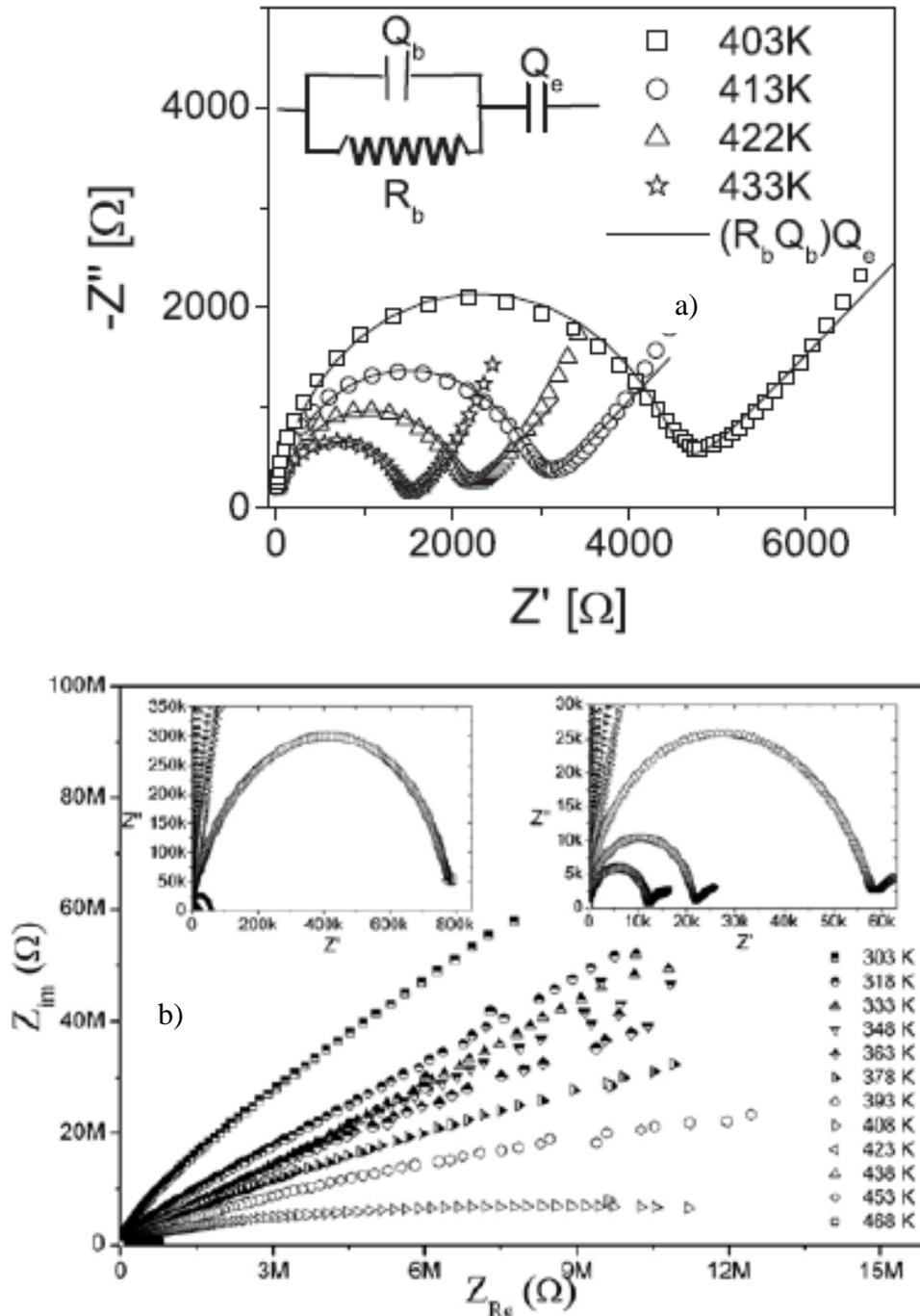
$$\omega RC = 1 \quad (2.80)$$

A resistência do material é calculada através da distância entre os pontos que interceptam o eixo das abscissas. Assim, encontra-se o valor da capacitância do material pela equação (2.80).

2.5.3.2 - influência da temperatura

Um dos fatores que influenciam o Diagrama de Nyquist é a temperatura. Comumente, quanto maior a temperatura durante o experimento, menor a impedância do material. Isto se deve ao aumento da mobilidade iônica e, por sua vez, da condutividade iônica do material ^[105-106].

FIGURA 2.43 – Diagrama de Nyquist de (a) vidro de composição $\text{Li}_{4,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ e de (b) fluoreto de polivinilideno em diferentes temperaturas. O aumento da temperatura acarreta na diminuição das impedâncias real e imaginária, corroborado pela redução do raio do semicírculo.



FONTE: RATHAN, 2010 e VÁSQUEZ-BONILLA, 2015.

Sabe-se que, da Eletrostática Clássica, a condutividade iônica AC σ é medida por ^[95]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.81)$$

Em que ρ é a resistividade do material e é dada por:

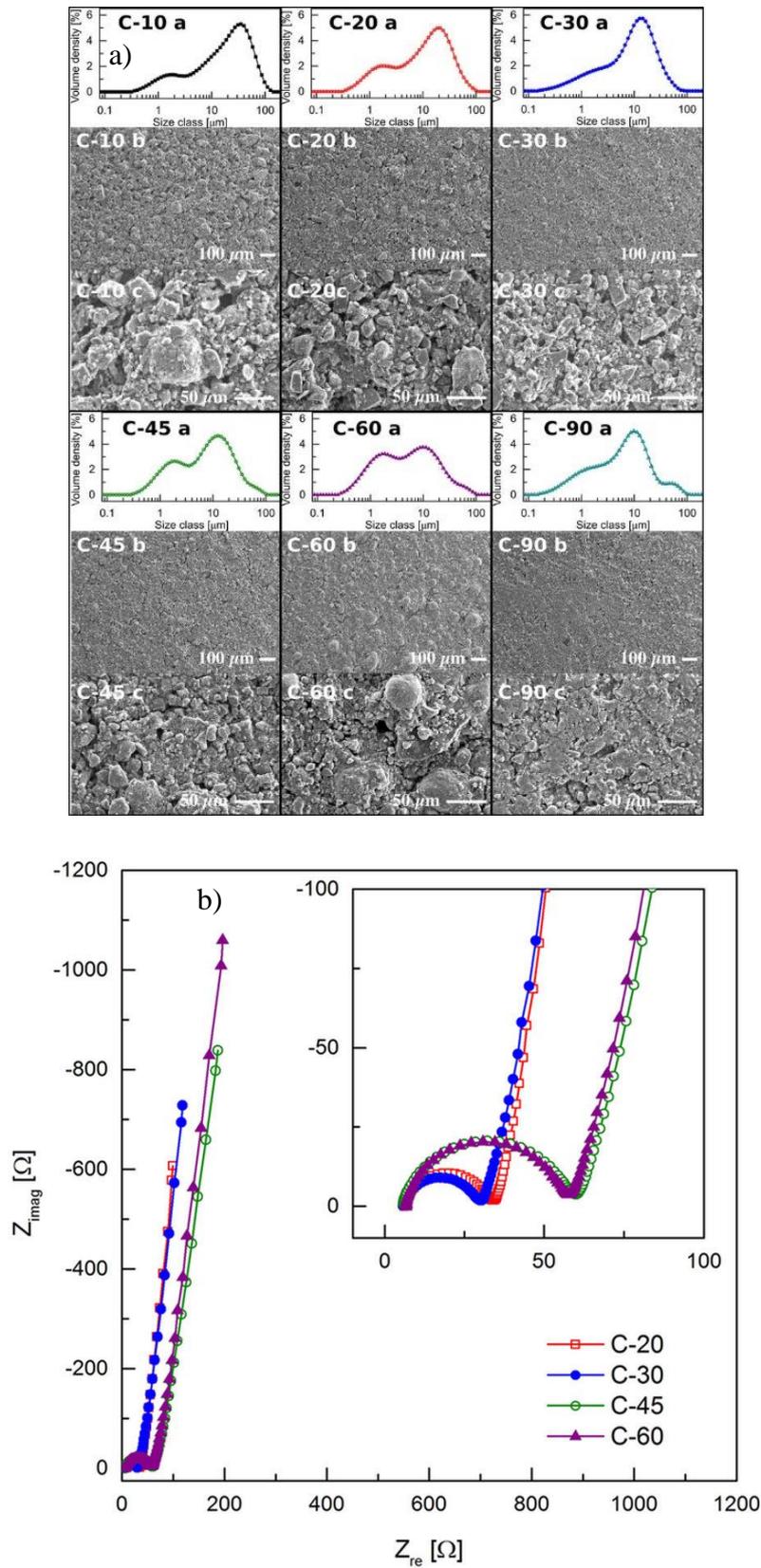
$$\rho = \frac{A}{l} R \quad (2.82)$$

Reescrevendo (2.81):

$$\sigma = \frac{l}{A} \frac{1}{R} \quad (2.83)$$

A relação $\frac{l}{A}$ é chamada de fator geométrico do material e também possui influência no Diagrama de Nyquist ^[107], como mostra a Figura 2.44.

FIGURA 2.44 – Carvão ativado mesoporoso (a) com diferentes tamanhos de partícula obtidos por moagem e (b) sua influência no diagrama de Nyquist.



FONTE: RENNIE, 2016.

Uma vez que a condutividade iônica do material é influenciada pela temperatura, é possível obter uma estimativa deste parâmetro através de experimentos com T variável. A expressão que relaciona estas grandezas é definida por [105-106; 108]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (2.84)$$

Em que σ_0 é a condutividade iônica DC do material, E_a é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann. Realizando-se a Regressão Linear de (2.84):

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \log e \quad (2.85)$$

Sendo $\log \sigma = a + b \frac{1}{T}$ análogo a $y = a + bx$, então $\log \sigma_0 = a$ e $-\frac{E_a}{k} \log e = b$. Desta forma:

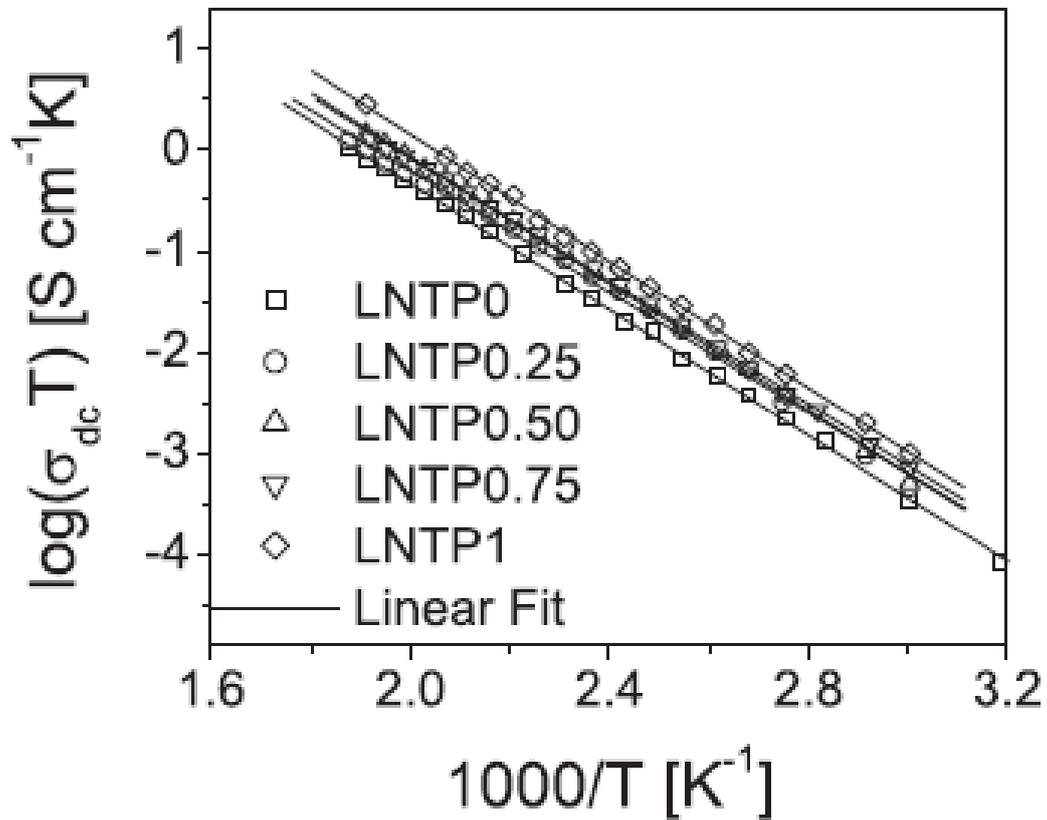
$$b = \frac{E_a}{k} \log e \quad (2.86)$$

$$E_a = -bk \log e \quad (2.87)$$

$$E_a = -5,996.10^{-24} b \quad (2.88)$$

Assim sendo, é possível obter os valores de E_a e σ_0 característicos da amostra em estudo. Se o coeficiente de regressão linear for próximo de 1, diz-se que a amostra possui comportamento arrheniano quanto a condutividade iônica [105-106; 108].

FIGURA 2.45 – Diagrama de Arrhenius para condutividade DC obtidos do diagrama complexo de impedância. A reta representa uma regressão linear dos dados experimentais de vidros com composição $\text{Li}_{(4+x)}\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($0,0 < x < 1,0$), com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$.



FONTE: RATHAN, 2010.

3 - OBJETIVOS

Preparar vidros fosfatos com tungstênio, com o intuito de serem utilizados como eletrólitos sólidos. Também presente em sua composição estarão íons Na^+ , posto que conferirão maior sustentabilidade a estes materiais. Caracterizar e estudar as suas propriedades estruturais, correlacionando com sua condutividade e avaliar esta última quanto ao seu possível uso como eletrólitos sólidos em baterias primárias ou secundárias (não recarregáveis e recarregáveis respectivamente), no propósito de substituírem, de forma sustentável, eletrólitos líquidos.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS DE PARTIDA

4.1.1 - Reagentes Comerciais

Para a produção dos vidros fosfatos, empregaram-se os seguintes reagentes comerciais:

Óxido de Tungstênio (VI) (99,8 % Alfa Aesar);

Hexametáfosfato de Sódio (96 % Synth);

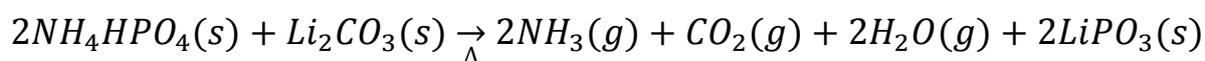
Fluoreto de Sódio (99 % Riedel-de Häen);

Diidrogenofosfato de amônio (99 % Merk);

Carbonato de Lítio (99 % Riedel-de Häen).

4.1.2 - Síntese do $(\text{LiPO}_3)_n$

Vidros fosfatos contendo Li necessitaram a síntese do precursor $(\text{LiPO}_3)_n$. Para tal, foram calculadas quantidades estequiométricas de diidrogenofosfato de amônio e carbonato de lítio, obedecendo a seguinte reação química:



Os compostos foram homogeneizados com o auxílio de um Speed Mixer DAC 150.1 FVZ-K (Flack Tek, Inc) a 1700 rpm por 1~2 min. Em

seguida, a mistura foi introduzida em um cadinho de Pt-Au e aquecida por 250 °C por 24 h, para a realização da reação descrita acima. Após decorrido o tempo, realizou-se a fusão completa a 700 °C por 1 h. O produto formado foi vertido em uma placa metálica, triturado e armazenado em dissecador ^[109].

4.2 - PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Todas as massas dos precursores foram calculadas, a fim de se obter 10 g do vidro com composição desejada. Após homogeneização com um Speed Mixer DAC 150.1 FVZ-K (Flack Tek, Inc) a 1700 rpm por 1~2 min, a mistura foi introduzida em um cadinho Pt-Au, com tampa também de Pt-Au, e levada ao forno a 400 °C por 1,0 h, para remoção de água. Em seguida, efetuou-se a fusão a 900~1100 °C por 0,5 h, para composições com fluoreto, e por 1,0 h, demais composições, e o fundido foi vertido em um molde de inox pré aquecido a $T_g - 70$ °C e deixado nesta temperatura por 5,0 h para recozimento. Decorrido o tempo, os vidros foram resfriados até temperatura ambiente e polidos com lixas de carbetto de silício de diversas granulometrias.

Tomando-se como exemplo a amostra NW30 (0,30 WO₃-0,30 (NaPO₃)-0,40 NaF), para se obter 10 g de vidro deve-se utilizar o seguinte cálculo:

$$\bar{M}_{NW30} = 0,30. \bar{M}_{WO_3} + 0,30. \bar{M}_{NaPO_3} + 0,40. \bar{M}_{NaF} \quad (4.01)$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_{NW30} &= 0,30.231,84 + 0,30.101,9617 + 0,40.41,99 \\ &= 116,94 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned} \quad (4.02)$$

Em que \bar{M}_k é a massa molar de k . Desta forma, para determinar a massa de WO₃ a ser utilizada para produzir 10 g de NW30:

$$m_{WO_3} = m_{NW30} \frac{0,30 \cdot \bar{M}_{WO_3}}{\bar{M}_{NW30}} = 10,00 \cdot \frac{0,30 \cdot 231,84}{116,94} \approx 5,95 \text{ g} \quad (4.03)$$

De modo análogo:

$$m_{NaPO_3} = m_{NW30} \frac{0,30 \cdot \bar{M}_{NaPO_3}}{\bar{M}_{NW30}} = 10,00 \cdot \frac{0,30 \cdot 101,9617}{116,94} \approx 2,62 \text{ g} \quad (4.04)$$

$$m_{NaF} = m_{NW30} \frac{0,40 \cdot \bar{M}_{NaF}}{\bar{M}_{NW30}} = 10,00 \cdot \frac{0,40 \cdot 41,99}{116,94} \approx 1,44 \text{ g} \quad (4.05)$$

O mesmo tipo de cálculo foi utilizado para todas as composições descritas neste trabalho.

4.3 - EQUIPAMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 - DSC

Experimentos de Calorimetria Exploratório Diferencial foram efetuados com um equipamento NETSCH DSC 404 F3 Pegasus. Amostras vítreas e referência foram introduzidas em cadinhos de Pt tampados. Empregou-se taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} , no intervalo de $50 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}). Erro experimental foi de $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ para todas as temperaturas.

4.3.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os dados de espectroscopia de Espalhamento Raman foram obtidos a temperatura ambiente, usando um espectrômetro HORIBA Joban Yvon LabRam HR equipado com um microscópio OLYMPUS BX41 e um laser He-Ne 632,8 nm. O erro na resolução foi de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução de estado sólido foram obtidos a temperatura ambiente usando um espectrômetro Bruker Advance III 400 WB HD (9,4 T), com sonda de 4 mm e frequência de rotação de 12 – 14 kHz. As deconvoluções dos sinais em gaussianas foram realizados com o pacote de software DMfit^[110]. Experimentos de ³¹P MAS-RMN foram realizados a 162,0 MHz, com pulsos de $\frac{\pi}{2}$ de duração 3,4 μs e um reciclo com atraso de 300 s. Deslocamentos químicos estão em relação ao padrão de H₃PO₄ 85 %.

Dados de ¹⁹F MAS-RMN foram coletados com um espectrômetro Agilent DD2 operando em 5,7 T. As curvas foram gravadas com rotores de 1,6 mm, frequência de rotação 35,0 kHz, utilizando um rotor sincronizado com sequência Hahn-Echo com 4 – 8 ciclos para cada formação de eco, a fim de remover o sinal de fundo da sonda. Tempos de evolução diferentes foram testados e os valores utilizados nos experimentos não influenciaram nas intensidades relativas dos componentes espectrais resolvidos, indicando tempos de relaxamento *spin-spin* similares. Pulsos de $\frac{\pi}{2}$ com período de 1,5 μs e atraso de

relaxamento de 50 s foram usados. Deslocamento químicos foram reportados em relação a CFCl_3 e aplicando AlF_3 sólido como referência secundária (-172 ppm).

Experimentos de 1D INADEQUATE foram medidas com $2\tau = 8,34 \text{ ms}$ e tempo de evolução igual a $3 \mu\text{s}$. Deslocamentos químicos estão em relação ao padrão de H_3PO_4 85 %.

$^{23}\text{Na} \{^{31}\text{P}\}$ (REDOR) foram conduzidos por sequências de pulsos padrões obtidos da literatura. Pulsos otimizados de comprimento π para o canal de desacoplamento foram ajustados para maximizar a diferença de sinal ΔS do REDOR no tempo de defasagem escolhido. Os pulsos π de ^{31}P e ^{23}Na foram de $6,0 - 6,3 \mu\text{s}$ e $4,8 - 5,4 \mu\text{s}$, respectivamente. Fez-se uso do ciclo de fase para os pulsos ^{31}P reacopladores. A diferença normalizada das intensidades dos sinais $\frac{\Delta S}{S_0}$ (correspondendo às amplitudes dos sinais sem, S_0 , e com, S , à irradiação pulsada ^{31}P) foi plotada como função do tempo de evolução dipolar, NT_r , e momento secundário M_2 , o qual caracteriza a interação dipolar entre os núcleos $^{31}\text{P} - ^{23}\text{Na}$. Tanto NT_r , como M_2 são extraídos no início do regime de decaimento da curva obtida, ou seja, em $0 \leq \frac{\Delta S}{S} \leq 0,3$.

$^{31}\text{P} \{^{19}\text{F}\}$ e $^{19}\text{F} \{^{31}\text{P}\}$ REDOR foram realizadas no mesmo espectrômetro, usando o método compensado ^[111], com pulsos de comprimento π de $3,8 \mu\text{s}$ para os núcleos ^{19}F e ^{31}P e $3,4 \mu\text{s}$ para ^{23}Na e rotação de 25 kHz . Medidas de $^{19}\text{F} \{^{23}\text{Na}\}$ REDOR foram efetivadas utilizando uma sequência Schaefer-Gullion padrão ^[112] (sem compensação), rotacionando a 25 kHz com pulsos π de reacoplamento no canal de ^{23}Na e aquisição de em rotor sincronizado de eco de spin ^{19}F . O pulso de comprimento π foi de $3,4 \mu\text{s}$ para ^{23}Na e $3,8 \mu\text{s}$ para ^{19}F . Momentos secundários foram obtidos por análises parabólicas usando a equação (3.50). M_2 também foi calculado para compostos cristalinos de referência, medidos sob mesmas condições experimentais. Esses valores podem

ser comparados com os teóricos, calculados através das distâncias internucleares no cristal pela expressão de van Vleck ^[113]:

$$M_2 = \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 I(I + 1) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^6} \quad (4.06)$$

4.3.4 - Espectroscopia de Impedância

Medidas de Espectroscopia de Impedância AC foram realizadas utilizando um Solartron 1296 NOVOTHERM, operando nos intervalos 10 MHz – 50 mHz e 50 – 150 °C. Uma célula de suporte ativa para amostras ZGS-BDCS-14081 Novocontrol Technologies foi anexada ao instrumento e ao computador com pacote de software WinFit para aquisição de dados. Todas as amostras foram previamente polidas e cortadas em forma retangular. Em cada face foi depositado Au por 180 s usando um Q150R Rotary-Pumped Sputter Coater da Quorum Technologies.

4.3.5 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

Curvas de Espectroscopia na Região do UV-Vis foram adquiridas usando um espectrômetro VARIAN Cary 5000 à temperatura ambiente no intervalo de 300 a 800 nm. O erro de resolução foi de ± 1 nm.

4.4 - SOFTWARES UTILIZADOS

4.4.1 - DSC

Para execução das análises de DSC, o software utilizado foi o NETSCH Measurement DSC 404F3 Versão 5.2.1, enquanto que o tratamento dos dados coletados foi realizado pelo NETSCH Proteus – Thermal Analysis Versão 5.2.1. Ambos previamente adquiridos juntamente com o equipamento correspondente.

4.4.2 - Espectroscopia Raman

Durante os experimentos com Espectroscopia Raman, o software empregado foi o LabSpec Versão 5.93.20. O programa foi previamente adquirido juntamente com o equipamento correspondente.

4.4.3 - Deconvolução de Sinais

Para a deconvolução dos sinais obtidos por RMN, e Espectroscopia Raman, em gaussianas usou-se o Dmfit - Dominique MASSIOT Versão dmfit#20111221 32 Bits.

4.4.4 - Espectroscopia de Impedância

A coleta de dados e o posterior tratamento destes durante os experimentos de Espectroscopia de Impedância foram realizados através dos softwares: WinDETA Versão 5.86 e Zview Versão 3.5c.

4.4.5 - Espectroscopia na Região do UV-Vis

Durante as análises por Espectroscopia na região do UV-Vis, utilizou-se o Varian UV Scan Versão 3.00(339), para a coleta de dados. Entretanto, para altas temperaturas, também foi empregado o FLYEVER Versão 1.4 Build 0.5, a fim de se controlar o forno acoplado ao equipamento.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - SÉRIE NW

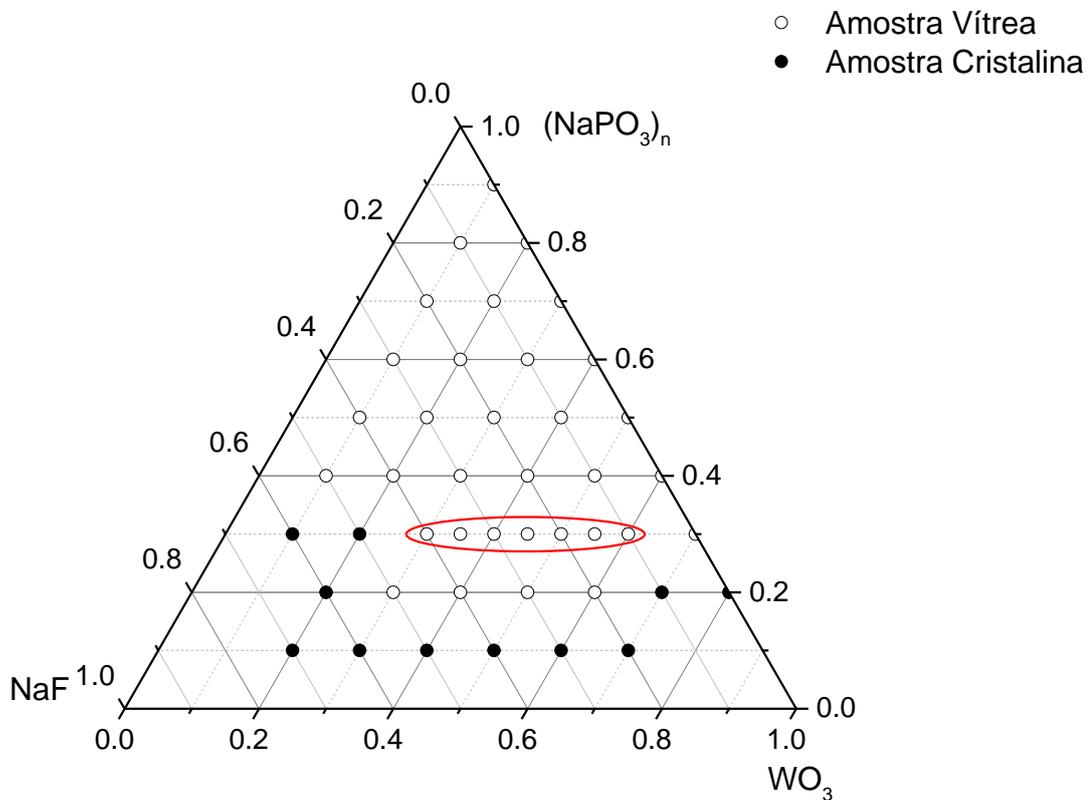
Nesta primeira parte, será discorrido acerca da produção e caracterização dos vidros de composição $\text{WO}_3-(\text{NaPO}_3)_n-\text{NaF}$, nomeados de série NW. As informações estruturais serão comparadas com os dados de condutividade, a fim de se compreender como este último ocorre nestas amostras. Por fim, será realizada uma avaliação em contraste com outros eletrólitos encontrados na literatura.

5.1.1 - Diagrama Ternário

Um estudo sistemático do sistema ternário $\text{WO}_3-(\text{NaPO}_3)_n-\text{NaF}$, foi realizado para determinar o domínio vítreo, conforme exposto na Figura 5.1. Apesar do grande domínio vítreo observado, amostras com grande quantidade de metafosfato mostraram-se higroscópicas, impossibilitando experimentos de caracterização. Por outro lado, amostras com alto teor de trióxido de tungstênio (VI) não formaram vidros, tendo seu uso descartado.

Por tal razão, selecionou-se um conjunto de composições, circuladas em vermelho, mantendo-se o teor de fosfato constante em 30 % *mol*, a fim de estudar o efeito da substituição de WO_3 por NaF nas propriedades estruturais e condutoras dos vidros. Tal grupo foi denominado de série NW, sendo que para cada amostra um valor correspondente a porcentagem de óxido de tungstênio (VI) presente é acrescido na identificação. Por exemplo, 0,30 WO_3 0,30 $(\text{NaPO}_3)_n$ 0,70 NaF é nomeado NW30.

FIGURA 5.1 – Diagrama da composição ternária do sistema WO_3 - $(\text{NaPO}_3)_n$ - NaF . Amostras circuladas em vermelho correspondem às proporções químicas estudadas neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Tabela 5.1 ilustra a proporção em *mol %* de cada componente presente nesta série de vidros, bem como sua identificação.

TABELA 5.1 – Composição química em *mol %* de cada componente utilizado na produção dos vidros da série NW.

Amostra	Composição em % molar		
	WO_3	$(\text{NaPO}_3)_n$	NaF
NW30	0,30	0,30	0,40
NW35	0,35	0,30	0,35
NW40	0,40	0,30	0,30
NW45	0,45	0,30	0,25
NW50	0,50	0,30	0,20
NW55	0,55	0,30	0,15
NW60	0,60	0,30	0,10

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.1.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial

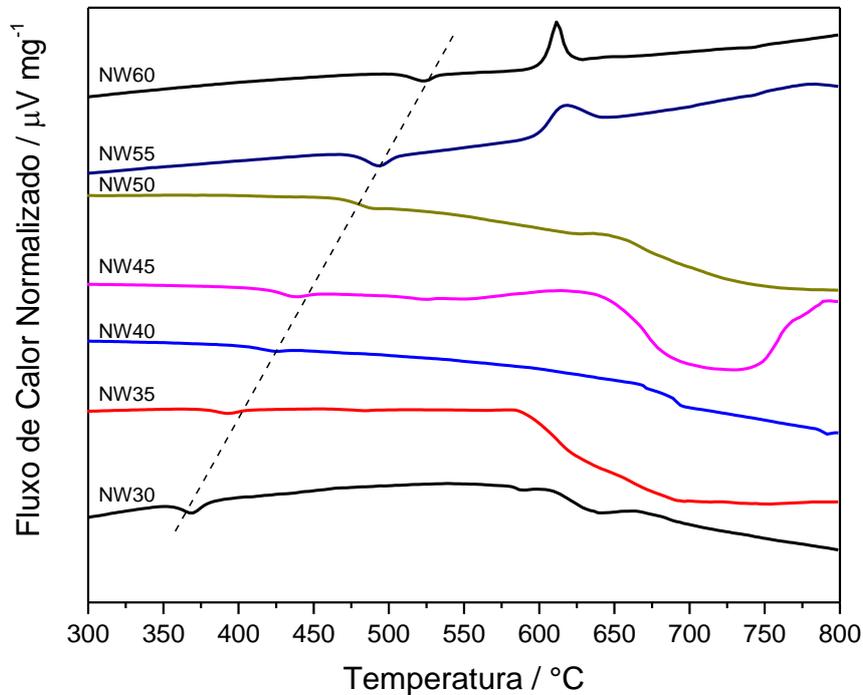
Curvas de DSC da série NW estão dispostas na Figura 5.2. Observou-se uma diminuição linear da T_g com a adição do fluoreto, sugerindo que WO_3 pode atuar como modificador vítreo para essa família de amostras, formando ligações $P - O - W$, as quais transformam as cadeias de metafosfato $P - O - P$ unidimensionais em ligações entre grupos PO_4 e WO_3 [114; 115-119]. Em outras palavras, a adição, além de quebrar essas ligações poliméricas de metafosfato, forma *clusters* de estruturas octaédricas WO_6 .

Trabalhos anteriores também descreveram um comportamento similar para vidros fosfatos [115-120] e fluorofosfatos [116]. Além disso, essa linearidade (coeficiente de correlação de Pearson igual a 0,99153) indica uma substituição homogênea dos elementos, não havendo diferenças expressivas entre as estruturas dos elementos da família NW.

Nota-se que o incremento de NaF também aumenta o parâmetro de estabilidade térmica, $T_x - T_g$, dos vidros alcançando valores acima de 200 °C. Tal diferença possibilita o preparo de amostras sem cristalização. Também é observável a ausência de pico de cristalização em amostras com baixo teor de tungstênio, sugerindo que este é o maior responsável deste fenômeno. Algumas amostras apresentam um declive em altas temperaturas (NW30 a NW50), indicativo de fusão das amostras durante a análise.

As composições nominais, temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica estão dispostos na Tabela 5.2.

FIGURA 5.2 – Análise de DSC para as amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60. Amostras foram normalizadas para comparação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.2 – Temperaturas características e parâmetros de estabilidade para todas as amostras vítreas.

Amostra	Temperaturas Características / °C		Parâmetro de Estabilidade / °C
	Tg (±2)	Tx (±2)	Tx-Tg (±2)
NW30	356	-	>200
NW35	379	-	>200
NW40	401	-	>200
NW45	420	-	>200
NW50	469	623	154
NW55	477	600	123
NW60	508	602	104

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.1.3 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Dados dos reagentes de referência puros, WO_3 , Na_2WO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, e dos vidros obtidos por Espectroscopia Raman estão disponíveis na Figura 5.3. Para fins de comparação, todos os espectros foram normalizados pela intensidade.

No que diz respeito aos compostos de referência, $(\text{NaPO}_3)_n$ apresenta duas bandas principais em 680 e 1160 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico, $\nu_s P - O - P$ em unidades $Q^{(2)}$ e às ligações terminais $P - O$ em cadeias do tipo metafosfato (PO_3^-), respectivamente. WO_3 exibe duas bandas em 806 e 717 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento assimétrico, ν_a , e simétrico das ligações $W - O - W$, respectivamente, enquanto que Na_2WO_4 possui apenas estiramentos assimétricos e simétricos de ligações $W - O$ terminais em 926 e 810 cm^{-1} , respectivamente [114-115]. $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ mostrou picos em 1006 e 1022 cm^{-1} , referentes aos estiramentos $P - O$ em unidades PO_3F , e no intervalo $545 - 550\text{ cm}^{-1}$, atribuído ao modo de deformação de ligações, $\delta, P - O$ e $P - F$ [121; 122-123].

FIGURA 5.3 – Espectros de Espalhamento Raman de (a) WO_3 , Na_2WO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ puras, para efeito de comparação, deconvolução da amostra NW30 no intervalo (b) $150 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $650 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$ e (d) das amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60.

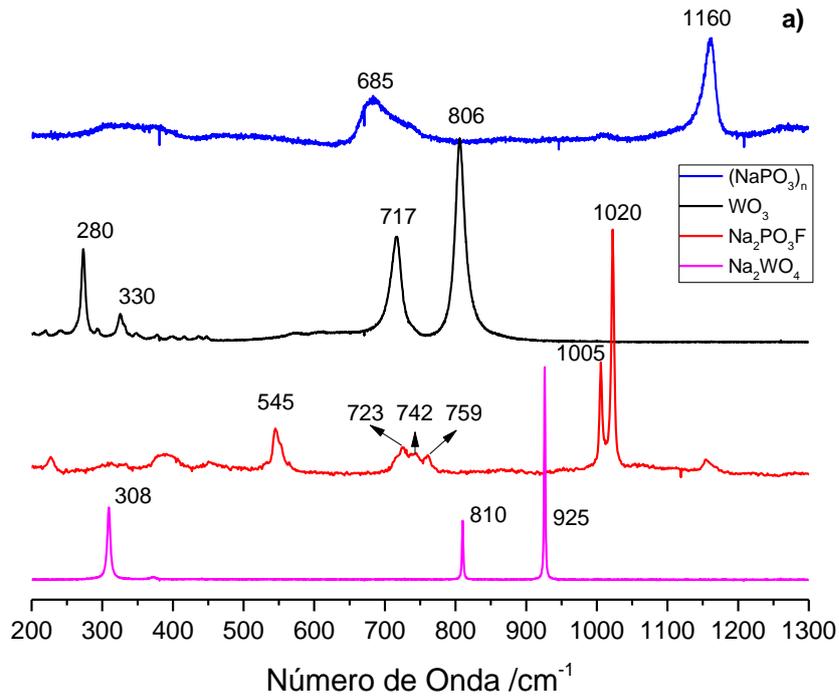


FIGURA 5.3 – Espectros de Espalhamento Raman de (a) WO_3 , Na_2WO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ puras, para efeito de comparação, deconvolução da amostra NW30 no intervalo (b) $150 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $650 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$ e (d) das amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60 (continuação).

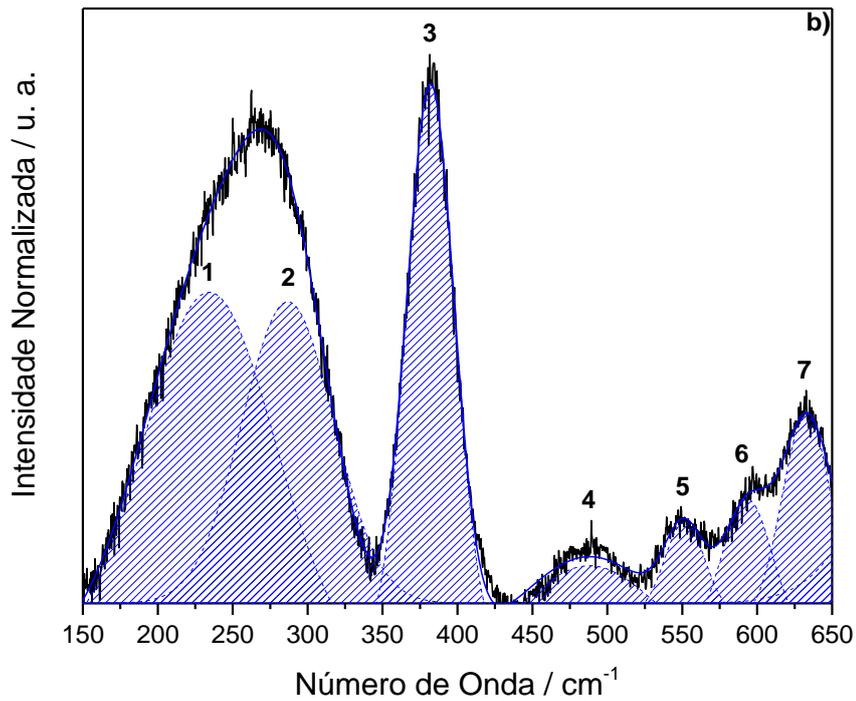


FIGURA 5.3 – Espectros de Espalhamento Raman de (a) WO_3 , Na_2WO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ puras, para efeito de comparação, deconvolução da amostra NW30 no intervalo (b) $150 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $650 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$ e (d) das amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60 (continuação).

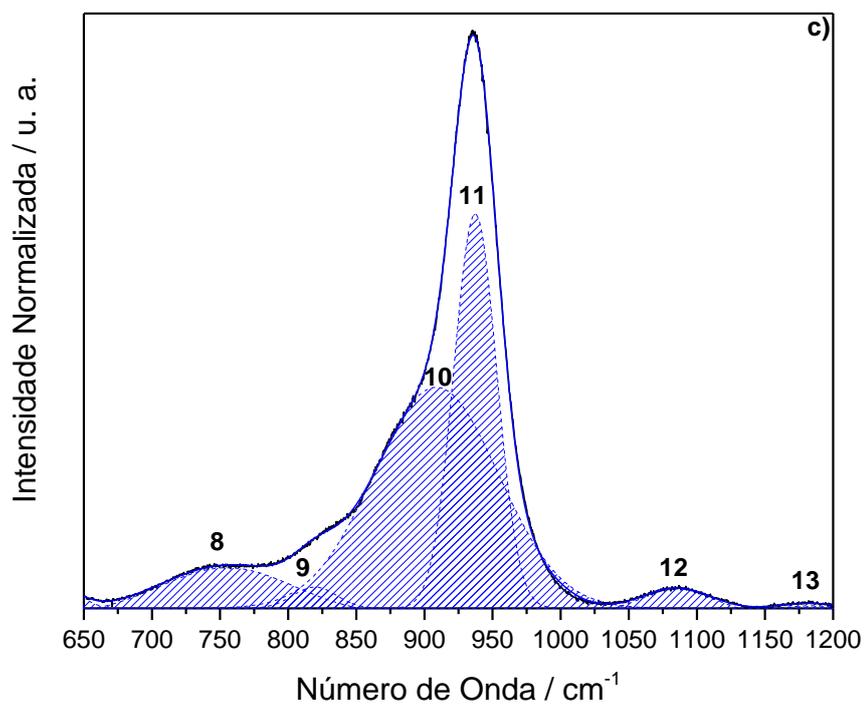
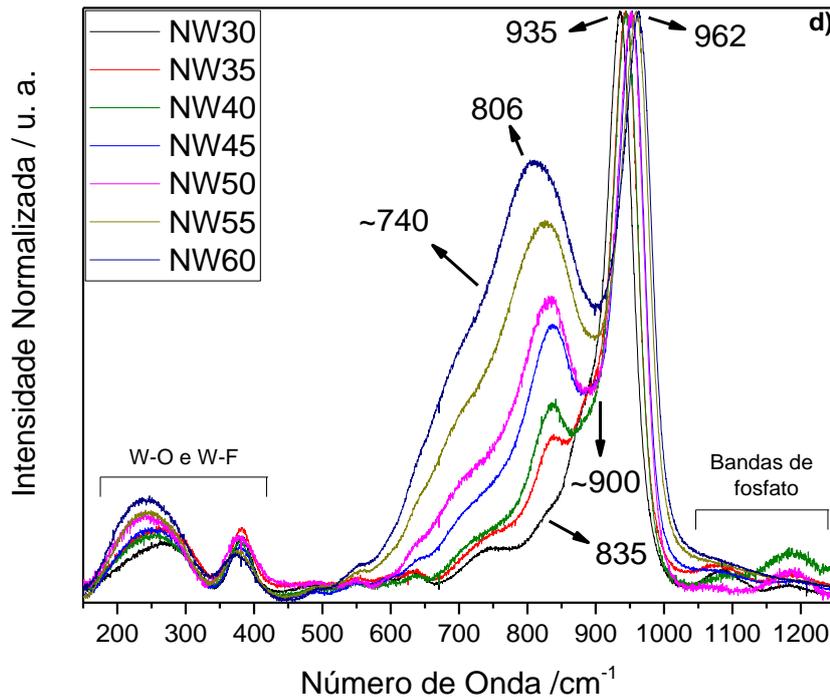


FIGURA 5.3 – Espectros de Espalhamento Raman de (a) WO_3 , Na_2WO_4 , $(\text{NaPO}_3)_n$ e $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ puras, para efeito de comparação, deconvolução da amostra NW30 no intervalo (b) $150 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e (c) $650 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$ e (d) das amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60 (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Atribuições das bandas de todas as amostras vítreas foram baseadas em publicações recentes ^[119-121] e estão resumidas na Tabela 5.3. Todas as curvas foram deconvoluídas em 13 componentes gaussianas numeradas para melhor compreensão.

Os picos 1 e 2 correspondem às deformações de grupos PO_4 tetraédricos e WO_6 octaédricos, respectivamente. As bandas 3 e 4, observadas entre $380 - 490 \text{ cm}^{-1}$, foram atribuídas ao estiramento de ligações terminais $W - F$, cuja intensidade aumenta à medida que a matriz vítrea é dopada com NaF. Isso é representado na Figura 5.4.

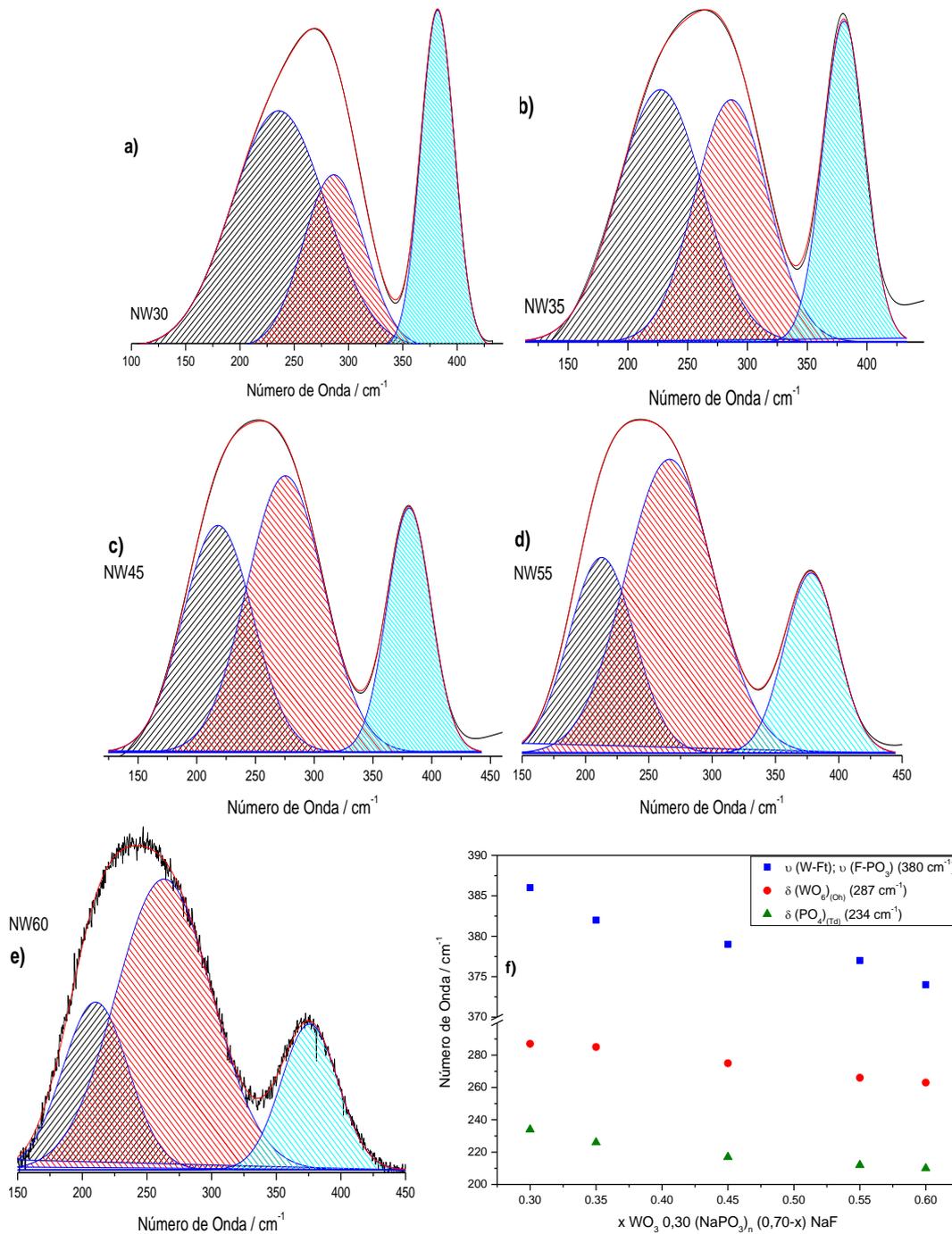
As deformações das ligações $P - F$ e $P - O$ em estruturas $O - P - F$ estão associadas aos picos 5 e 6 observados em 550 e 595 cm^{-1} , respectivamente. Nota-se que, com a adição de fluoreto, a intensidade de 5 diminui, enquanto que a de 6 cresce, representando uma maior tendência na formação de ligações $W - F$ do que de $P - F$.

TABELA 5.3 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman.

Número da Banda	Posição da Banda/ cm ⁻¹							Modo Vibracional	Referência
	NW30	NW35	NW40	NW45	NW50	NW55	NW60		
1	234	240	244	222	228	214	228	δ (PO ₄) _(Td)	110
2	287	295	287	280	280	268	287	δ (WO ₆) _(Oh)	109
3	382	382	380	380	380	378	375	ν (W-F _t); ν (F-PO ₃)	113, 114
4	488	480	500	502	470	494	492	ν (W-F _t)	114, 115
5	552	552	551	550	549	554	554	δ (P-F _t) em O-P-F	110, 113, 114
6	593	601	600	597	594	598	593	δ (P-O) em O-P-F	110, 113, 114
7	633	637	635	637	634	634	643	δ_a (PO ₄)	107, 109
8	755	775	775	780	740	697	697	ν_s (W-O-W)	107, 109, 89
9	820	830	832	838	837	828	812	ν_a (W-O-W)	107, 109, 110
10	909	914	920	931	935	948	951	ν (P-O _t) em PO ₄ -WO ₆	110
11	937	945	946	954	954	962	967	ν (W-O _t) em (WO ₆) _(Oh)	109, 110
12	1085	1076	1069	1051	1060	1047	1038	ν_{as} (PO ₄)	107, 110
13	1183	1192	1191	1207	1185	1204	1195	ν (P-O _t)	109

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

FIGURA 5.4 – Deconvolução de espectros de espalhamento Raman das amostras vítreas (a) NW30, (b) NW35, (c) NW45, (d) NW55 e (e) NW60 na região de $150 - 450 \text{ cm}^{-1}$. (f) corresponde ao deslocamento das bandas em função do teor de tungstênio.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Com baixo teor de NaF, a pequena área do pico 12 em 1165 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de ligações $P - O$ terminais em tetraedros $Q^{(2)}$, pode sugerir que as cadeias de metafosfato não estão presentes na estrutura dos vidros.

Os espectros Raman também exibiram um aumento na intensidade da banda 9, estiramento assimétrico $W - O - W$ em $\sim 830\text{ cm}^{-1}$, para amostras contendo alto teor de óxido de tungstênio (VI), e uma diminuição da intensidade da banda 11, estiramento $W - O$ terminal ($W - O_t$), a qual também é deslocada para frequências maiores, de 937 para 966 cm^{-1} . Como esperado, a maior quantidade de WO_3 leva à formação de ligações cruzadas $P - O - W$, comportamento traduzido pelo pico 10, resultando em uma maior conectividade. Corroborando assim o que fora descrito por DSC, seção 5.1.2, quanto a formação de *clusters* de estruturas WO_6 .

Alto teor de tungstênio na matriz leva a estruturas mais semelhantes às daquelas do óxido puro, o qual é caracterizado pelo deslocamento de bandas de absorção de 830 a 813 cm^{-1} , lembrando que WO_3 apresenta $\nu_a (W - O - W)$ em 806 cm^{-1} . Conforme mostrado por CRONIN *et al*, vidros ricos em tungstênio, como $30NaPO_3-70WO_3$, tem sua rede formada por unidades $P(OW)_4$, uma estrutura local tipicamente conhecida por possuir vários heteropoliácidos de fósforo e tungstênio provindos de óxidos (Compostos de Keggin), que são formados por uma alta taxa W/P [125-126].

A Tabela 5.4 apresenta os valores de área destes picos. De acordo com os cálculos realizados, as unidades WO_6 começam a ligar-se entre si com a incorporação de tungstênio na matriz [114]. Uma vez que o trióxido de tungstênio (VI) monoclinico é composto por octaedros distorcidos [54], a polarizabilidade, assim como suas frequências, torna-se maior no novo ambiente químico. Como esperado, as absorções atribuídas as ligações $P - F$ apresentaram intensidade muito baixa, devido à alta polarizabilidade do WO_3 , mesmo durante a substituição desses por NaF. No entanto, não se pode excluir a possibilidade do favorecimento

de ligações $W - F$. Como visto nos espectros Raman das amostras vítreas, assim como no composto $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ puro, o pico 3, entre $350 - 450 \text{ cm}^{-1}$, faz-se presente para todas as composições. Substâncias como $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$, com estrutura do tipo criolita, contendo unidades WX_6 octaédricas ($X = O, F$) mostraram uma banda no mesmo intervalo, característica da ligação $W - F$.^[127]

Baseado nos resultados de deconvolução, conseguiu-se comparar as áreas relativas dos principais picos relacionados à ligação $W - O - W$. A área desta diminui, enquanto que a de $W - O_t$ aumenta com a adição de NaF. A Tabela 5.4 indica o aumento da proporção de áreas das bandas $\nu_a(W - O - W) / \nu(W - O_t)$ e o conseguinte incremento de unidades octaédricas WO_6 . Os dados obtidos indicam que as ligações $W - O - W$ são substituídas por $W - F$ nas unidades octaédricas WO_6 , resultando no progressivo desaparecimento dos clusters de óxido de tungstênio (VI). Por tal motivo, a coloração escura observada desaparece para vidros com maior proporção de NaF. Esta rede modificada possui maior caráter iônico e menor conectividade entre seus átomos, o que justifica os valores de T_g mais baixos.

TABELA 5.4 – Relação de áreas dos picos $\nu_{as}(W-O-W)$ e $\nu(W-O_t)$, obtidos por Espectroscopia Raman, para todos os vidros.

Amostra	$\nu_{as}(W-O-W)$		$\nu(W-O_t)$		Relação das áreas ¹
	Posição / cm^{-1}	Área / $\%^2$	Posição / cm^{-1}	Área / $\%^2$	
NW30	830	7	937	30	0,23
NW35	830	5	945	28	0,17
NW40	832	11	946	26	0,42
NW45	837	12	954	20	0,60
NW50	837	28	954	18	1,56
NW55	830	46	962	9	5,11
NW60	813	64	966	7	9,14

¹ $\nu_{as}(W-O-W) / \nu(W-O_t)$

²Contribuição para a área total da curva

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.1.4 - Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido

Experimentos de ^{31}P MAS-NMR e 1D INADEQUATE refocado, juntamente com o modelo de deconvolução sugerido, estão representados na Figura 5.5. Como se pode ver, todos os espectros possuem um pico largo e assimétrico, indicando uma sobreposição de linhas de ressonância, devido à presença de unidades de fósforo em ambientes químicos distintos.

FIGURA 5.5 – Sobreposição dos espectros de 1D INADEQUATE refocado e de ^{31}P MAS-NMR de pulso simples dos vidros (do topo até a base) W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. (a) Espectro refocado INADEQUATE aparece claramente deslocado para menores valores de frequência. (b) Curvas pontilhadas indicam componentes deconvoluídos.

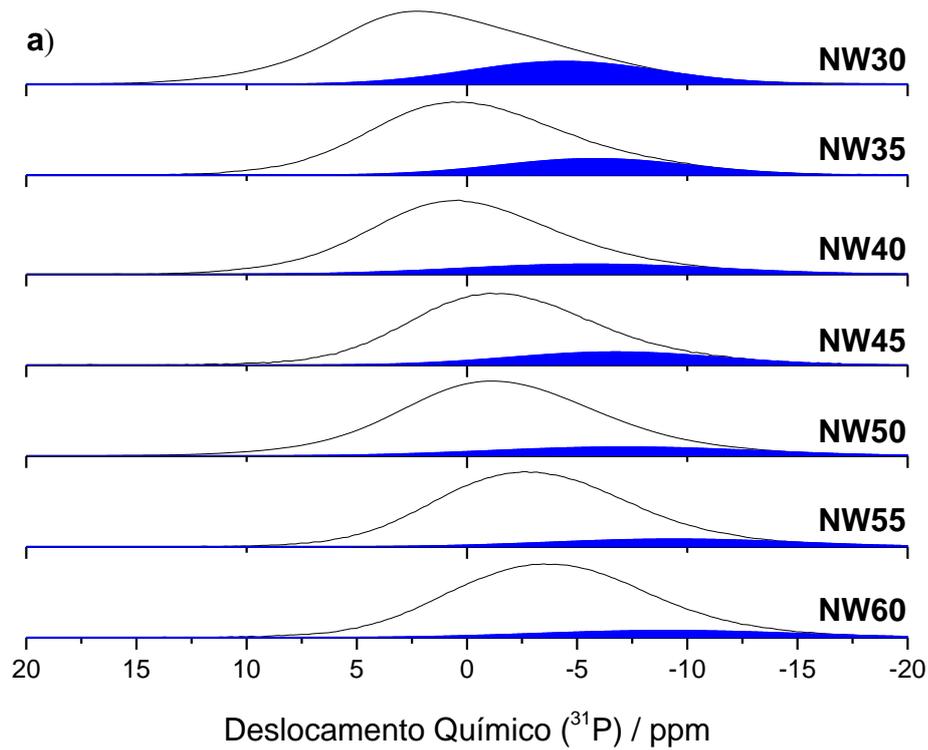
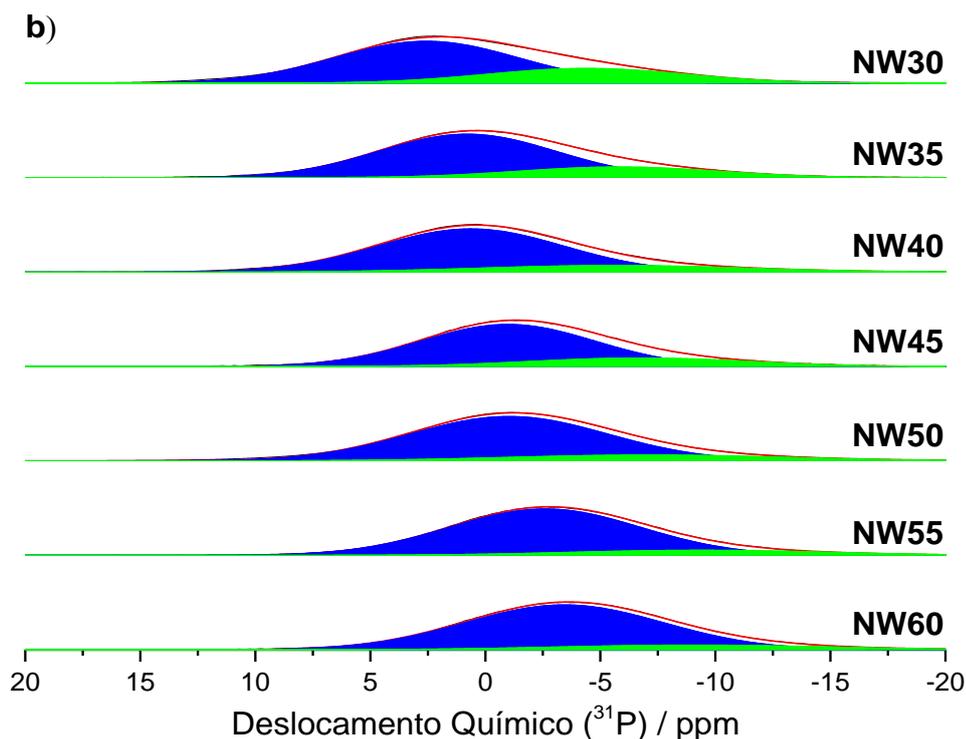


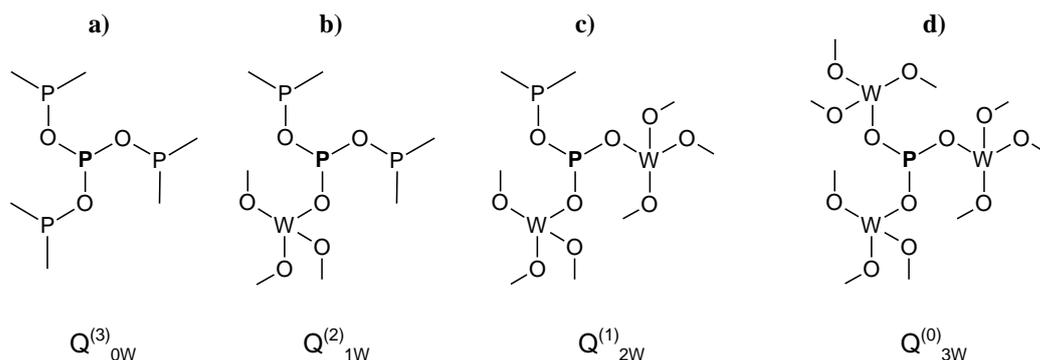
FIGURA 5.5 – Sobreposição dos espectros de 1D INADEQUATE refocado e de ^{31}P MAS-NMR de pulso simples dos vidros (do topo até a base) W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. (a) Espectro refocado INADEQUATE aparece claramente deslocado para menores valores de frequência. (b) Curvas pontilhadas indicam componentes deconvoluídos (continuação).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Para representar essas diferentes identidades observadas neste estudo, será utilizada a terminologia $Q_{mW}^{(n)}$, em que n representa o número de ligações $P - O - P$, enquanto que m denota o número de espécies de tungstênio ligados ao grupo fosfato ^[120]. A Figura 5.6 ilustra os diferentes tipos estruturais e seus respectivos termos.

FIGURA 5.6 – Unidades estruturais de fosfato e suas terminologias (em relação ao átomo central de P): (a) $Q_{0W}^{(3)}$, apenas ligações $P - O - P$, (b) $Q_{1W}^{(2)}$, uma ligação $P - O - W$, (c) $Q_{2W}^{(1)}$, duas ligações P-O-W e (d) $Q_{3W}^{(0)}$, três ligações $P - O - W$. Ligações axiais $W - O$ fora do plano não estão representadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A presença da conectividade $P - O - P$ pode ser obtida pelo espectro 1D NMR INADEQUATE refocado. Esses dados de ressonância magnética revelam que uma pequena fração de todas as espécies de fosfato observadas no pulso simples está envolvida em ligações $P - O - P$. Baseados nestas informações, e utilizando o modelo de deconvolução, foi possível obter a contribuição de cada sítio presente na matriz vítrea.

Para todas as composições, observaram-se dois tipos diferentes de unidades de fósforo: a primeira atribuída a unidades $Q_{mW}^{(0)}$ e a segunda a $Q_{mW}^{(1)}$. A Tabela 5.5 sumariza os valores de deslocamento químico e a contribuição de cada sítio, obtidos pelo modelo de deconvolução de todas as amostras, bem como a relação de áreas $Q_{mW}^{(1)}/Q_{mW}^{(0)}$. Vale ressaltar que essa taxa aumenta com a incorporação de NaF. Esta mudança de comportamento observado na rede vítrea pode ser comparada ao sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, o qual foi previamente estudado [120],

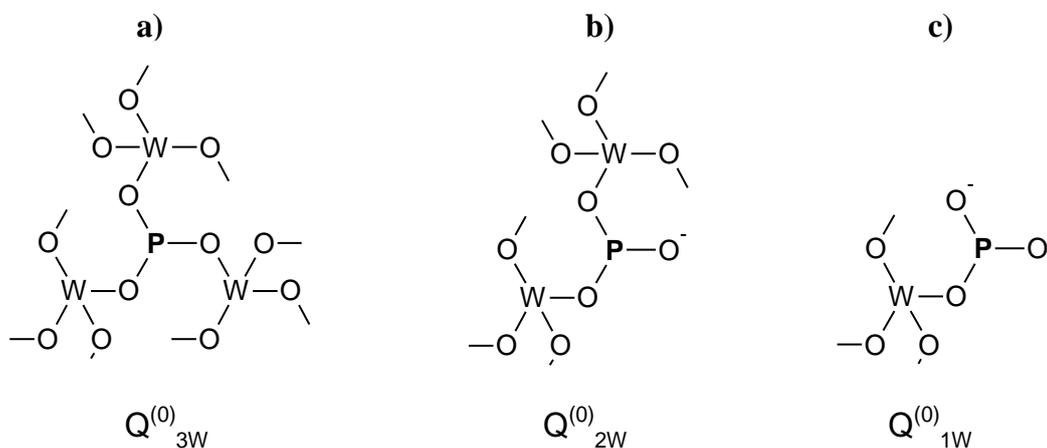
e também representa a ruptura de ligações $P - O - W$ na forma $Q_{3W}^{(0)}$, $Q_{2W}^{(0)}$ e/ou $Q_{1W}^{(0)}$ e subsequente formação de ligações $P - O - P$, Figura 5.7. Todavia, não foi possível distinguir estas unidades, posto que há uma sobreposição das linhas de ressonância, o que gera uma banda larga conforme visto na Figura 5.5.

TABELA 5.5 – Valores de deslocamento isotrópico ^{31}P e as áreas relativas das espécies individuais de fosfato $Q_{mW}^{(n)}$, determinadas a partir da deconvolução dos espectros de pulso único ^{31}P MAS-NMR.

Amostra	$Q_{mW}^{(0)}$		$Q_{mW}^{(1)}$		$Q_{mW}^{(1)}/Q_{mW}^{(0)}$
	δ / ppm	Área / %	δ / ppm	Área / %	
NW30	2,6	70	-4,4	30	0,43
NW35	0,8	76	-5,8	24	0,32
NW40	0,6	79	-5,6	21	0,27
NW45	-1,0	78	-6,7	22	0,28
NW50	-1,1	86	-7,1	14	0,16
NW55	-2,6	85	-9,4	15	0,18
NW60	-3,4	86	-9,1	14	0,16
NW70	-4,7	79	-10,8	21	0,27
NaPO_4WO_2	0,0/-2,0	100	-	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

FIGURA 5.7 – Unidades estruturais de fosfato e suas terminologias (em relação ao átomo central de P): (a) $Q_{3W}^{(0)}$, (b) $Q_{2W}^{(0)}$ e (c) $Q_{1W}^{(0)}$.



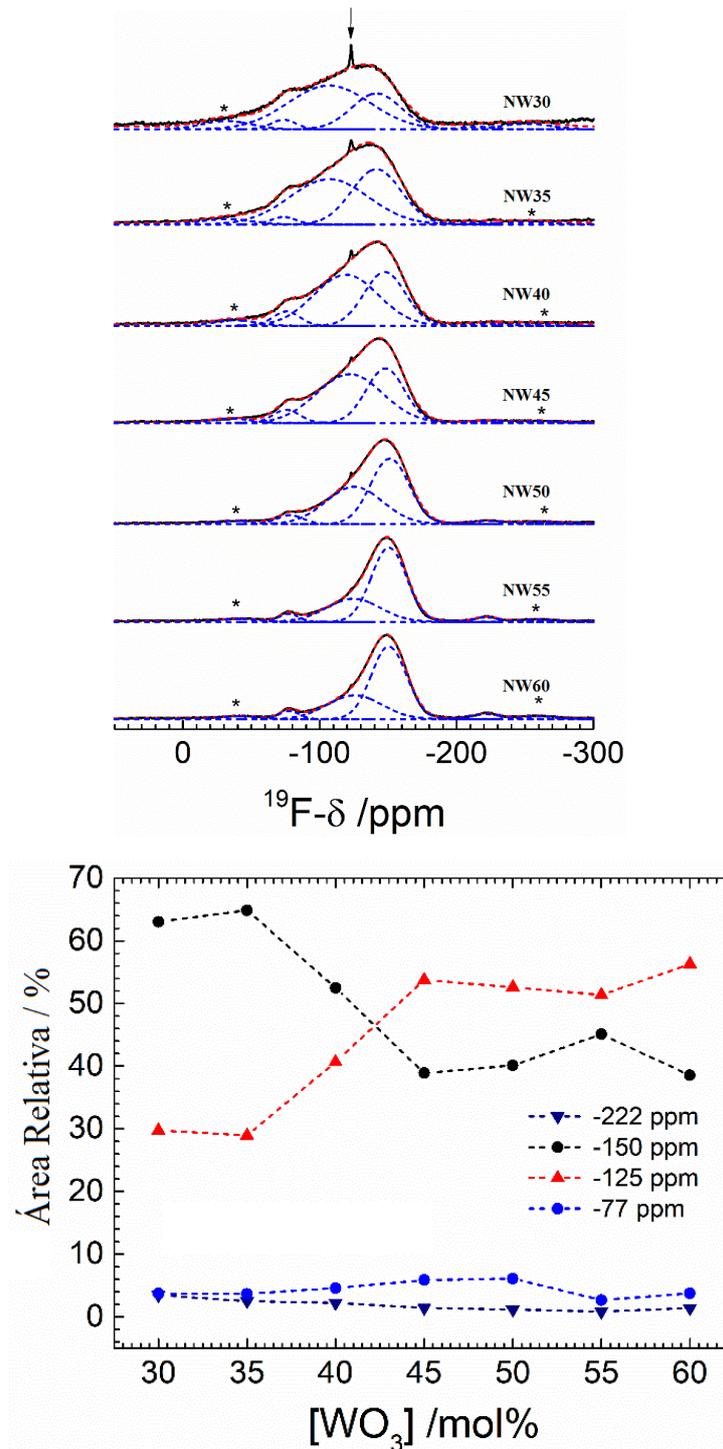
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Espectros de ^{19}F MAS-NMR para as amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60 foram obtidos e estão apresentados na Figura 5.8. As curvas são compostas por quatro componentes: (a) -77 ; (b) -125 ; (c) -150 e (d) -222 ppm. A presença de sinal em -222 ppm^[128], sugere ligações entre Na e F, provindas do composto de origem. O sinal (a) pode ser atribuído a ligações $P - F$, enquanto que picos no intervalo compreendido entre -100 a -180 ppm correspondem a ligações terminais $W - F$ em diferentes ambientes químicos^[128]. Estes resultados corroboram com a área observada para cada átomo de flúor e seu respectivo ambiente, Figura 5.8.

A primeira banda (a) diminui levemente de intensidade, conforme incorpora-se WO_3 . Já o pico de NaF (d) cresce com a proporção de óxido de tungstênio. A diminuição da quantidade de ligações $P - F$ indica que o flúor liga-se, preferencialmente, ao tungstênio. Portanto, com o aumento de W e a diminuição do teor de F, existe menos flúor disponível para a formação de

ligações com fósforo e a espécie $P - F$ não é favorecida. Por sua vez, mediante a mesma substituição, a área relativa de (b) cresce, enquanto que (c) decresce. Para efeitos de comparação, o composto $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$ cristalino será analisado. Seus sítios aniônicos são ocupados por átomos de O e F e a distribuição no deslocamento químico do flúor é dado devido à disposição O/F nestes mesmos sítios ^[129]. Assim sendo, a incorporação de NaF favorece a quebra das ligações $W - O - W$, formando unidades iônicas e neutras como $WO_5/2O^-$ e $WO_5/2F$, respectivamente.

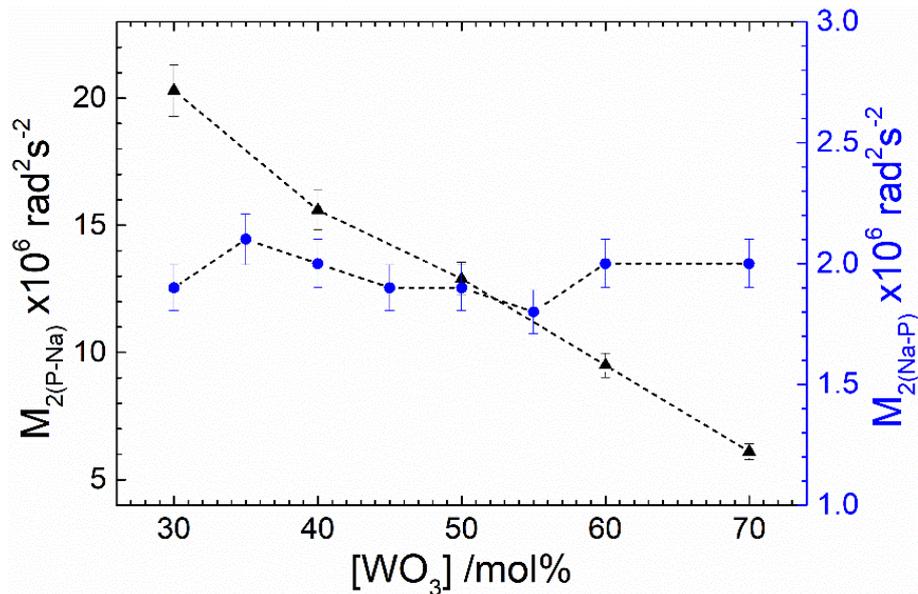
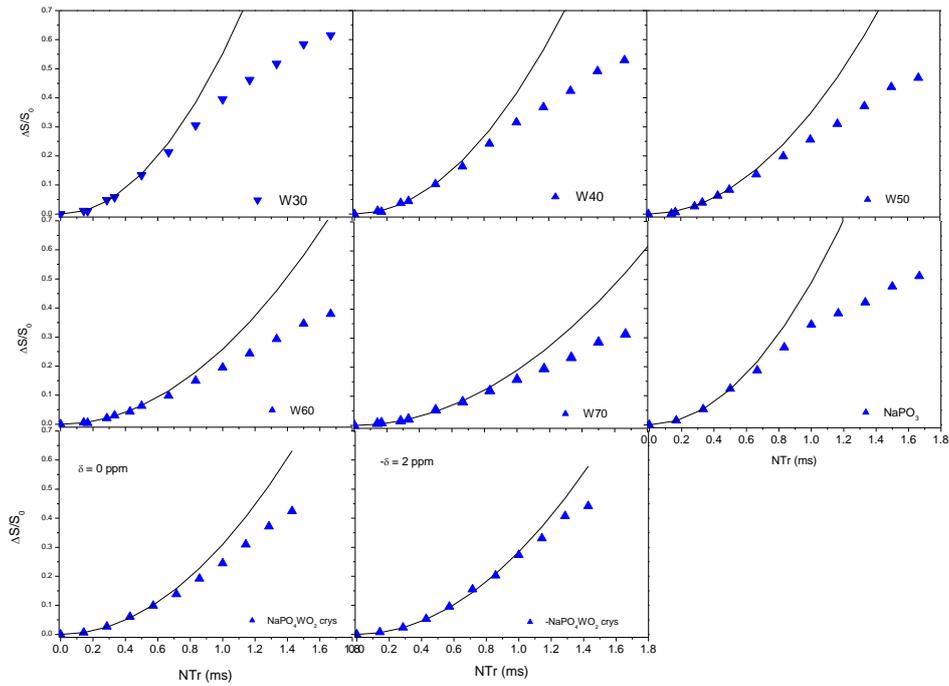
FIGURA 5.8 – Espectro de ^{19}F MAS-NMR de estado sólido das composições vítreas (a) e a dependência das áreas dos picos em função da quantidade de WO_3 (b).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A avaliação da distribuição de íons na rede vítrea foi realizada a partir da quantificação da interação dipolar heteronuclear $Na \cdots F$ e $P \cdots F$. A Figura 5.9 exibe os resultados do experimento $^{23}\text{Na} \{^{31}\text{P}\}$ REDOR. Os momentos dipolares secundários, M_2 , foram obtidos a partir das análises parabólicas e estão presentes na Tabela 5.6. Segundo apresentado na seção 3.4.7, o momento dipolar depende do cubo do inverso da distância dos núcleos $P \cdots Na$ distribuídos na rede vítrea. Pode-se ver que as curvas de REDOR não têm variação, indicando que os valores de M_2 são quase iguais e a distância média entre átomos de sódio e fósforo é independente da quantidade de NaF.

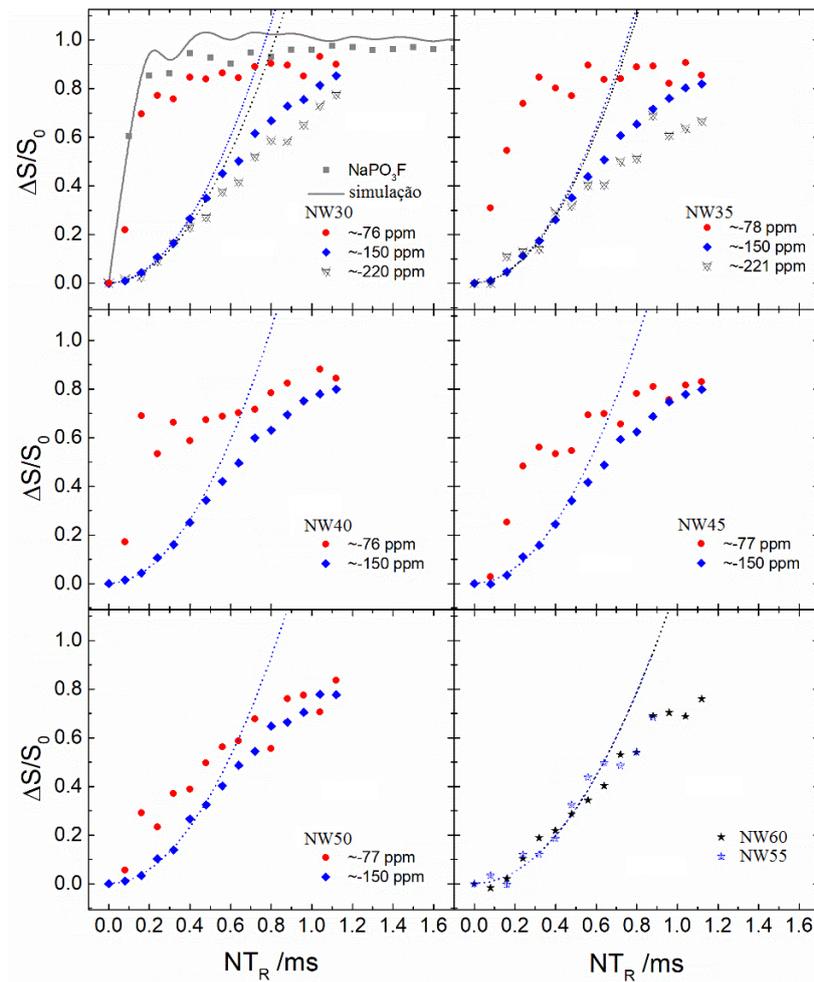
FIGURA 5.9 – Curvas de ^{31}P $\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR das amostras vítreas de (a) W30, (b) W40, (c) W50, (d) W60, (e) W70, (f) $(\text{NaPO}_3)_n$, (g) NaPO_4WO_2 vítreo e (h) NaPO_4WO_2 cristalino. Valores calculados de $M_2(\text{Na} \cdots \text{P})$ estão indicados na Tabela 5.5.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.10 apresenta os resultados de $^{19}\text{F} \{^{31}\text{P}\}$ REDOR para as amostras da série NW. Para os vidros NW30 e NW35, foram obtidas curvas em três regiões espectrais diferentes, medindo a evolução das intensidades dos picos individuais em $\sim -77 \text{ ppm}$, (atribuído a espécies $P - F$), $\sim -150 \text{ ppm}$ (compreendendo picos ao redor de -120 a -150 ppm) e $\sim -222 \text{ ppm}$ (espécies NaF). Já para NW40 a NW50, a diferença de sinal REDOR para a linha $P - F$ pôde ser resolvida, contudo mostra uma forte sobreposição com as linhas centrais, enquanto que a diferença de sinal do NaF foi impossibilitada de ser calculada. Por último, em NW55 e NW60, a integral do sinal inteiro foi considerada, devido à falta de resolução. Por questão de comparação, a curva REDOR do composto modelo monofluorofosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) é ilustrada na Figura 5.10. Nessa amostra, existem dois sítios de flúor, ambos ligados a átomos de P ^[130]. Cálculos de Van Vleck considerando as distâncias $P \cdots F$ no $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ cristalino dão os segundos momentos teóricos para os dois sítios de F: $10,4 * 10^8$ e $9,48 * 10^8 \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$. Uma simulação considerando um par de rotação $P - F$ com um segundo momento efetivo dado pelo valor médio de $M_{2(P-F)}$ é ilustrado na Figura 5.10 pela curva cinza. Apesar de NW50, em que se observa uma sobreposição de sinais considerável, a curva em torno de -77 ppm apresenta uma defasagem REDOR comparável à observada para o composto modelo $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, o que confirma a atribuição deste pico às espécies de flúor ligadas a fósforo. Valores de $M_{2(P-F)}$ foram obtidos a partir de análises parabólicas do regime de decaimento inicial ^[111; 131]. As curvas ajustadas estão exibidas na forma tracejada na Figura 5.10 e os resultados estão dispostos na Tabela 5.6. Os valores consideráveis de M_2 observados para átomos de flúor não ligados a fósforo indicam uma proximidade espacial de ambos. Deste modo, pode-se afirmar que fluoreto e fosfato não ocorrem em domínios separados por fase.

FIGURA 5.10 – Curvas de defasagem $^{19}\text{F} \{^{31}\text{P}\}$ REDOR para diferentes regiões do espectro de ^{19}F MAS-NMR obtidas das amostras da série NW e da amostras cristalina $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. As curvas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$, e a contínua representa uma simulação SIMPSON considerando um sistema de dois spins com um momento secundário efetivo calculado a partir da estrutura cristalina $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ usando a equação (4.06).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.6 – Valores de M_2 obtidos experimentalmente a partir de dados de REDOR para diferentes pares de núcleos. Momentos de compostos cristalinos usados como referência também são mostrados.

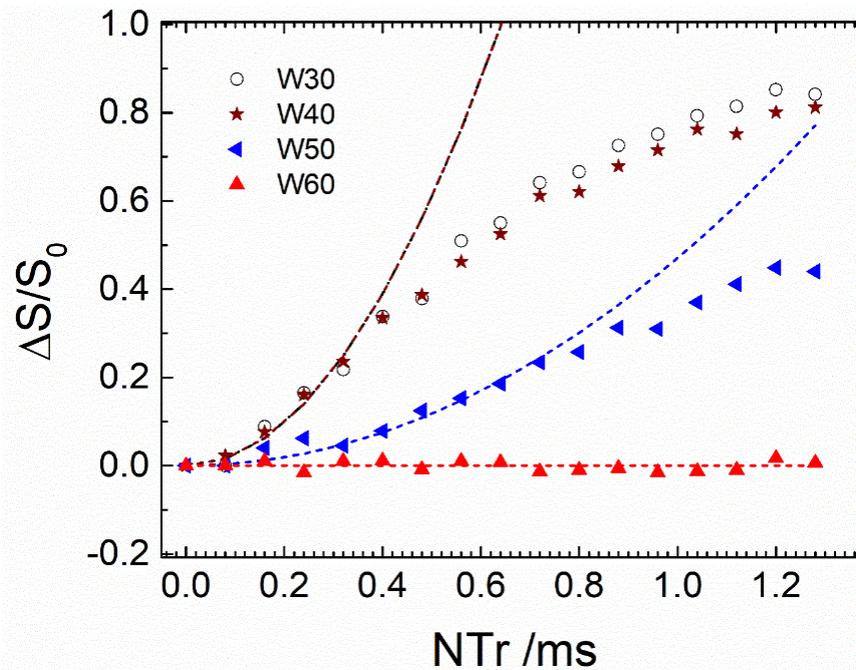
$M_2 / 10^6 \text{ s}^{-2}$ ($\pm 10\%$)	NW30	NW35	NW40	NW45	NW50	NW55	NW60	⁴ NW70	Na ₂ PO ₃ F	NaPO ₄ WO ₂	(NaPO ₃) _n
³¹ P { ²³ Na}	¹ Teo.	-	-	-	-	-	-	-	65,1	20,5	30,2 / 27,6
	² Exp.	20,3	-	15,6	-	12,9	-	9,5	6,1	-	11,6 / 7,6
²³ Na { ³¹ P}	¹ Teo.	-	-	-	-	-	-	-	6,43	2,8 / 6,6	5,7
	² Exp.	1,9	2,1	2,0	1,9	1,9	1,9	1,8	2,0	-	2,3
¹⁹ F { ²³ Na}	¹ Teo.	-	-	-	-	-	-	-	460	-	-
	² Exp.	21,2	21,2	15,0	15,9	6,3	7,6	6,9	-	18,1	-
²³ Na { ¹⁹ F}	¹ Teo.	-	-	-	-	-	-	-	74,1	-	-
	² Exp.	35,2	36,7	18,6	20,6	11,0	7,5	4,8	-	29,5	-
⁹ F { ³¹ P}	¹ Teo.	-	-	-	-	-	-	-	99,7	-	-
	² Exp.	12,4	13,1	12,1	11,6	10,8	11,2	10,3	-	79,8	-
³¹ P { ⁹ F}	³ Corr.	-	-	-	-	-	-	-	945	-	-
	² Exp.	1,8	-	1,8	-	3,6	-	0	-	-	-

¹Valores teóricos ²Valores experimentais ³Valores corrigidos ⁴Vidro produzido apenas para este experimento

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.11 dispõe os resultados de $^{31}\text{P} \{^{19}\text{F}\}$ REDOR para amostras NW30, NW40, NW50 e NW60. Os valores de $M_{2(P-F)}$ foram obtidos a partir de análises parabólicas do regime de decaimento inicial ^[111; 131]. As curvas ajustadas estão na forma tracejada e os resultados estão apresentados na Tabela 5.6.

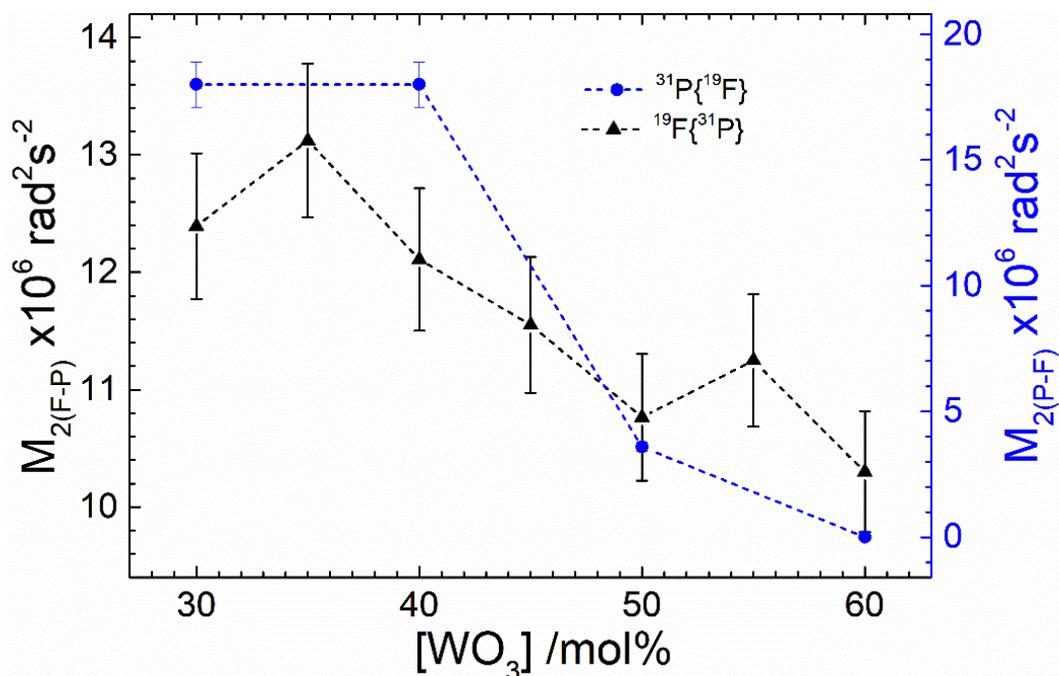
FIGURA 5.11 – Curvas de defasagem $^{31}\text{P} \{^{19}\text{F}\}$ REDOR para NW30, NW40, NW50 e NW60. Linhas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.12 compara os dois valores de $M_{2(P-F)}$ e $M_{2(F-P)}$ obtidos por $^{19}\text{F} \{^{31}\text{P}\}$ REDOR e $^{31}\text{P} \{^{19}\text{F}\}$ REDOR em função do aumento do teor de WO_3 nos vidros. Os dois momentos decrescem conforme adiciona-se tungstênio, indicando a proximidade espacial entre P e F e/ou diminuição do número de vizinhos mútuos.

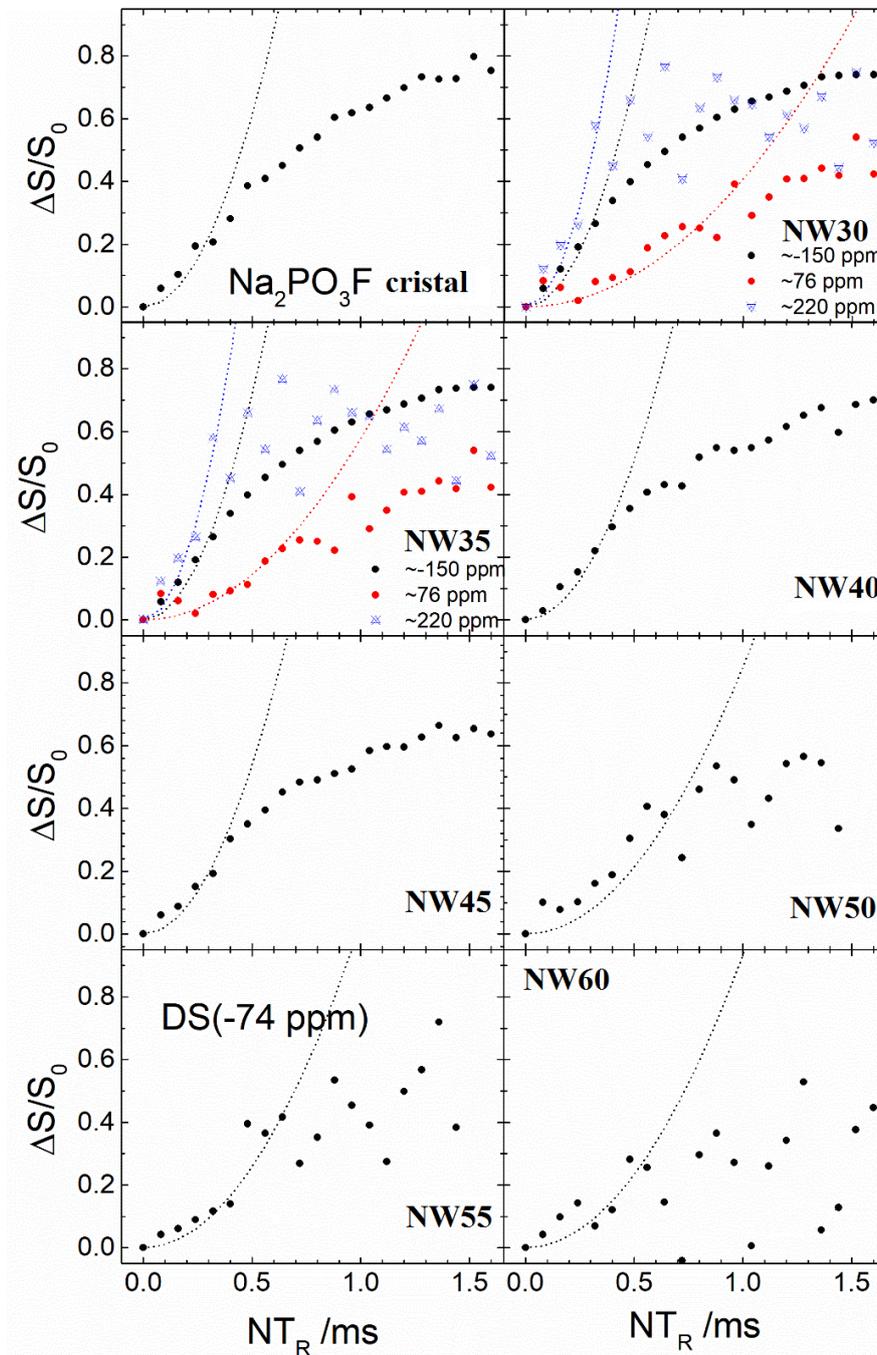
FIGURA 5.12 – Valores de $M_{2(F-P)}$ e $M_{2(P-F)}$ obtidos por experimentos $^{19}\text{F}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR e $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ REDOR respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

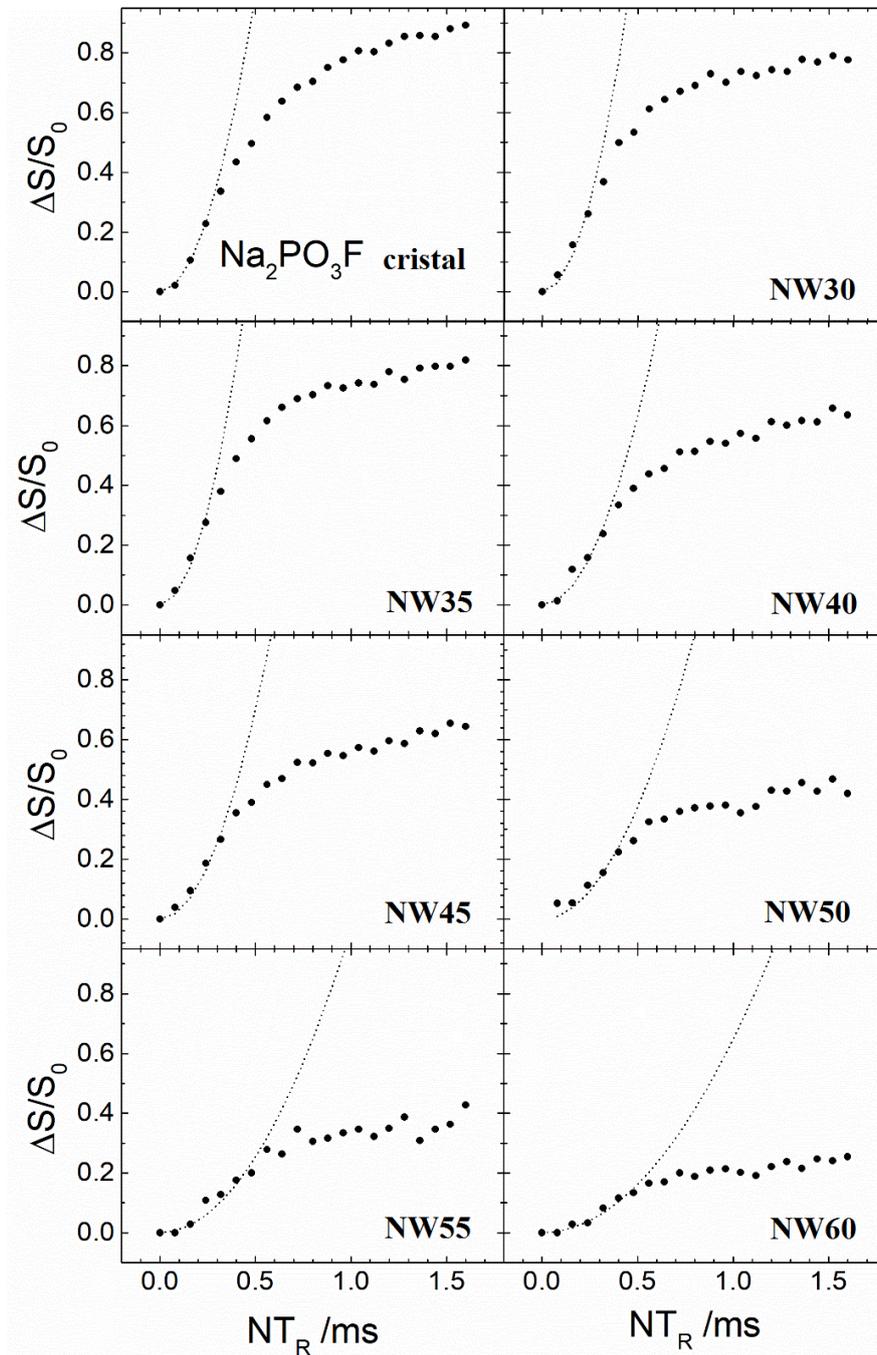
De forma análoga à análise de ressonância dupla $^{31}\text{P}\text{-}^{19}\text{F}$, experimentos REDOR de $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ e $^{23}\text{Na}\{^{19}\text{F}\}$ para as amostras NW30, NW35, NW40, NW45, NW50, NW55 e NW60 foram feitos. As curvas de defasagem estão dispostas nas Figuras 5.13 e 5.14 respectivamente. Apesar da baixa intensidade e algum grau de sobreposição com as linhas centrais, o pico em $\sim -222 \text{ ppm}$ mostra uma forte defasagem no $^{19}\text{F}\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR. Valores de segundo momento foram obtidos através de análises parabólicas das curvas das Figuras 5.13 e 5.14 e estão apresentados na Tabela 5.6.

FIGURA 5.13 – Curvas de defasagem ^{19}F $\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR para diferentes regiões do espectro de ^{19}F MAS-NMR obtidas das amostras da série NW e da amostras cristalina $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$. As curvas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

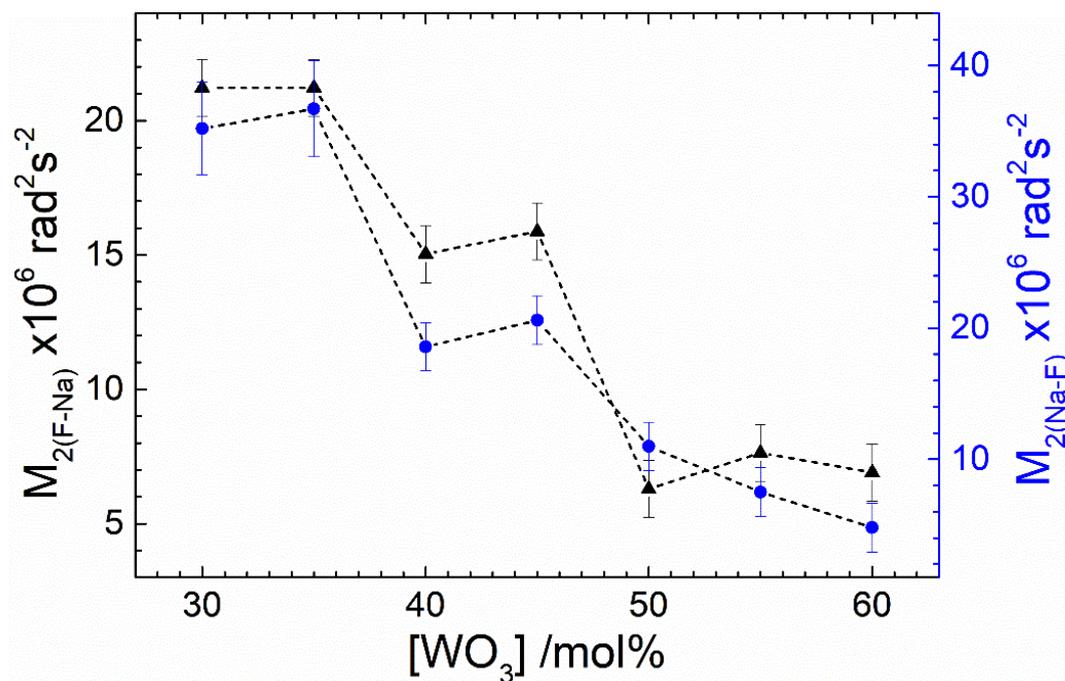
FIGURA 5.14 – Curvas de defasagem $^{23}\text{Na} \{^9\text{F}\}$ REDOR das amostras da série NW. As curvas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados, analisados dentro do intervalo $0 \leq \frac{\Delta S}{S_0} < 0,2$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.15 compara os valores de $M_{2(Na-F)}$ e $M_{2(F-Na)}$ obtidos por ^{19}F $\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR e ^{23}Na $\{^{19}\text{F}\}$ REDOR em função do aumento do teor de WO_3 nos vidros. Nas amostras NW30 e NW35, os segundos momentos são bem próximos aos do observado em $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ cristalino, sugerindo que domínios sódio-fluoreto-fosfato dominam a rede de vidros com baixa proporção de tungstênio. Ambos os valores de M_2 decaem com o incremento de WO_3 . Essa tendência pode indicar uma conformação preferencial de átomos de F com W, como já indicado pela diminuição de $M_{2(P-F)}$ e $M_{2(F-P)}$ durante a mesma substituição (Figura 5.12).

FIGURA 5.15 – Valores de $M_{2(Na-F)}$ e $M_{2(F-Na)}$ obtidos por experimentos ^{19}F $\{^{23}\text{Na}\}$ REDOR e ^{23}Na $\{^{19}\text{F}\}$ REDOR respectivamente.

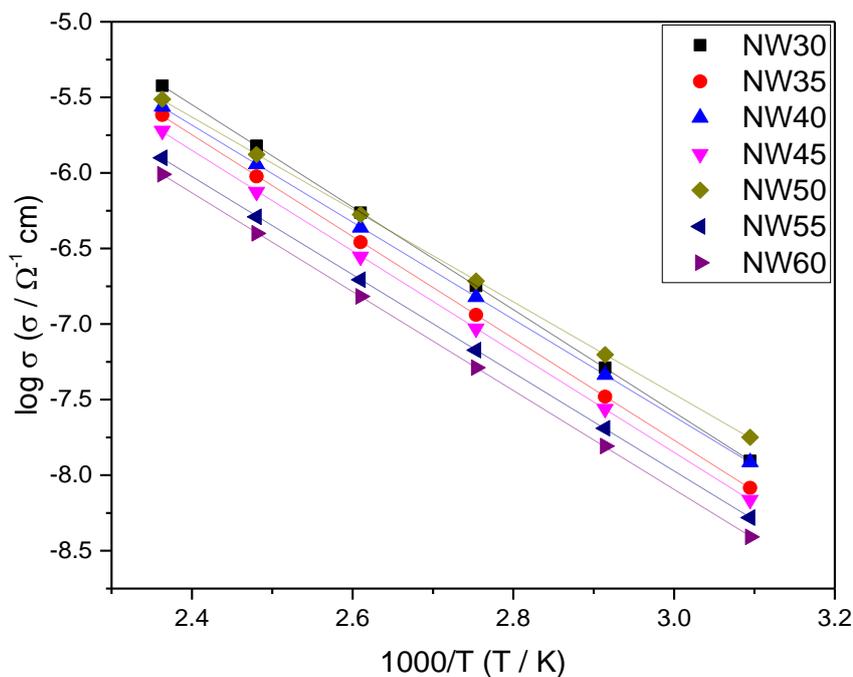


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.1.5 - Espectroscopia de Impedância

Curvas de condutividade iônica dependente da temperatura estão mostradas na Figura 5.16. As amostras seguem comportamento do tipo Arrhenius para condutividade iônica e, com exceção das amostras com alto teor de tungstênio (maior ou igual a 50 % *mol*) as curvas são aproximadamente similares. A substituição por fluoreto de sódio gera um aumento de condutividade, mesmo que a E_a permaneça constante. Uma causa desse comportamento deve-se, naturalmente, ao incremento de Na^+ e F^- e, com um maior número desses íons, a condutividade eleva-se em uma ordem de grandeza.

FIGURA 5.16 – Condutividade iônica dependente da temperatura do interior das amostras W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. Todas apresentaram comportamento do tipo Arrhenius.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Como esperado e observado por Raman e NMR, a substituição de WO_3 por NaF resulta na diminuição da quantidade de ligações $P - O - W$ e $W - O - W$. Esperava-se que a possibilidade de formação de domínios, como os que surgiram dos canais formados por WO_3 (seção 1.8), pudesse propiciar um caminho para a condução de íons Na^+ com maior facilidade do que em amostras com menor proporção de WO_3 [53].

Este fenômeno é devido à formação de mais unidades $Q_{mW}^{(0)}$. Posto que os átomos de flúor encontram-se nas ligações $P - F$ e $W - F$ (ver Figuras 5.3 e 5.5), pode-se afirmar que a mobilidade de Na^+ é, majoritariamente, responsável pela condutividade iônica destes vidros. A Tabela 5.7 apresenta os valores calculados de energia de ativação E_a , fator pré-exponencial σ_0 e condutividade iônica a 90°C (363 K) σ_{363} . Os valores praticamente constantes de E_a podem ser explicados pela disposição do sódio na matriz vítrea, na forma $P - O^-Na^+$, enquanto que o crescimento de σ_0 deve-se a acumulação da quantidade de sódio durante a permuta de WO_3 por NaF.

TABELA 5.7 – Valores calculados de energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade iônica a 90°C (363 K) para os vidros.

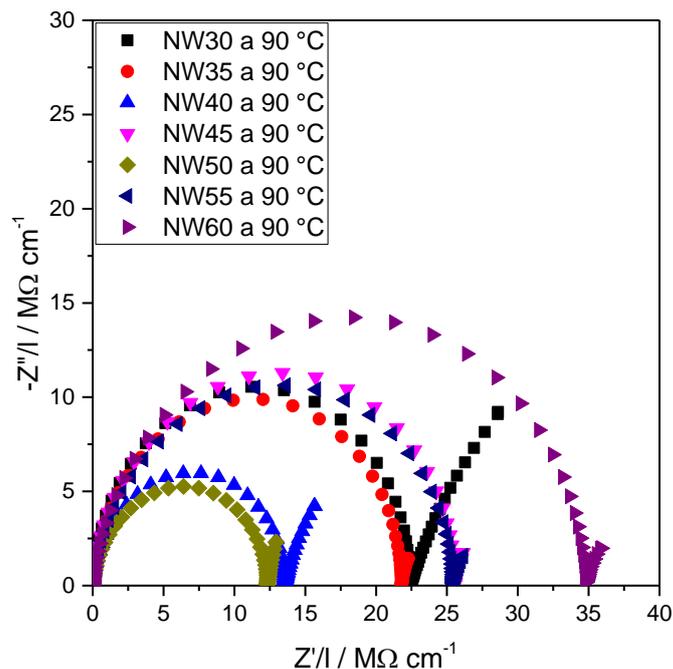
Amostra	E_a / eV	$\sigma_0 / \Omega^{-1} \text{ cm}$	$\sigma_{363} / 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}$
NW30	0,67	388	1,36
NW35	0,67	217	1,14
NW40	0,64	107	1,50
NW45	0,66	139	0,93
NW50	0,61	50	1,93
NW55	0,64	59	0,67
NW60	0,65	52	0,51

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.17 mostra os Diagramas de Nyquist para todas as amostras, normalizados por suas respectivas espessuras, a 90°C . O semicírculo é

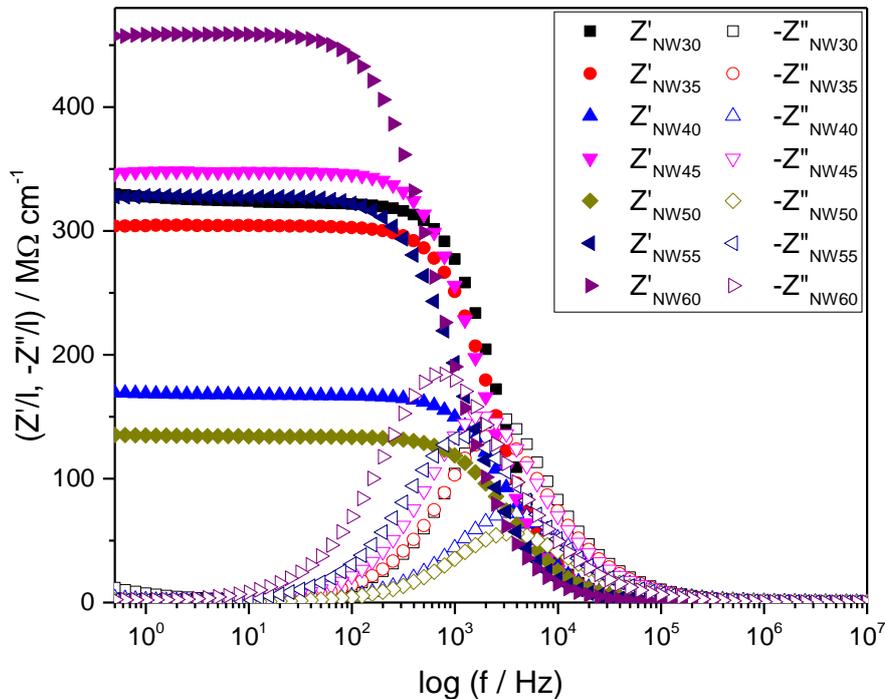
característico de materiais dielétricos, como vidros. Como fora descrito previamente, WO_3 reduz a impedância do material, e, por sua vez, sua resistência, para um valor mínimo em 50 % de tungstênio. Em seguida, ocorre um aumento no diâmetro do semicírculo. O mesmo fenômeno é observado nas curvas de Z' e Z'' em função da frequência angular, Figura 5.18. A redução da resistência, adquirida pela altura da curva Z' e pelo dobro da altura do pico de Z'' ; ocorre até atingir um valor mínimo, em NW50, seguido de um crescimento.

FIGURA 5.17 – Diagrama de Nyquist da série NW a 90 °C. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

FIGURA 5.18 – Variação de Z' e Z'' com a frequência angular a 90 °C das amostras da serie NW. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

As súbitas quedas e aumentos dos valores de σ_{300} podem ser causados por condutividade mista, iônica e eletrônica, das amostras. Vidros com maior teor de tungstênio exibiram uma coloração mais escura, a qual é atribuída à redução de W^{6+} a W^{5+} [114, 129].

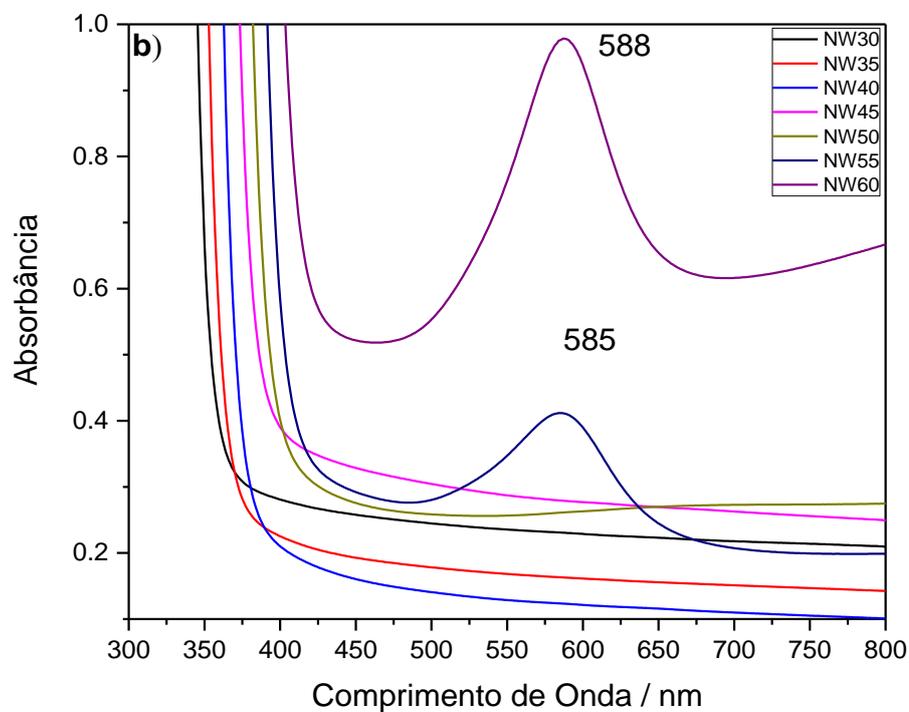
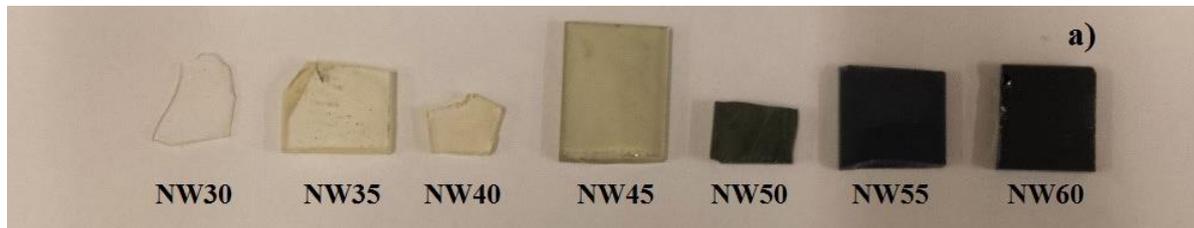
5.1.6 - Absorção na Região do UV-Vis

Uma vez que as amostras adquirem colorações diferentes, dependendo da composição, os espectros de absorbância na região do UV-Vis foram obtidos e estão dispostos na Figura 5.19. Observa-se, inicialmente, o aumento dos valores de comprimento de onda nas bordas de absorção, 345 – 403 *nm*. Isto é devido ao aumento de ligações predominantemente covalentes (e diminuição de iônicas) com o incremento de tungstênio na matriz vítrea. O que corrobora com o que fora encontrado por RAMAN, seção 5.1.3, e NMR, seção 5.1.4.

As amostras W50, W55 e W60 exibiram bandas em ~585 *nm*, correspondentes às transições $E_g \leftarrow T_{2g}$ do elétron d^1 presente em W^{5+} . Uma vez que W^{6+} tem configuração d^0 , não há bandas de absorção na faixa do visível e as amostras se apresentam amareladas devido à borda de absorção de tais vidros em torno de 400 *nm*. Todavia, em altos teores de tungstênio pode ocorrer uma redução do W originando espécies como W^{5+} . Tais íons possuem configuração d^1 e, como W ocupam um sítio octaédrico, os orbitais d antes degenerados desdobram em T_{2g} e E_g , permitindo, assim, transições $d - d$. Tais transições possuem energia na região do visível e foram relatadas por outros autores [114; 127; 132-133].

Por tais fatos, em altos teores de tungstênio, há grande competição entre condutividades iônica e eletrônica, devido a maior presença de espécies W^{5+} , enquanto que em baixos existe uma maior predominância iônica, menor quantidade de W^{5+} .

FIGURA 5.19 – Fotografia das amostras (a), da esquerda para a direita W30, W35, W40, W45, W50, W55 e W60. Espectro de absorção UV-Vis (b) dos vidros a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.1.7 - Conclusões Parciais

Um novo sistema vítreo foi sistematicamente sintetizado e caracterizado com relação as suas propriedades térmicas, estruturais e condutoras.

Embora tenham sido sintetizados vidros estáveis frente à cristalização, as propriedades condutoras ficaram aquém daquelas esperadas para um eletrólito usado em baterias de estado sólido. Este fato se deve, principalmente, à condutividade eletrônica que concorre com a iônica para as amostras contendo maior quantidade de WO_3 . Além de que apenas o íon sódio foi predominantemente responsável pela mobilidade iônica, posto que os átomos de flúor preferem ligar-se ou com fósforo ou com o tungstênio.

Todavia, os valores obtidos de condutividade não foram apreciáveis para uso como eletrólitos sólidos. Mesmo esses vidros possuindo características sustentáveis, por serem possuírem Na em sua composição, elemento facilmente encontrado na natureza.

Assim sendo, fez-se necessário a troca do fluoreto por um óxido, a fim de evitar ligações com fosforo e tungstênio; e do sódio pelo lítio, o qual possui raio iônico menor e potencial elétrico superior. Visando assim obter maiores valores de condutividade, mesmo tendo uma sustentabilidade menor.

5.2 - SÉRIE COM Li

Nesta segunda etapa, será discorrido acerca da produção e caracterização dos vidros de composição $\text{WO}_3-(\text{LiPO}_3)_n-\text{Li}_2\text{O}$, nomeados de acordo com a substituição realizada. O alvo principal é identificar a amostra que alcançar o maior valor de condutividade iônica e comparar com outros eletrólitos na literatura.

Novamente, as informações estruturais serão comparadas com os dados de condutividade, a fim de se compreender como este último ocorre nestas amostras.

5.2.1 - Diagrama Ternário

Nesta fase do trabalho, procurou-se compreender a influência estrutural sobre o transporte iônico nos vidros. Com esse intuito, usou-se lítio ao invés de sódio, visando obter melhores valores de condutividade. Posto que Li possui um menor raio iônico que Na e, por sua vez, maior mobilidade iônica que este último e, além disso, uma maior potencial padrão de oxidação.

Também foi substituído fluoreto de sódio por óxido de lítio, posto que, como visto na seção 5.1, o flúor prefere ligar-se ao tungstênio ou ao fósforo do que permanecer na sua forma iônica contribuindo para a diminuição da estabilidade vítrea. Assim sendo, o sistema estudado passou de $\text{WO}_3-\text{NaPO}_3-\text{NaF}$ para $\text{WO}_3-\text{LiPO}_3-\text{Li}_2\text{O}$.

Três famílias de vidros foram preparadas:

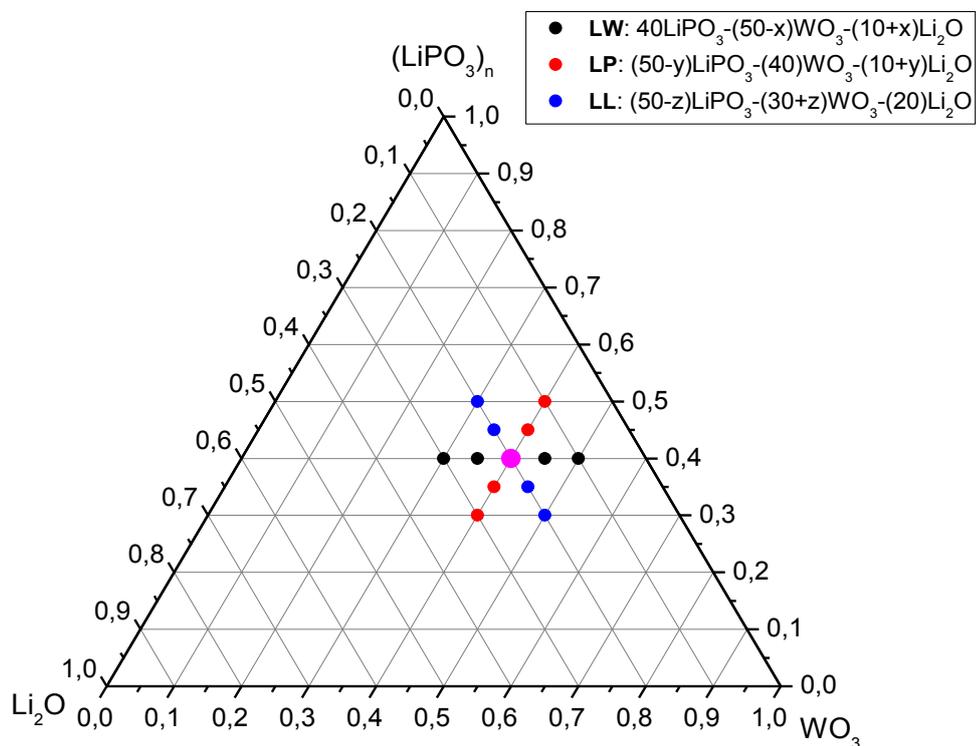
➤ **LW**, incrementando a proporção de WO_3 ($40\text{LiPO}_3-(50-x)\text{WO}_3-(10+x)\text{Li}_2\text{O}$, com $10 \leq x \leq 30$ (em % molar));

➤ **LP**, $(50-y)\text{LiPO}_3-(40)\text{WO}_3-(10+y)\text{Li}_2\text{O}$, com $10 \leq y \leq 30$ (em % molar);

➤ **LL**, $(50-z)\text{LiPO}_3-(30+z)\text{WO}_3-(20)\text{Li}_2\text{O}$, com $0 \leq z \leq 20$ (em % molar).

A Figura 5.20 ilustra todas as séries de amostras preparadas e a Tabela 5.8 resume as composições químicas estudadas. Vale ressaltar que os três grupos possuem a mesma amostra central de composição 0,40 $(\text{LiPO}_3)_n$ -0,40 WO_3 -0,20 Li_2O .

FIGURA 5.20 – Diagrama ternário das séries de amostras: LW, preto, LP, vermelho, e LL, azul. A amostra rósea, de composição 0,40 WO_3 0,40 $(\text{LiPO}_3)_n$ 0,20 Li_2O , está presente em todas as famílias supracitadas.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.8 – Composição química todas as amostras vítreas das séries LW, LP e LL.

Amostra	Composição em % molar		
	LiPO ₃	WO ₃	Li ₂ O
LW30	40	30	30
LW35	40	35	25
LW40 ¹	40	40	20
LW45	40	45	15
LW50	40	50	10
LP30	30	40	30
LP35	35	40	25
LP40 ¹	40	40	20
LP45	45	40	15
LP50	50	40	10
LL30	50	30	20
LL35	45	35	20
LL40 ¹	40	40	20
LL45	35	45	20
LL50	30	50	20

¹ amostras de mesma composição

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Curvas de DSC para as séries LW, LP e LL estão dispostas na Figura 5.21. Todos os vidros apresentaram valores de parâmetros de estabilidade térmica, $T_x - T_g > 100 \text{ }^\circ\text{C}$, com T_g crescendo linearmente com o respectivo incremento da série. As bandas abaixo da linha base, as quais ocorrem em algumas amostras a altas temperaturas, correspondem a fusão destes materiais durante o experimento.

Dentre as curvas, é interessante observar que nas famílias LW e LL, o incremento de trióxido de tungstênio leva ao aparecimento de picos de

cristalização. Isto sugere que a presença de WO_3 gera uma fase cristalina, embora esta não necessariamente seja semelhante ao composto de partida. Como visto na seção 5.1, a presença de tungstênio rompe as ligações de metafosfato unidimensionais (gerando ortofosfatos) e possui preferência na formação de clusters de WO_6 octaédricos. O oposto também é verificado em LP: aumento da proporção de $(\text{LiPO}_3)_n$ leva a supressão do pico de cristalização, uma vez que há uma maior formação de cadeias de metafosfato, aumentando a aleatoriedade da matriz vítrea, análogo ao composto de partida na forma pura.

As composições nominais, temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica de LW, LP e LL estão dispostos na Tabela 5.9.

FIGURA 5.21 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Respective valores de T_g e de T_x , quando identificados, estão dispostos sobre cada curva.

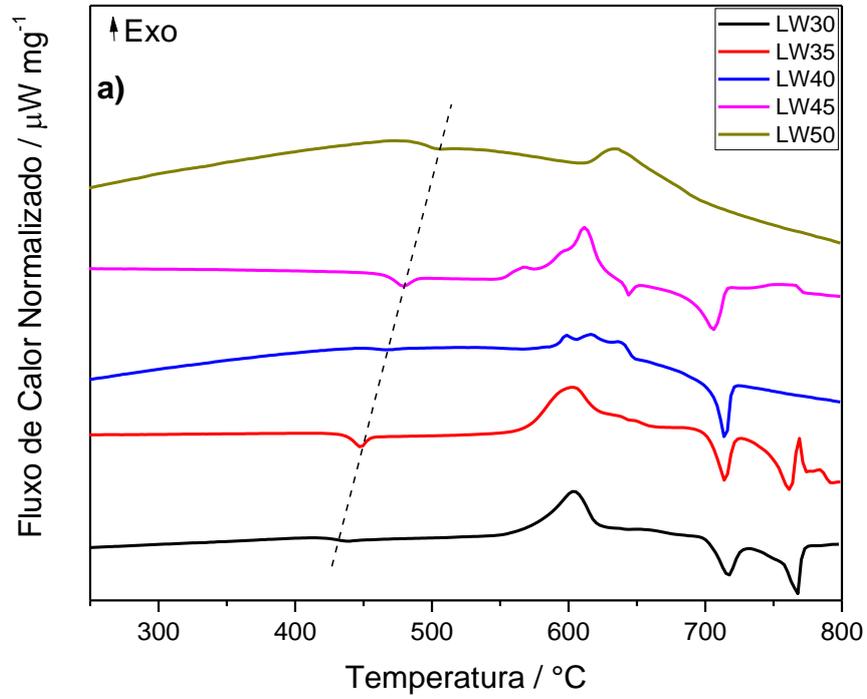


FIGURA 5.21 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Respective valores de T_g e de T_x , quando identificados, estão dispostos sobre cada curva (continuação).

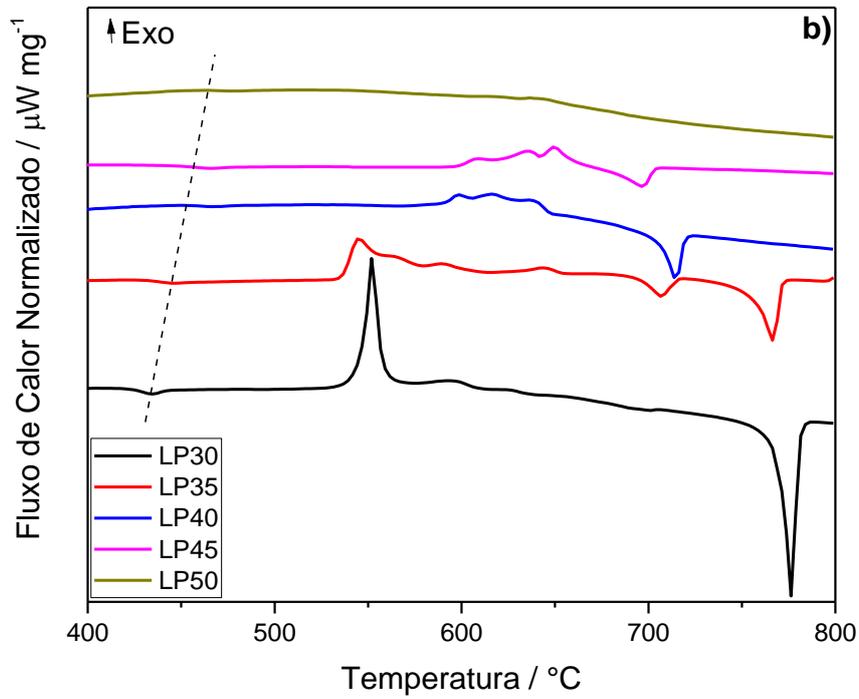
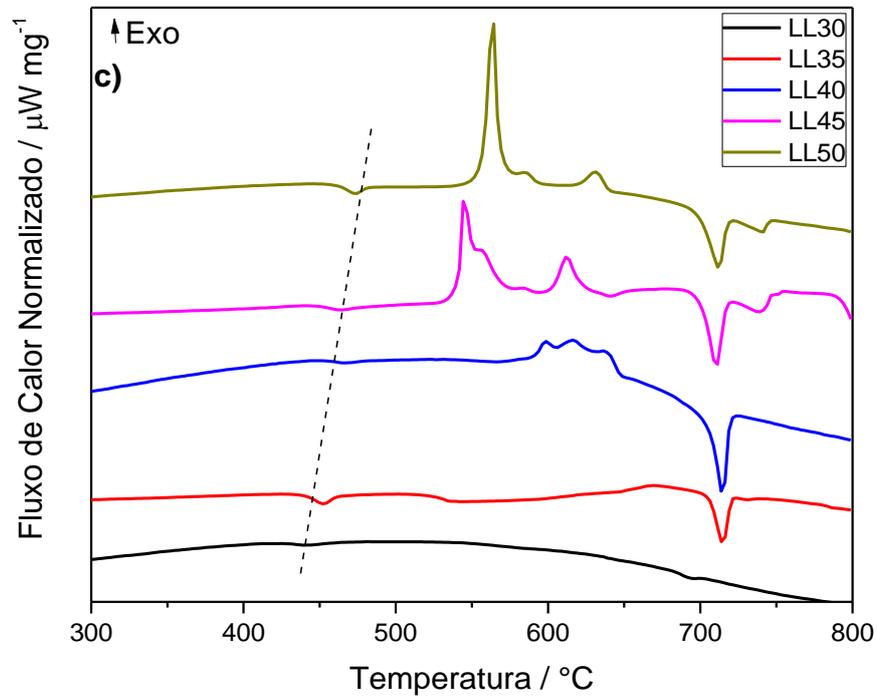


FIGURA 5.21 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Respetivos valores de T_g e de T_x , quando identificados, estão dispostos sobre cada curva (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.9 – Temperaturas características e parâmetros de estabilidade para todas as amostras vítreas das séries LW, LP e LL.

Amostra	Temperaturas Características / °C		Parâmetro de Estabilidade / °C
	Tg (± 2)	Tx (± 2)	Tx-Tg (± 2)
LW30	422	570	148
LW35	439	571	132
LW40	454	590	136
LW45	467	590	123
LW50	487	613	126
LP30	423	545	122
LP35	430	536	106
LP40	454	590	136
LP45	446	598	152
LP50	464	-	>200
LL30	430	-	>200
LL35	440	-	>200
LL40	454	590	136
LL45	450	541	91
LL50	461	557	96

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.22 ilustra o aumento da Tg para as três séries de amostras: LW ($r = 0,99792$), LP ($r = 0,92195$) e LL ($r = 0,92429$). Os valores de correlação se devem a substituição homogênea na matriz vítrea que ocorre de uma amostra para outra. Assim sendo, a estrutura vítrea não passa por mudanças estruturais intensas, sendo possível estabelecer certo padrão de comportamento nas substituições. Além do fato que é possível prever valores de temperatura de transição vítrea para uma amostra de composição diferente das apresentadas, porém que obedecem às condições preestabelecidas nas séries.

FIGURA 5.22 – Valores de temperatura de transição vítrea em função da composição para as séries (a) LW, (b) LP e (c) LL.

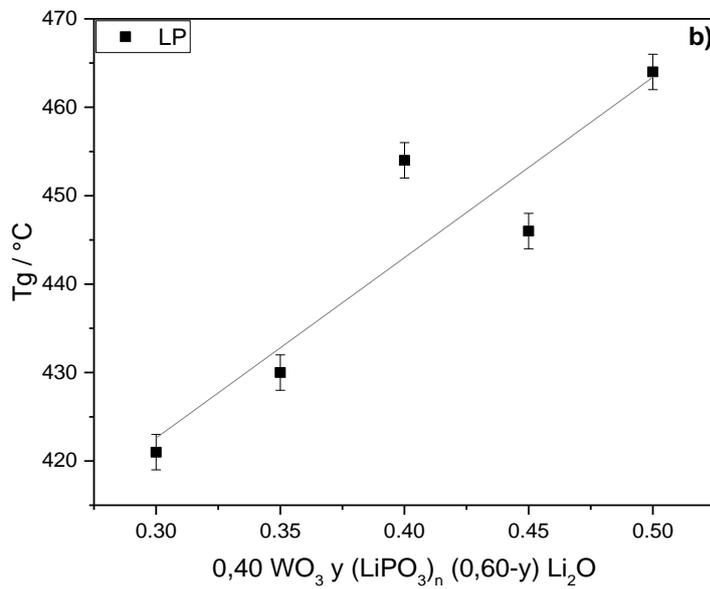
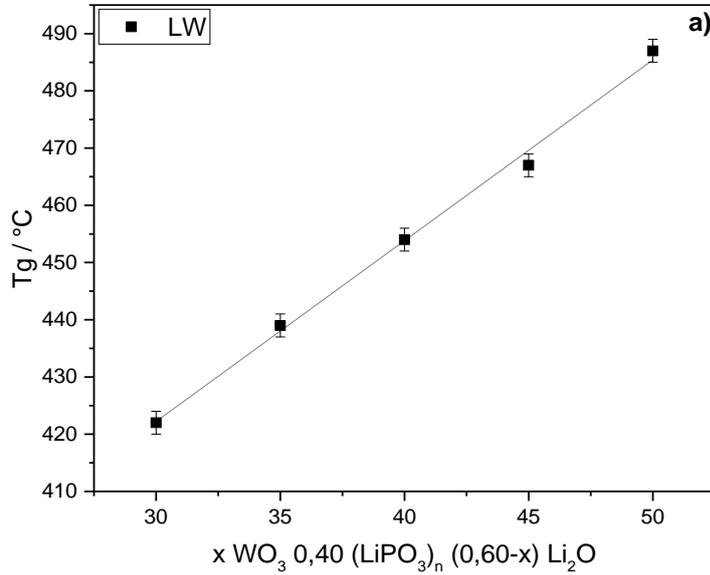
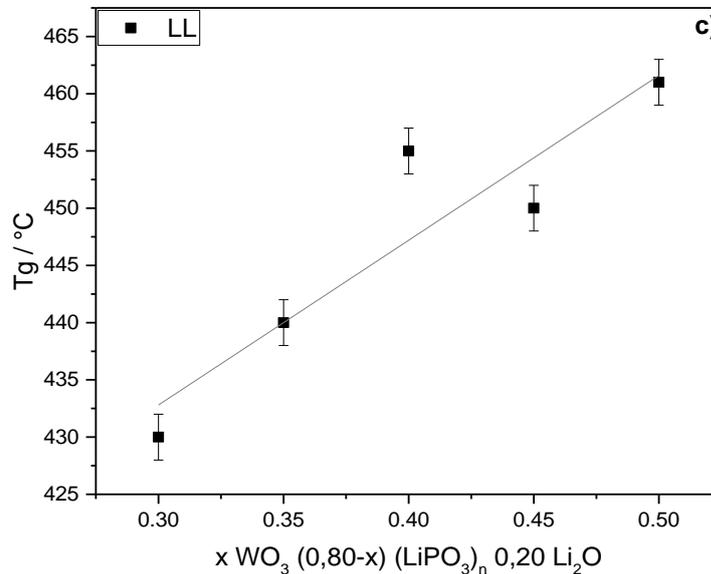


FIGURA 5.22 – Valores de temperatura de transição vítrea em função da composição para as séries (a) LW, (b) LP e (c) LL (continuação).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Com base nos resultados de análise térmica, entende-se que, de forma geral, a maior proporção de $(\text{LiPO}_3)_n$ fornece as amostras maior resistência à cristalização e o aumento de WO_3 diminui a estabilidade vítrea. Já a incorporação de óxido de lítio quebra as cadeias covalentes de oxigênio, diminuindo a conectividade da rede ^[114].

Ao comparar os sistemas com Li_2O com o previamente discutido em 5.1.2, pode-se observar que as substituições do $(\text{NaPO}_3)_n$ por $(\text{LiPO}_3)_n$ e do NaF por Li_2O foram favoráveis para a formação vítrea, pois também forneceram amostras muito estáveis frente a cristalização. Do ponto de vista do número de portadores de carga, o sistema com Li tem a vantagem de fornecer 3 átomos de lítio por fórmula, enquanto que uma composição similar ao sistema NW fornecia somente 2 átomos de sódio. Assim, como será abordado mais

adiante, a substituição de Na por Li foi favorável para o aumento da condutividade iônica.

5.2.3 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Curvas de espalhamento Raman para as três famílias de amostras são exibidas na Figura 5.23. As atribuições das bandas foram baseadas em publicações recentes [120; 119-122; 134]. Os valores de número de onda e seus respectivos modos vibracionais estão dispostos nas Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12. Todas as curvas foram deconvoluídas em 11 gaussianas e numeradas para facilitar a compreensão.

No caso da série LW, nota-se, conforme se insere WO_3 na matriz vítrea, a banda 9, referente ao estiramento das ligações $W - O$ terminais, se desloca de 935 para 960 cm^{-1} e da banda 7, relacionado ao estiramento assimétrico de $W - O - W$, desloca de 870 para 830 cm^{-1} , sendo que esta última apresenta aumento de intensidade. Isto é semelhante ao que ocorreu na série NW, seção 5.1.3, em que o aumento de tungstênio gera a formação de clusters de WO_6 octaédricos, interligados entre si, que despolimerizam a cadeia de fosfato até que adquiram configuração semelhante ao precursor cristalino.

Já na série LP, há ainda o deslocamento da banda 9, de 940 para 957 cm^{-1} , porém a intensidade é praticamente constante para a banda 7, $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, as curvas apresentam uma diminuição das intensidades relativas das bandas 6, estiramento simétrico da ligação $W - O - W$ em ~ 650 , e 3, deformações dos grupos PO_4 e WO_3 em $360 - 371 \text{ cm}^{-1}$. Isto ilustra o oposto do que ocorre em LW: aumento das cadeias de $P - O - P$ no vidro e, por conseguinte, substituição de ligações $W - O - W$ por $P - O - W$, o que afasta os grupos WO_6 octaédricos entre si. Tal fenômeno é evidenciado pelo

deslocamento da banda 8, referente ao estiramento das ligações $P - O$ terminais entre grupos PO_4 e WO_6 , posto que este sinal decresce na família LW e cresce na LP.

Por último, a série LL comporta-se semelhante ao LW, por também envolver introdução de tungstênio em sua estrutura. Isto é corroborado pelo aumento da intensidade das bandas 8, em $878 - 837 \text{ cm}^{-1}$, 6, em $644 - 657 \text{ cm}^{-1}$ e pelo deslocamento da banda 9, de 948 para 952 cm^{-1} . Concomitantemente, a diminuição da área da banda 3, em $367 - 375 \text{ cm}^{-1}$, existente devido à contribuição dos grupos PO_4 e WO_6 , ocorre pela subtração de fosfato na amostra. Isto é mais bem compreendido na Figura 5.23, a qual ilustra a diminuição da banda referente à deformação de grupo em PO_4 com o incremento de tungstênio.

Vale ressaltar que isso corrobora com o que fora descrito por DSC, seções 5.1.2 e 5.2.2. O teor de tungstênio influencia na formação de uma fase cristalina, rompendo as ligações poliméricas de metafosfato e formando um aglomerado de estruturas WO_6 octaédricas. Isto é verificado pelo aumento (ou diminuição no caso LP) das intensidades das bandas correspondentes aos estiramentos das ligações $P - O - W$ e $W - O - W$.

FIGURA 5.23 – Curvas de Espalhamento Raman de (a) $(\text{LiPO}_3)_n$, WO_3 , e Na_2WO_4 puras, para efeito de comparação, e das famílias (b) LW, (c) LP e (d) LL.

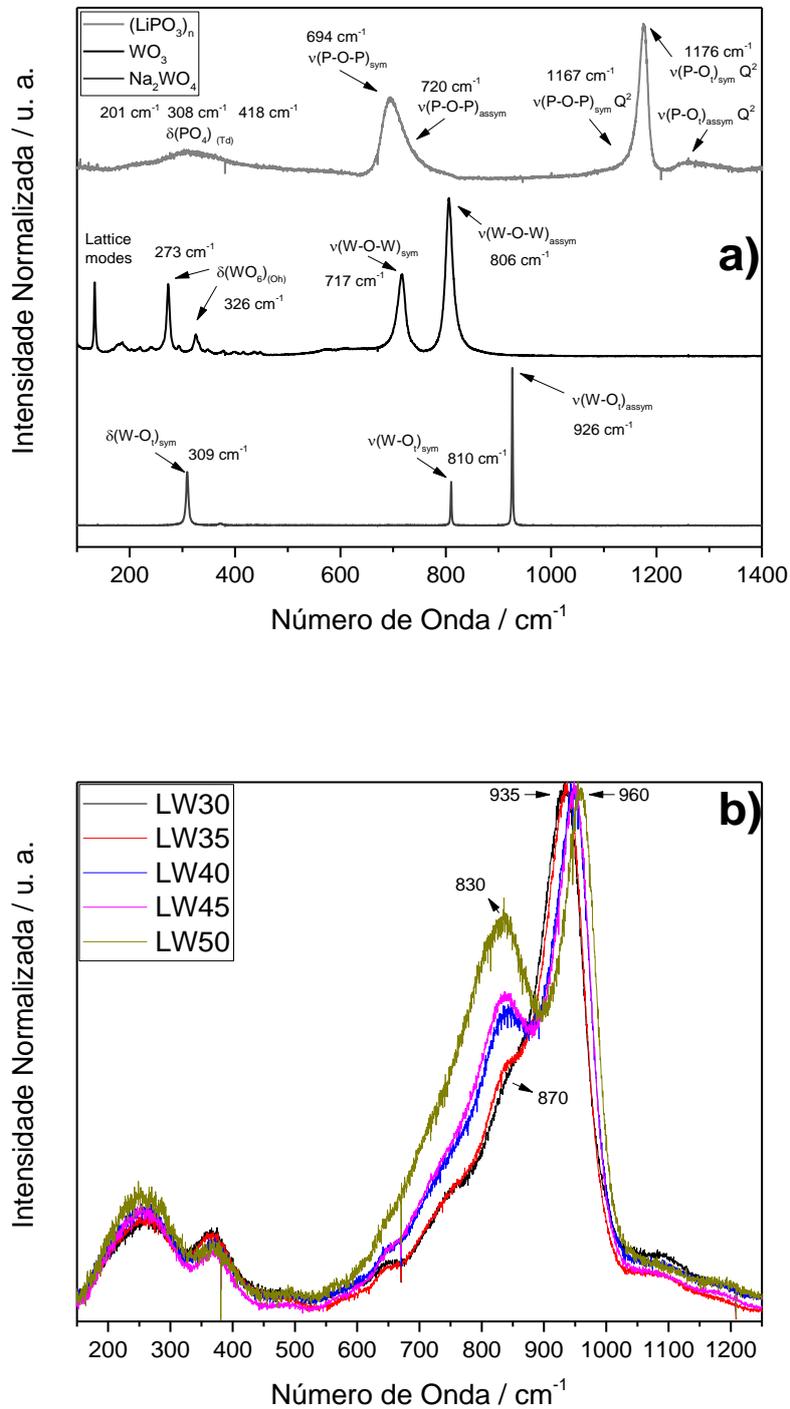
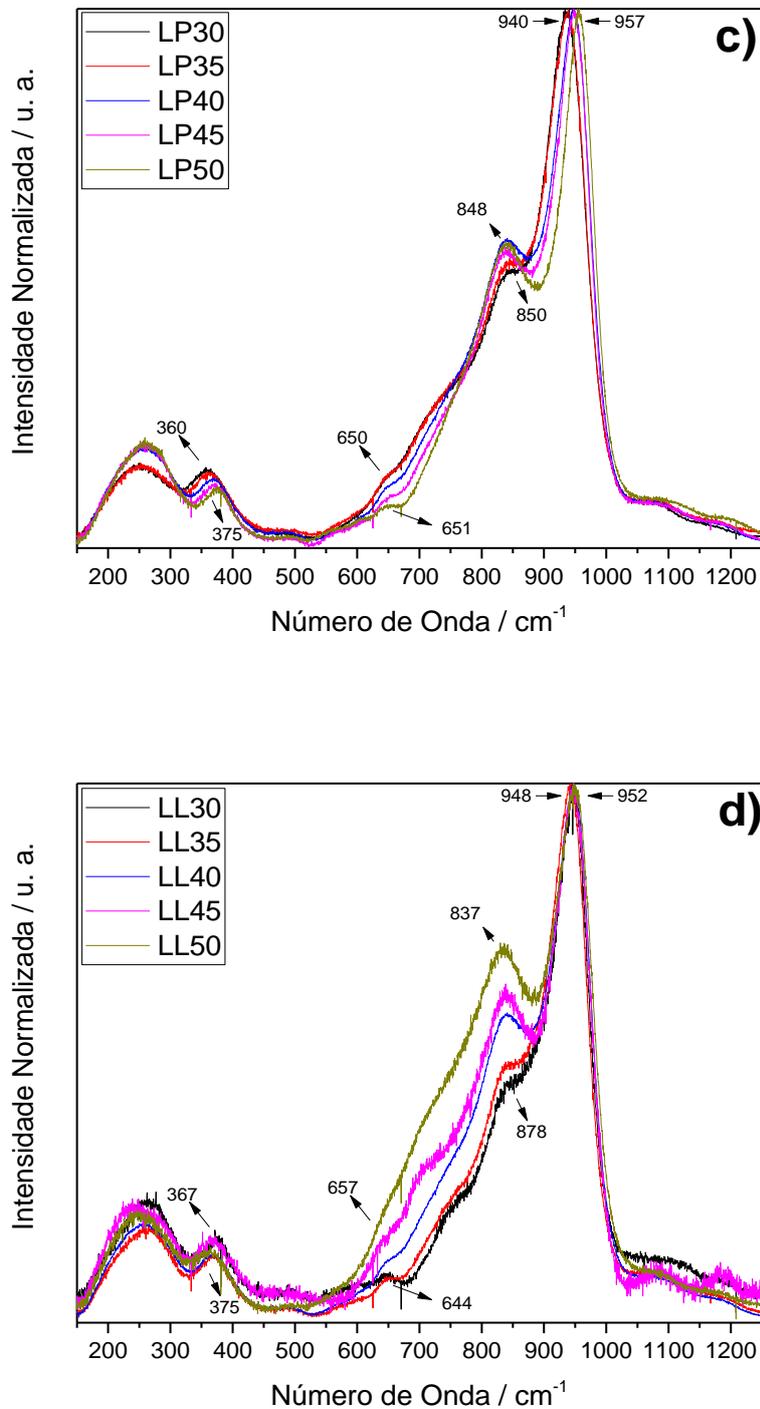


FIGURA 5.23 – Curvas de Espalhamento Raman de (a) $(\text{LiPO}_3)_n$, WO_3 , e Na_2WO_4 puras, para efeito de comparação, e das famílias (b) LW, (c) LP e (d) LL (continuação).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.10 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman para a série LW.

Número da Banda	Posição da Banda / cm^{-1}					Modo Vibracional	Referência
	LW30	LW35	LW40	LW45	LW50		
1	206	208	208	213	217	$\delta (\text{PO}_4)_{(\text{Td})}$	110
2	271	270	266	273	275	$\delta (\text{WO}_6)_{(\text{Oh})}$	109, 124
3	367	367	371	371	372	$\delta (\text{PO}_4)_{(\text{Td})}$ e $\delta (\text{WO}_3)_{(\text{Oh})}$	110, 124
4	451	441	477	470	486	$\delta (\text{PO}_4)_{\text{as}}$	110
5	585	578	576	575	575	$\delta (\text{P-O-P})$	107
6	647	653	661	660	651	$\nu (\text{W-O-W})_{\text{s}}$	107, 109, 110
7	734	730	729	725	710	$\nu (\text{W-O-W})_{\text{as}}$	107, 109, 110
8	883	869	851	846	833	$\nu (\text{P-O}_t)$ in $\text{PO}_4\text{-WO}_3$	110
9	936	939	949	951	960	$\nu (\text{W-O}_t)$ em unidades WO_6	109, 110
10	1087	1084	1070	1048	1050	$\nu (\text{PO}_2)_{\text{as}}$	107, 110
11	1188	1185	1191	1137	1121	$\nu (\text{P-O}_t)$	109

as – assimétrico, s – simétrico, Td – tetraédrico, Oh - octaédrico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.11 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman para a série LP.

Número da Banda	Posição da Banda / cm ⁻¹					Modo Vibracional	Referência
	LP30	LP35	LP40	LP45	LP50		
1	204	209	211	206	203	δ (PO ₄) _(Td)	110
2	259	265	273	265	264	δ (WO ₆) _(Oh)	109, 124
3	362	365	371	373	376	δ (PO ₄) _(Td) e δ (WO ₃) _(Oh)	110, 124
4	425	434	466	465	377	δ (PO ₄) _{as}	110
5	578	578	576	576	572	δ (P-O-P)	107
6	663	659	660	655	644	ν (W-O-W) _s	107, 109, 110
7	733	730	729	726	727	ν (W-O-W) _{as}	107, 109, 110
8	851	854	851	851	848	ν (P-O _t) in PO ₄ -WO ₃	110
9	939	941	949	950	957	ν (W-O _t) em unidades WO ₆	109, 110
10	1028	1060	1072	1076	1077	ν (PO ₂) _{as}	107, 110
11	1174	1183	1190	1190	1209	ν (P-O _t)	109

as – assimétrico, s – simétrico, Td – tetraédrico, Oh - octaédrico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.12 – Atribuição de bandas obtidas por espalhamento Raman para a série LL.

Número da Banda	Posição da Banda / cm ⁻¹					Modo Vibracional	Referência
	LL30	LL35	LL40	LL45	LL50		
1	202	214	208	233	232	δ (PO ₄) _(Td)	110
2	258	276	268	293	289	δ (WO ₃) _(Oh)	109, 124
3	362	369	372	366	364	δ (PO ₄) _(Td) e δ (WO ₃) _(Oh)	110, 124
4	426	463	466	473	496	δ (PO ₄) _{as}	110
5	576	580	574	613	570	δ (P-O-P)	107
6	658	652	661	641	659	ν (W-O-W) _s	107, 109, 110
7	732	731	729	708	721	ν (W-O-W) _{as}	107, 109, 110
8	849	867	851	844	837	ν (P-O _t) in PO ₄ -WO ₃	110
9	939	944	949	949	952	ν (W-O _t) em unidades WO ₆	109, 110
10	993	1080	1073	1075	1054	ν (PO ₂) _{as}	107, 110
11	1397	1181	1189	1192	1141	ν (P-O _t)	109

as – assimétrico, s – simétrico, Td – tetraédrico, Oh - octaédrico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.2.4 - Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido

Resultados de ^{31}P INADEQUATE refocado e as curvas de ^{31}P MAS-NMR, juntamente com o modelo de deconvolução sugerido, de LW, LP e LL estão dispostas na Figura 5.24. Todos os picos se apresentaram largos e assimétricos, o que mostra que há sobreposição de linhas de ressonância, relacionado à existência de unidades de fósforo em diferentes ambientes químicos.

De forma análoga ao que foi visto na seção 5.1.4, o incremento de tungstênio leva ao deslocamento para valores mais negativos de desvio químico em LW, posto que a substituição das ligações $P - O - P$ por $P - O - W$ acarreta numa menor diferença de eletronegatividade entre os átomos, aumentando o efeito de blindagem no campo magnético exposto. Todavia, no caso de LL não se observa uma mudança apreciável de desvio, uma vez que há uma grande presença de íons Li^+ , que quebram as ligações covalentes com oxigênio (seções 5.2.2 e 5.2.3) diminuindo o efeito de blindagem do campo magnético aplicado e passando levemente para valores mais positivos de deslocamento químico. É curioso notar que, mesmo mantendo o teor de WO_3 constante, a família LP também sofre locomoção dos sinais para valores mais negativos. Isto se deve ao fato de (como visto nas seções 5.1.2, 5.1.3, 5.2.2 e 5.2.3) a introdução de tungstênio quebra as cadeias de metafosfato unidimensionais, transformando essas unidades em ortofosfatos tridimensionais. Como o metafosfato tem menor número de oxigênios ligados ao fósforo do que o ortofosfato (e geometrias distintas), o primeiro terá maior blindagem do que o segundo, gerando o deslocamento também para valores negativos, segundo o incremento de $(\text{LiPO}_3)_n$.

Picos de $Q_{mW}^{(1)}$ (ver Figuras 5.6 e 5.7) também foram obtidos por ^{31}P INADEQUATE refocado para as 3 classes de vidros. Constata-se que há um decréscimo na área desses em LW e LL e um incremento em LP, em virtude da

quebra e reforma da polimerização das cadeias de fosfato respectivamente, segundo descrito nas seções 5.1.3, 5.1.4 e 5.2.3. Valores de deslocamento químico e área dos picos de $Q_{mW}^{(1)}$ e $Q_{mW}^{(0)}$, bem como a relação destes, para LW, LP e LL estão apresentados na Tabela 5.13.

FIGURA 5.24 – Sobreposição dos espectros de 1D INADEQUATE refocado e de ^{31}P MAS-NMR de pulso simples dos vidros (a) LW, (b) LP e (c) LL. Espectro refocado INADEQUATE aparece na coloração esverdeada.

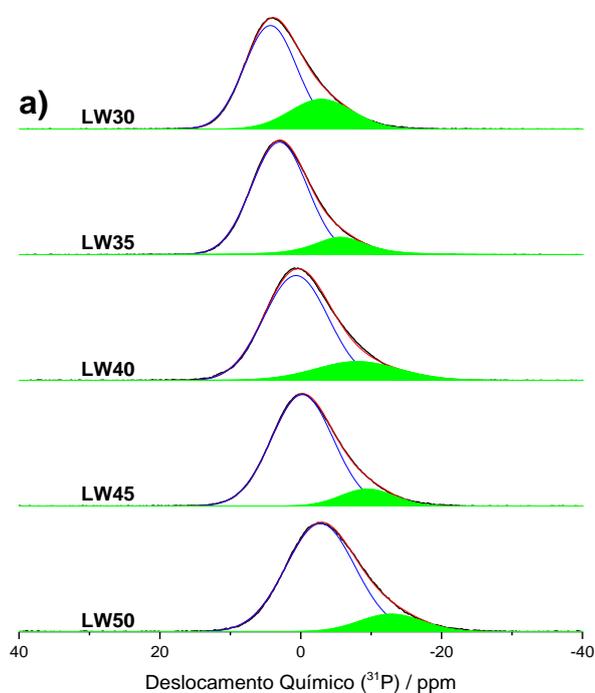
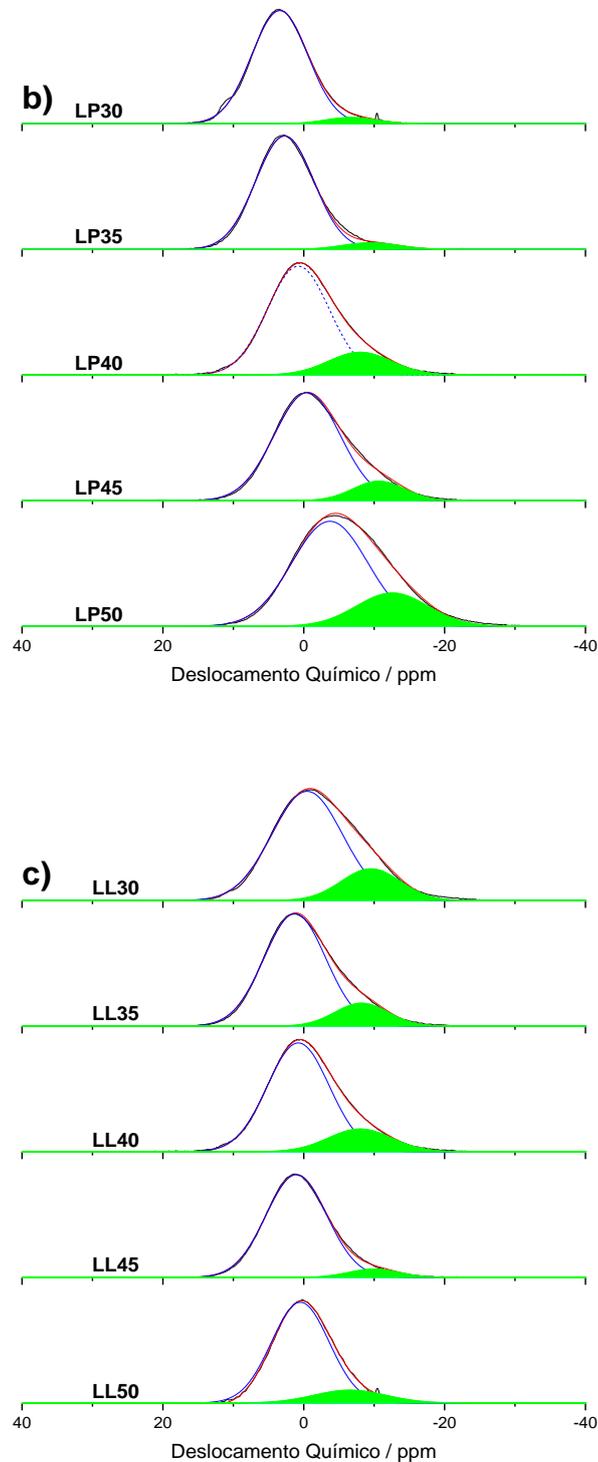


FIGURA 5.24 – Sobreposição dos espectros de 1D INADEQUATE refocado e de ^{31}P MAS-NMR de pulso simples dos vidros (a) LW, (b) LP e (c) LL. Espectro refocado INADEQUATE aparece na coloração esverdeada (continuação).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.13 – Valores de deslocamento isotrópico ^{31}P e as áreas relativas das espécies individuais de fosfato $Q_{mW}^{(n)}$, determinadas a partir de deconvolução dos espectros de pulso único ^{31}P MAS-NMR para as amostras das série LW, LP e LL.

Amostra	$Q_{mW}^{(0)}$		$Q_{mW}^{(1)}$		$Q_{mW}^{(1)}/Q_{mW}^{(0)}$
	δ / ppm	Área / %	δ / ppm	Área / %	
LW30	4,30	72	-2,94	28	0,39
LW35	3,03	82	-5,63	18	0,22
LW40	0,72	83	-8,02	17	0,20
LW45	-0,22	87	-9,46	13	0,15
LW50	-2,80	86	-12,08	14	0,16
LP30	3,30	100	-	-	0,00
LP35	2,70	94	-9,52	6	0,06
LP40	0,77	81	-7,98	19	0,24
LP45	-0,49	86	-10,66	14	0,16
LP50	-3,71	74	-12,56	26	0,34
LL30	-0,48	78	-9,53	22	0,28
LL35	1,26	83	-8,21	17	0,20
LL40	0,77	81	-7,98	19	0,23
LL45	1,05	93	-9,97	7	0,07
LL50	0,48	84	-6,56	16	0,19

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.2.5 - Espectroscopia de Impedância

Curvas de condutividade iônica dependente da temperatura das series LW, LP e LL estão dispostas na Figura 5.25. Todos os vidros apresentam comportamento do tipo Arrhenius para condutividade iônica, com curvas aproximadamente similares.

LW e LP mostraram uma queda de condutividade, caracterizada pela redução de seus respectivos fatores pré-exponenciais σ_0 . A causa disso é o aumento das distâncias interatômicas entre grupos $P - O^-Li^+$ na matriz vítrea. Na primeira família, a formação de ligações $W - O - W$, por conseguinte de

clusters de WO_6 , eleva a área e a quantidade de regiões modificadas na MRN (seção 1.6) descrita por GREAVES ^[53], dificultando, assim, a mobilidade dos íons Li^+ . De modo análogo, porém inverso, um maior número de $P - O - P$ aumenta a área de regiões formadoras que também prejudicam a locomoção iônica. Para ambos os casos, a condutividade ótima encontra-se antes do início da serie, referente a sua composição química.

Por sua vez, no caso LL, é apreciada uma elevação em LL35, seguida de repetidas quedas. Isto mostra que há um valor máximo de condutividade iônica nesta amostra e, dada a grande competição entre a crescente população de Li^+ , estes têm cada vez mais dificuldade de se mover na matriz, gerando um aumento da dieletricidade.

A Tabela 5.14 resume os valores calculados de energia de ativação E_a , fator pré-exponencial σ_0 e condutividade iônica a 90°C (363 K) σ_{363} das famílias LW, LP e LL.

FIGURA 5.25 – Condutividade iônica dependente da temperatura do interior das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas apresentaram comportamento do tipo Arrhenius.

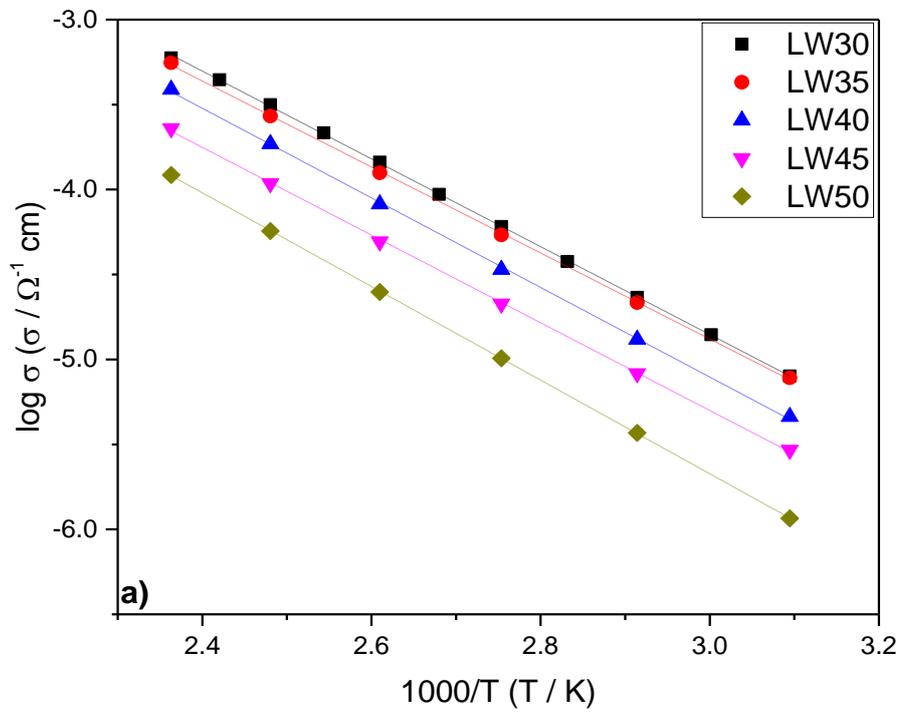


FIGURA 5.25 – Condutividade iônica dependente da temperatura do interior das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas apresentaram comportamento do tipo Arrhenius (continuação).

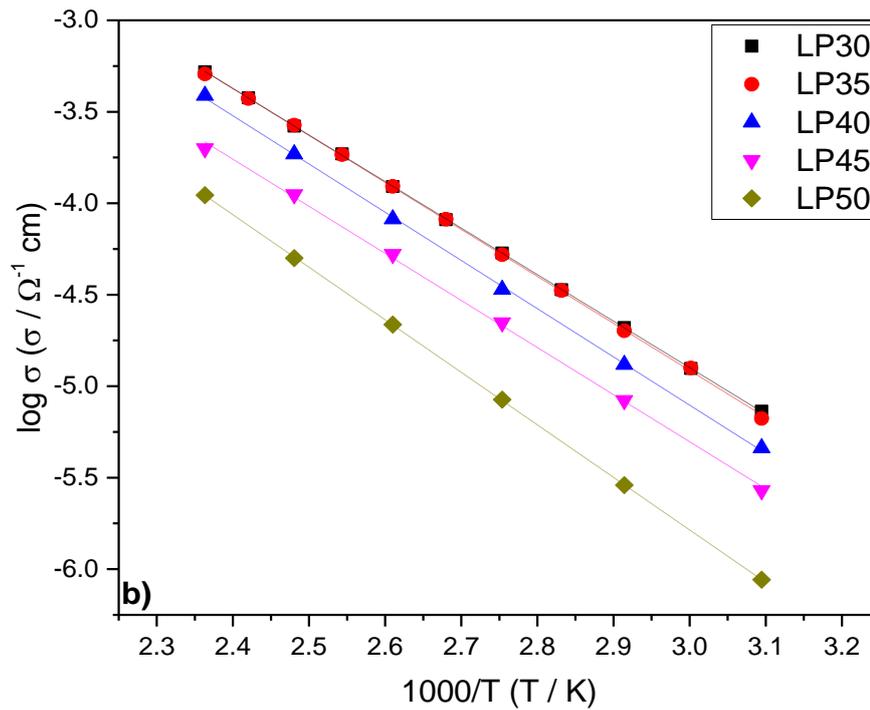
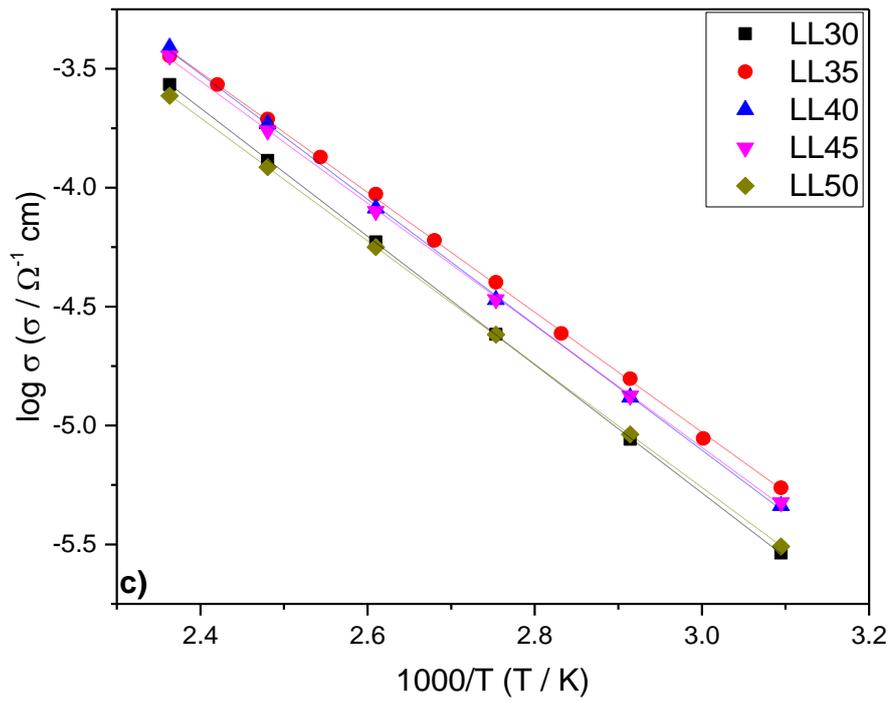


FIGURA 5.25 – Condutividade iônica dependente da temperatura do interior das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas apresentaram comportamento do tipo Arrhenius (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

TABELA 5.14 – Valores calculados de energia de ativação, fator pré-exponencial e condutividade iônica a 90 °C (363 K) para os vidros LW, LP e LL.

Amostra	Ea / eV	$\sigma_0 / \Omega^{-1} \text{ cm}$	$\sigma_{363} / 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}$
LW30	0,51	790	6,03
LW35	0,50	515	5,50
LW40	0,52	638	3,49
LW45	0,51	276	2,15
LW50	0,55	392	1,01
LP30	0,50	537	5,31
LP35	0,51	619	5,20
LP40	0,52	638	3,49
LP45	0,51	262	2,12
LP50	0,57	673	0,83
LL30	0,54	641	2,39
LL35	0,50	342	3,89
LL40	0,52	638	3,49
LL45	0,51	407	3,44
LL50	0,51	325	2,37

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 5.26 ilustra os diagramas de Nyquist de todas as amostras de LW, LP e LL a 90 °C. As curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras dos vidros.

Os semicírculos obtidos são característicos de materiais dielétricos. É notado o aumento no diâmetro, consoante as dopagens realizadas em LW. O que também atesta o que fora visto na Figura 5.25, posto que essa ampliação esta diretamente relacionada com a elevação da resistência do material. Todavia, é evidente a redução para um valor mínimo em 35 % $(\text{LiPO}_3)_n$, com custosa visualização na Figura 5.25, e 40 % Li_2O , com sucessivo aumento ao longo das series. Semelhante evento é observado nas curvas de Z' e Z'' e, função da frequência angular, Figura 5.27. Em que ocorrem valores mínimos em LP e LL e crescentes em LW.

FIGURA 5.26 – Diagrama de Nyquist das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL a 90 °C. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.

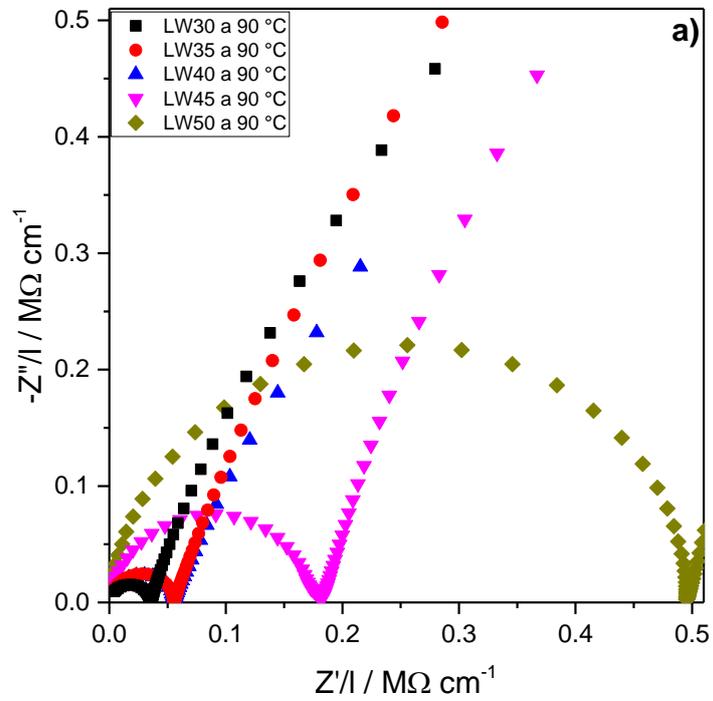


FIGURA 5.26 – Diagrama de Nyquist das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL a 90 °C. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (continuação).

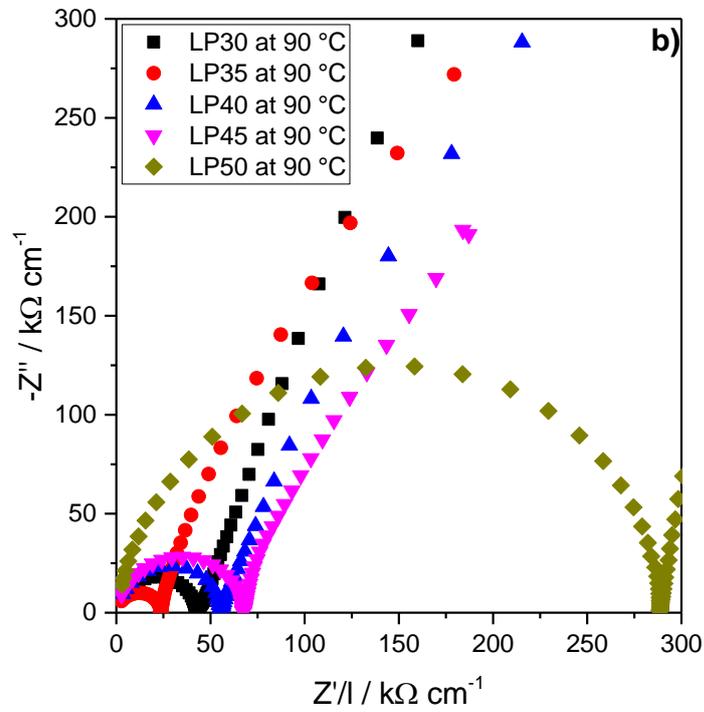
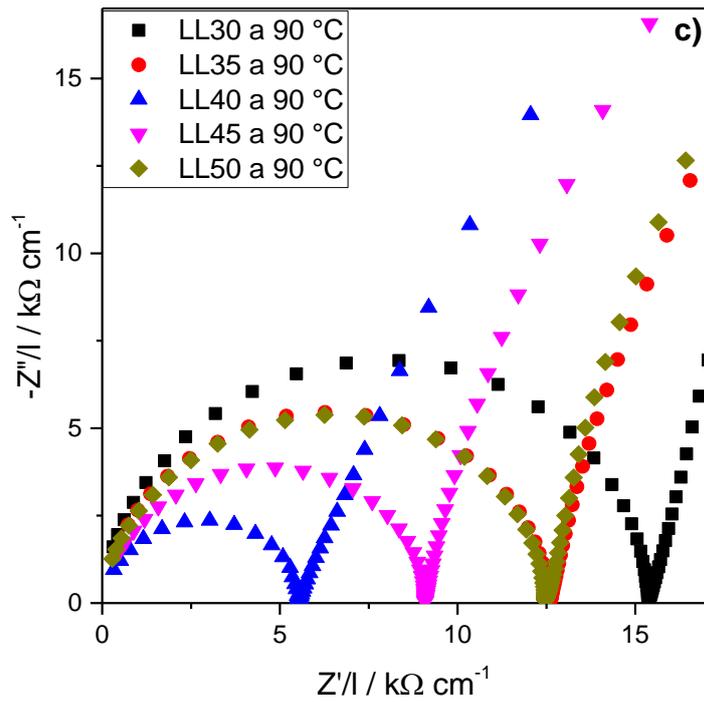


FIGURA 5.26 – Diagrama de Nyquist das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL a 90 °C. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

FIGURA 5.27 – Variação de Z' e Z'' com a frequência angular a 90 °C das amostras das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.

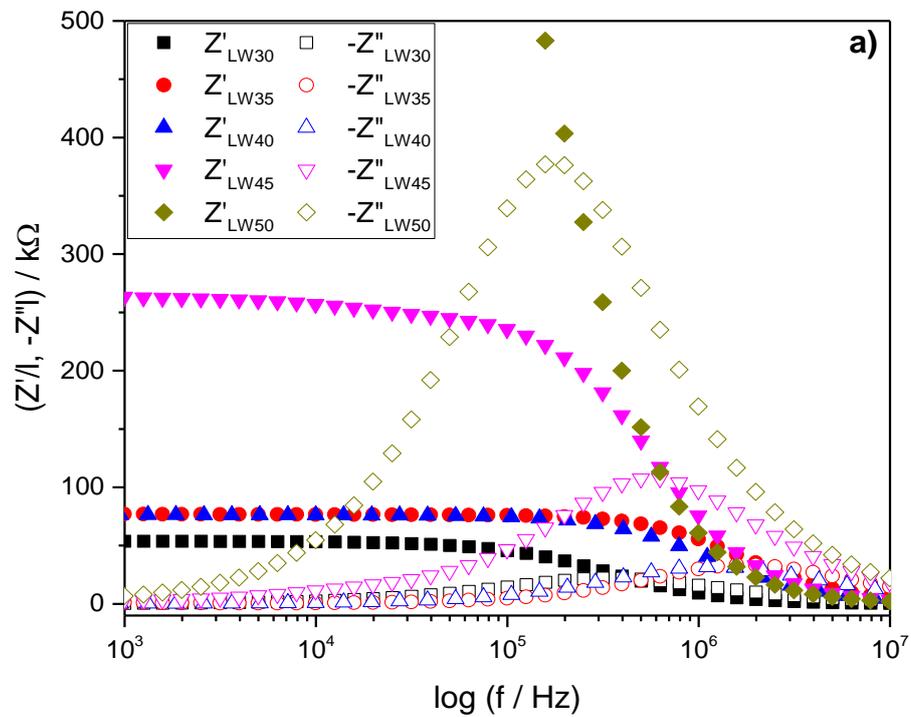


FIGURA 5.27 – Variação de Z' e Z'' com a frequência angular a 90 °C das amostras das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (continuação).

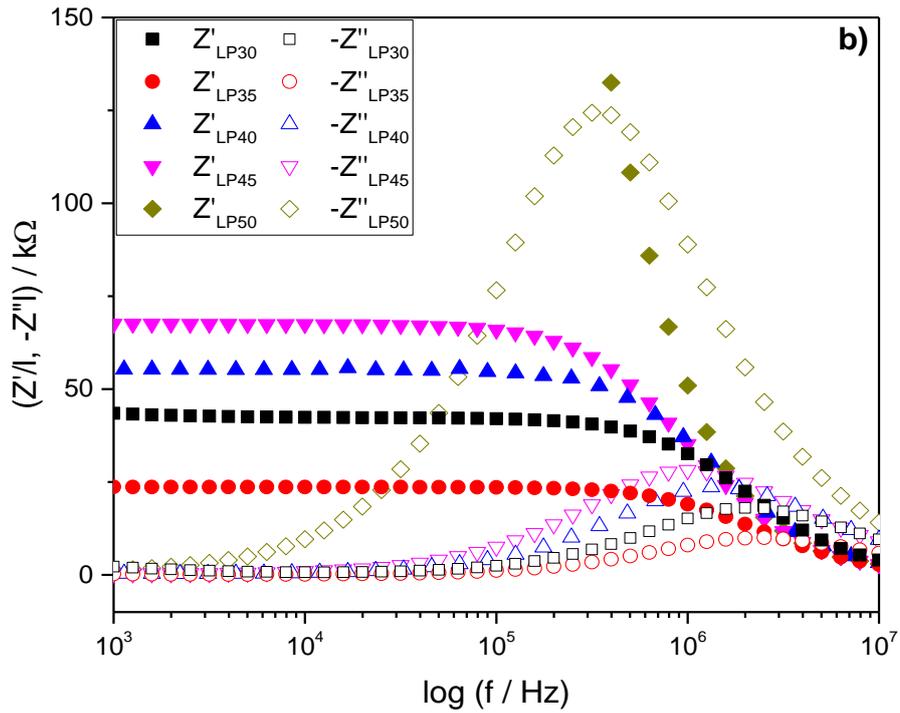
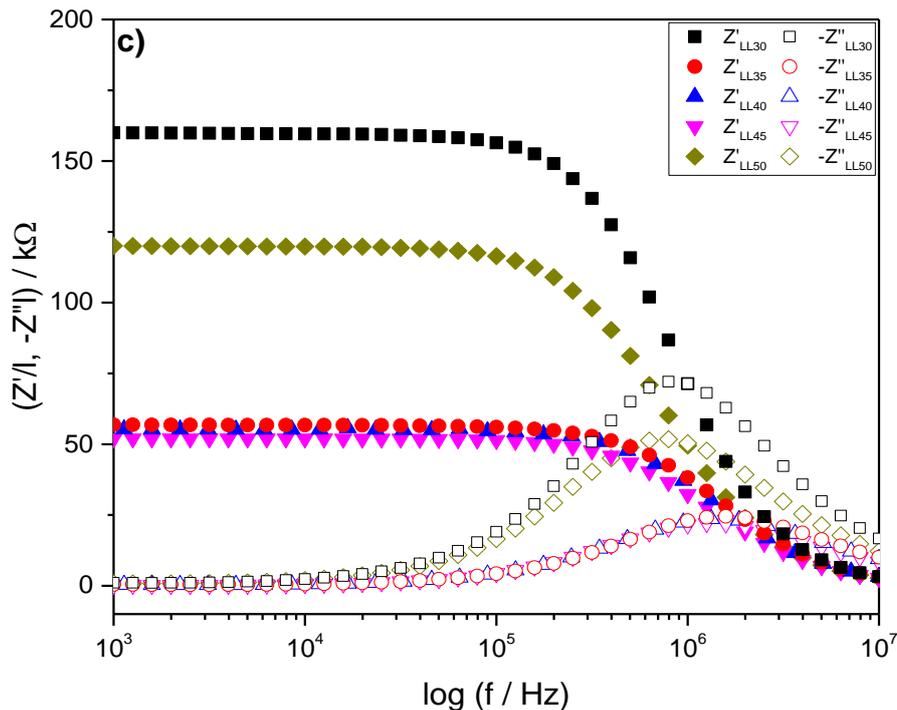


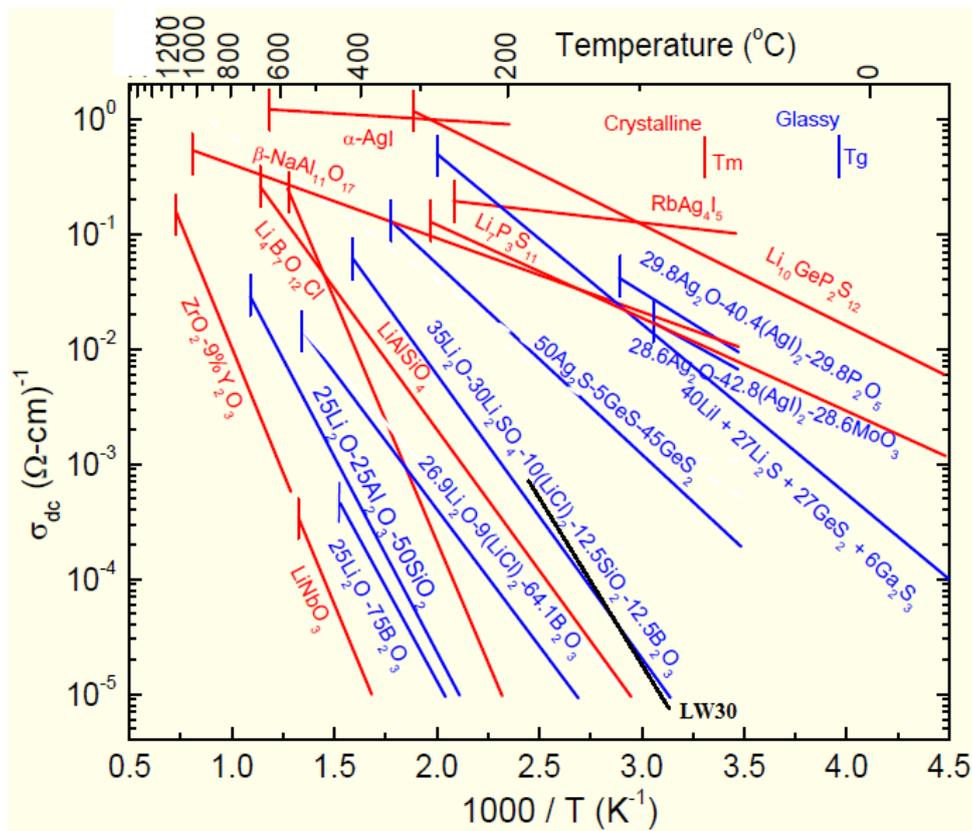
FIGURA 5.27 – Variação de Z' e Z'' com a frequência angular a 90 °C das amostras das séries (a) LW, (b) LP e (c) LL. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Assim, conforme observado, a substituição do sistema contendo fluoreto de sódio, pelo sistema contendo óxido de lítio (bem como seus respectivos metafosfatos), aumentou a condutividade em duas ordens de grandeza. Os resultados alcançados neste trabalho são comparáveis ao sistema vítreo $35\text{Li}_2\text{O}-30\text{Li}_2\text{SO}_4-10(\text{LiCl})_2-12,5\text{SiO}_2-12,5\text{B}_2\text{O}_3$ como mostrado na Figura 1.5, com a vantagem das amostras pertencerem a um sistema ternário, menos complexo que o da literatura e podendo alcançar valores de condutividade semelhantes. A Figura 5.28 representa a amostra mais condutora, LW30, adicionada as demais descrita por MARTIN.

FIGURA 5.28 – Condutividade iônica da amostra LW30, em preto, adicionada aos demais materiais cristalinos e vítreos descritos por MARTIN.



Fonte: Adaptado de MARTIN, 2013.

5.2.6 - Absorção na Região do UV-Vis

Novamente, faz-se necessária a caracterização por Absorção na Região do UV-Vis, com o intuito de se averiguar se há possível redução do W^{6+} e, conseqüentemente, condutividade mista nos materiais. Os espectros de absorção, bem como as fotografias das amostras, estão mostrados na Figura 5.29.

As três famílias apresentaram um aumento do comprimento de onda da borda de absorção. No caso LW, análogo ao NW, há um maior número de ligações predominantemente covalentes, devido a formação de clusters de estruturas WO_6 ; já em LP, isto se deve ao maior número de estruturas $Q^{(2)}$ de

fosfato na matriz vítrea; por fim, em LL, embora seja menos pronunciado, há um aumento de tungstênio semelhante a LW e NW, ainda que haja mais ligações predominantemente iônicas do que nestes dois últimos.

As amostras que apresentaram picos de absorção são: LW45 e LW50, em 568 *nm* e em 628 *nm* respectivamente; LP45 e LP50, em 557 e 614 *nm* e em 610 e 683 *nm* respectivamente; e LL35 e LL50, em 585 *nm* e em 573 e 671 *nm* respectivamente. De acordo com o trabalho de SELVARAJ e RAO, vidros de composição 60 WO₃–40 P₂O₅ apresentaram bandas em 560 e 850 *nm*, correspondente a transições eletrônicas de íons W⁵⁺ em unidades estruturais [WO_{6/2}] [POO_{3/2}] e [WO_{6/2}] [WO_{6/2}] respectivamente [135]. Isto é condizente com os dados obtidos, posto que o último tipo de transição só é observado em amostras com alto teor de tungstênio, LW50, LP50 e LL50, enquanto que o primeiro existe em todas as amostras.

Portanto, de forma análoga ao observado pela série NW (vidros NW50, NW55 e NW60), nas amostras supracitadas há a ocorrência de condutividade mista, posto que há banda de absorção na faixa visível [114; 128; 132-134].

FIGURA 5.29 – Fotografia das séries (a) LW, da esquerda para a direita LW30, LW35, LW40, LW45, LW50; (b) LP, da esquerda para a direita LP30, LP35, LP40, LP45, LP50; (c) LL, da esquerda para a direita LL30, LL35, LL40, LL45, LL50. Espectros de absorção UV-Vis de (d) LW, (e) LP e (f) LL a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras.

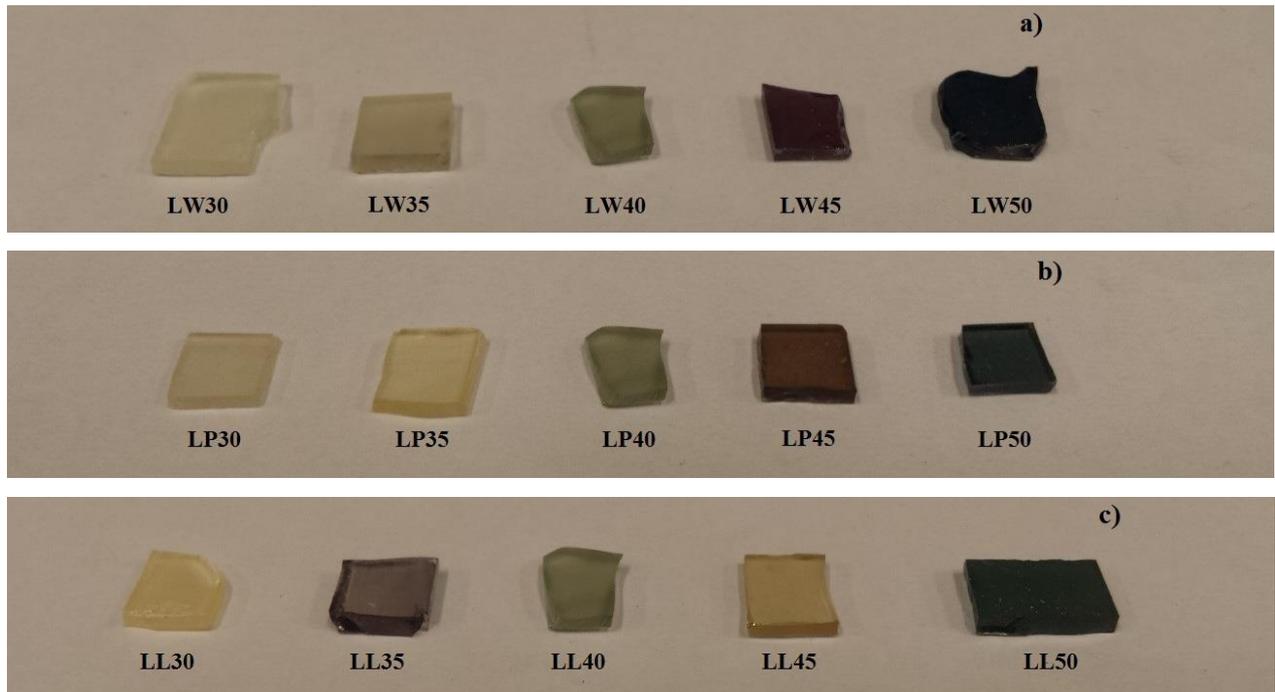


FIGURA 5.29 – Fotografia das séries (a) LW, da esquerda para a direita LW30, LW35, LW40, LW45, LW50; (b) LP, da esquerda para a direita LP30, LP35, LP40, LP45, LP50; (c) LL, da esquerda para a direita LL30, LL35, LL40, LL45, LL50. Espectros de absorção UV-Vis de (d) LW, (e) LP e (f) LL a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (continuação).

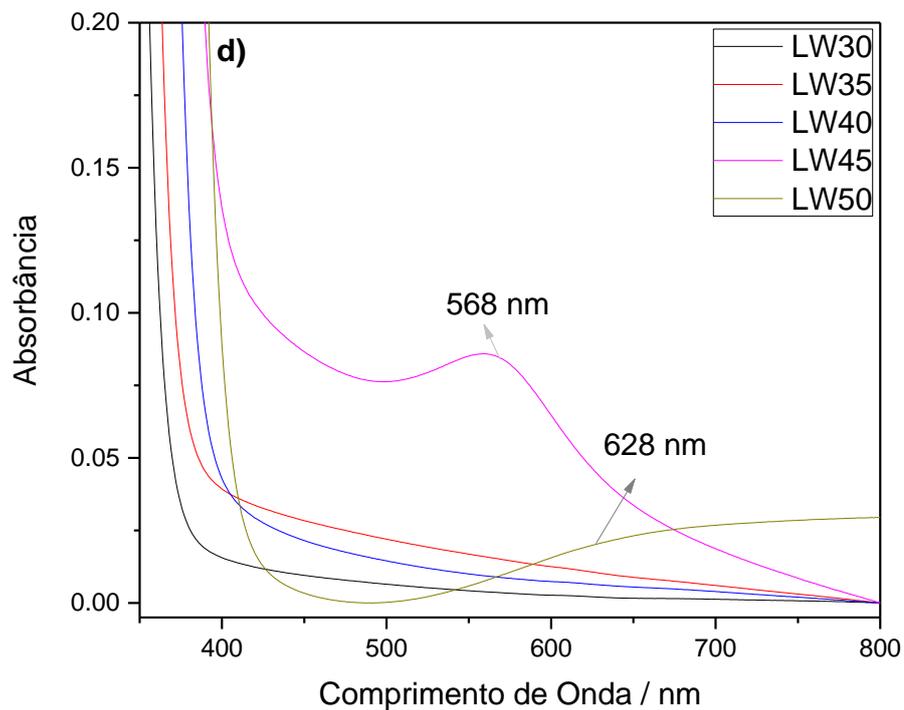


FIGURA 5.29 – Fotografia das séries (a) LW, da esquerda para a direita LW30, LW35, LW40, LW45, LW50; (b) LP, da esquerda para a direita LP30, LP35, LP40, LP45, LP50; (c) LL, da esquerda para a direita LL30, LL35, LL40, LL45, LL50. Espectros de absorção UV-Vis de (d) LW, (e) LP e (f) LL a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (continuação).

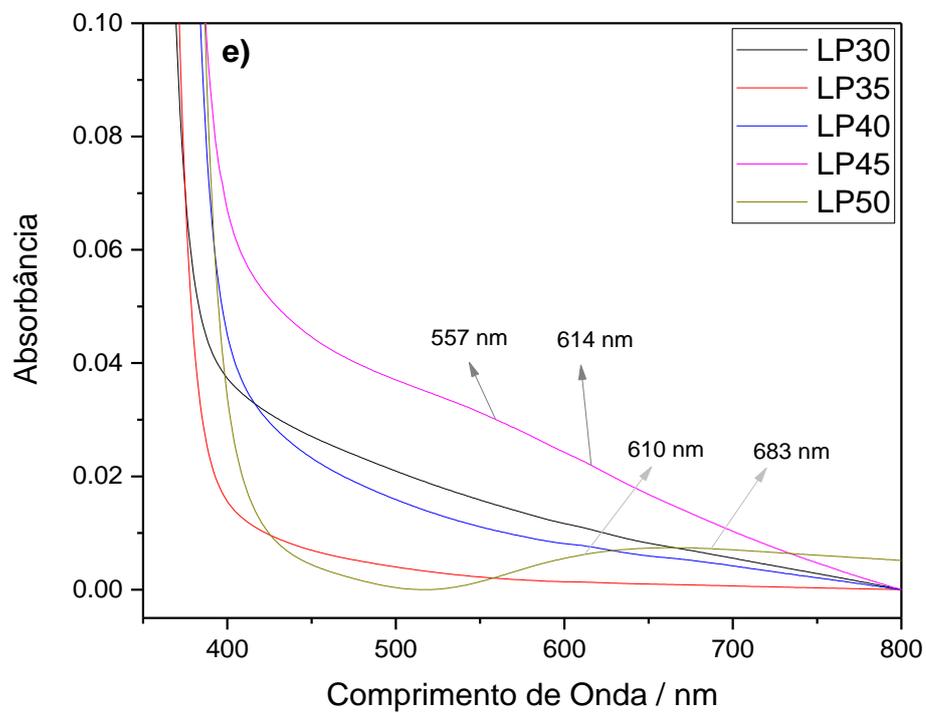
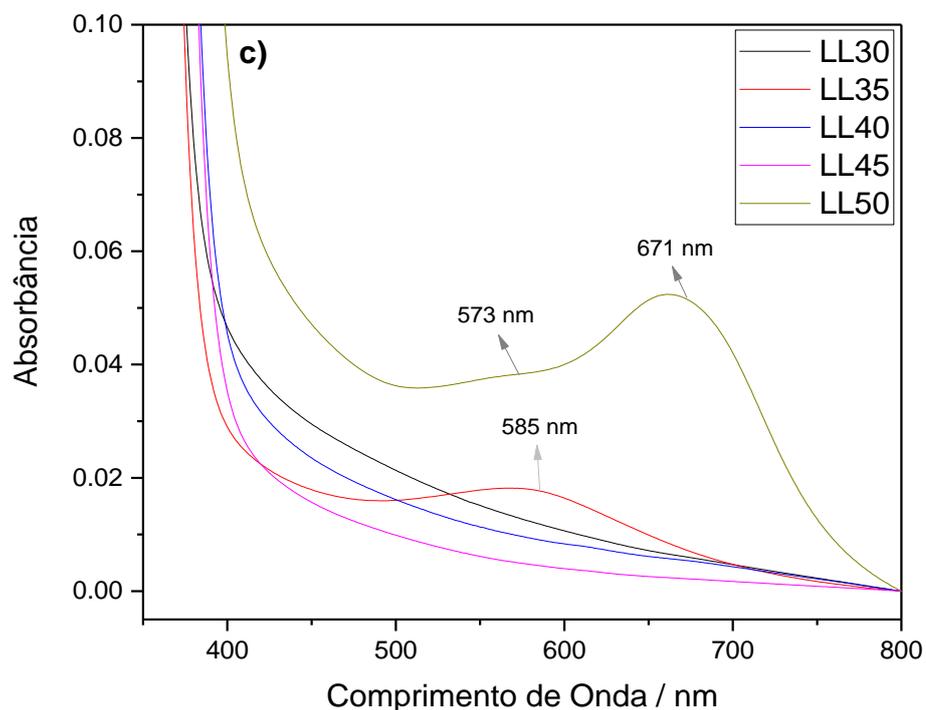


FIGURA 5.29 – Fotografia das séries (a) LW, da esquerda para a direita LW30, LW35, LW40, LW45, LW50; (b) LP, da esquerda para a direita LP30, LP35, LP40, LP45, LP50; (c) LL, da esquerda para a direita LL30, LL35, LL40, LL45, LL50. Espectros de absorção UV-Vis de (d) LW, (e) LP e (f) LL a temperatura ambiente. Todas as curvas foram normalizadas pelas respectivas espessuras das amostras (conclusão).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.2.7 - Conclusões Parciais

O sistema ternário anterior foi substituído por um novo, o qual foi sistematicamente sintetizado e caracterizado com relação as suas propriedades térmicas, estruturais e condutoras.

A família LW comportou-se semelhante a NW: a introdução de tungstênio na matriz levou a quebra das ligações unidimensionais de metafosfato, gerando grupos de PO_4 e WO_3 , sendo que este último se organiza em *clusters* de WO_6 octaédricos. Todavia, há uma mudança de estrutura do tungstênio, evidenciado pelo pico de absorção na região do UV-Vis, indicando que nem todo W presente encontra-se na forma WO_3 e sim em diversas estruturas com diferentes números de oxidação. O que gera uma competição nas condutividades iônica e eletrônica.

Já a família LP comporta-se de maneira análoga, porém oposta: a introdução de $(LiPO_3)_n$ aumenta o número de unidades de metafosfato. Porém, como visto pelo experimento REDOR (seção 5.1.4), o sódio e, por conseguinte, o lítio prefere se ligar na forma $P - O^-Li^+$. Assim sendo, uma ligação polimérica $P - O - P$ muito grande dificulta a mobilização dos Li^+ , diminuindo sua condutividade iônica. Sendo que esta última também compete com a eletrônica devido a presença de tungstênio reduzido na matriz vítrea.

Por fim, a família LL possui comportamento estrutural semelhantes à NW e LW, contudo a grande presença de íons Li^+ rompem ligações $P - O - P$, $P - O - W$ e $W - O - W$. Isto é evidenciado pela blindagem semelhante dessas amostras nos experimentos de NMR, seção 5.2.4. Doravante, mesmo havendo maior número de ligações terminais, a competição entre condutividades não ofereceu valores com ordem de magnitude distintas das outras famílias.

Deste modo, a amostra LW30 apresentou a maior condutividade iônica em corrente alternada, $3,9 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$ a $150^\circ C$, podendo ser comparado ao composto vítreo $35Li_2O-30Li_2SO_4-10(LiCl)_2-12,5SiO_2-12,5B_2O_3$ (Figura 5.28). A vantagem da primeira amostra sobre a segunda é que, além do fato de ter uma composição menos complexa, pode atingir valores de σ maiores em temperaturas elevadas.

6 – PERSPECTIVAS

Tendo em vista o comportamento estrutural dos vidros, de acordo com várias substituições nos dois sistemas ternários, $\text{WO}_3\text{-(NaPO}_3)_n\text{-NaF}$ e $\text{WO}_3\text{-(LiPO}_3)_n\text{-Li}_2\text{O}$, fazem-se necessários dois tipos de estudos iniciais:

- Determinação dos estados de oxidação do W nessas matrizes vítreas, através do uso de outras técnicas como EXAFS e XANES, com o intuito de melhor compreender a condutividade eletrônica presente e criar estratégias para minimizá-la;
- Prosseguir com a exploração de vidros contendo sódio, devido a sua maior sustentabilidade frente ao lítio e a eletrólitos líquidos, quanto ao seu uso como eletrólitos sólidos;
- Realizar tratamento térmico nos vidros deste trabalho, de modo que se tornem Vitrocerâmicas. Isto é interessante, posto que pode aumentar a condutividade iônica destes materiais, podendo atingir o intuito de substituir os eletrólitos líquidos.

7 - CONCLUSÕES

Os vidros pertencentes a série NW, $x \text{ WO}_3$ 0,30 $(\text{NaPO}_3)_n$ (0,70-x) NaF (com $0,30 \leq x \leq 0,60$); apresentaram boa estabilidade térmica, $T_x - T_g > 200 \text{ }^\circ\text{C}$, e ausência de pico de cristalização, para WO_3 menor que 50 % *mol*. Isto indica que o tungstênio é o maior responsável pela cristalização. Valores de T_g obtidos exibiram uma tendência linear, indicando que a substituição de WO_3 por NaF ocorre de forma homogênea nestes materiais.

Espectros Raman indicaram presença de ligações $P - F$, cujas intensidades picos diminuem com adição de fluoreto, e de $W - F$, as quais sofrem aumento no mesmo caso. Juntamente com este fenômeno há a diminuição da relação das áreas $\nu_a(W - O - W) / \nu(W - O_t)$, o que mostra a maior proporção de ligações terminais $W - O_t$ e a diminuição de ligações cruzadas $P - O - W$. Também não foram observados picos correspondentes a cadeias de metafosfato em nenhum dos vidros.

Experimentos de ^{31}P MAS-RMN e 1D INADEQUATE refocado apresentaram sinais largos e assimétricos, indicando uma sobreposição de linhas de ressonância, devido à presença de unidades de fósforo em ambientes químicos distintos. O aumento de NaF gera a ruptura de ligações $P - O - W$ na forma $Q_{3W}^{(0)}$, $Q_{2W}^{(0)}$ e/ou $Q_{1W}^{(0)}$, sem a possibilidade de distinção entre estas, e subsequente formação de ligações $P - O - P$. Espectros de ^{19}F MAS-RMN de NW35, NW45, NW55 e NW60 exibiram picos de ligações $P - F$ e $W - F$ terminais em diferentes ambientes químicos. Corroborando o que foi visualizado em Raman, aumento de fluoreto favorece a intensidade de $W - F$, enquanto que a diminuição favorece $P - F$. Curvas de REDOR de todas as combinações possíveis entre os núcleos foram feitas para quantificação da interação dipolar heteronuclear. A tendência de diminuição dos valores de M_2 com o aumento de WO_3 sugere que os

átomos de F e P encontram-se sempre no mesmo domínio vítreo, com proximidade espacial, porém o fluoreto possui preferência em ligar-se com átomos de W, o que é acentuado com maior teor deste nas amostras.

Dados de Espectroscopia de Impedância foram obtidos para as amostras vítreas. Todas seguem comportamento do tipo Arrhenius para condutividade iônica e, com exceção de amostras com alto teor de tungstênio (maior que 50 %*mol*) as curvas são aproximadamente similares. Como visto por Raman e RMN, Na⁺ é o íon responsável pela condutividade destes materiais, posto que o flúor prefere ficar ligado aos átomos de fósforo ou tungstênio. Valores de E_a são praticamente os mesmos para as amostras, visto que o sódio encontra-se na forma $P - O^- Na^+$. Já o crescimento de σ_0 deve-se a acumulação da quantidade de sódio durante a permuta de WO₃ por NaF. Diagramas de Nyquist apresentaram semicírculo característico de materiais dielétricos. Todavia, não se observa a diminuição do diâmetro destas curvas com o incremento de fluoreto de sódio e sim um valor mínimo seguido de um crescimento. Isto indica a possibilidade de condutividade mista das amostras.

Espectros de absorvância na região do UV-Vis foram adquiridos e as amostras W50, W55 e W60 apresentaram picos em $\sim 585 \text{ nm}$, correspondentes a transições $E_g \leftarrow T_{2g}$. Em outras palavras, amostras ricas em tungstênio podem reduzir espécies W⁶⁺ para W⁵⁺, com configuração d^1 , possibilitando transições $d - d$ que se enquadram na região do visível. Assim sendo, estas amostras possuem competição entre condutividades iônica e eletrônica.

As séries LW, LP e LL apresentaram boa estabilidade térmica, $T_x - T_g > 100 \text{ }^\circ\text{C}$, e, semelhante a NW, T_g crescendo linearmente com o respectivo incremento da série. O mesmo indicativo de substituição homogênea. Picos de cristalização também só estiveram presentes em amostras ricas em tungstênio (série LW completa, LP30 e LP35, LL45 e LL50).

Curvas de espalhamento Raman de LW registraram deslocamento da banda referente ao estiramento de ligações $W - O$ terminais e de $W - O - W$, sendo que esta última apresenta aumento de intensidade. O aumento de tungstênio gera a formação de clusters de WO_6 octaédricos, interligados entre si, que despolimerizam a cadeia de fosfato até que adquiram configuração semelhante ao precursor cristalino. Semelhante ao que foi observado para NW. No caso LL, há um comportamento semelhante por também envolver introdução de tungstênio em sua estrutura. Contudo, na série LP, ocorre o oposto: aumento das cadeias de $P - O - P$ no vidro e, por conseguinte, substituição de ligações $W - O - W$ por $P - O - W$, o que afasta os grupos WO_6 octaédricos entre si.

^{31}P INADEQUATE refocado e as curvas de ^{31}P MAS-RMN para as três famílias apresentaram largos e assimétricos, o que mostra que há sobreposição de linhas de ressonância, relacionado à existência de unidades de fósforo em diferentes ambientes químicos. O incremento de tungstênio leva ao deslocamento para valores mais negativos de desvio químico em LW, posto que a substituição das ligações $P - O - P$ por $P - O - W$ acarreta numa menor diferença de eletronegatividade entre os átomos, aumentando o efeito de blindagem no campo magnético exposto. Todavia, no caso de LL não se observa uma mudança apreciável de desvio, uma vez que há uma grande presença de íons Li^+ , suprimindo essa ação gerada pela permuta dos átomos. A família LP também sofre locomoção dos sinais para valores mais negativos. Isto é resultado da maior concentração de íons lítio presentes nas amostras, o que também gera um efeito de blindagem do campo magnético aplicado. Constatou-se que há um decréscimo na área dos picos de $Q_{mW}^{(1)}$ em LW e LL e um incremento em LP, em virtude da quebra e reforma da polimerização das cadeias de fosfato respectivamente.

Curvas de condutividade iônica dependente da temperatura das series LW, LP e LL foram realizadas. Todos os vidros apresentam comportamento do tipo Arrhenius para condutividade iônica, com curvas aproximadamente

similares. LW e LP mostraram uma queda de condutividade, dado o aumento das distâncias interatômicas entre grupos $P - O^-Li^+$ na matriz vítrea. No primeiro caso, a formação de ligações $W - O - W$, por conseguinte de *clusters* de WO_6 , eleva a área e a quantidade de regiões modificadas na MRN, dificultando, assim, a mobilidade dos íons Li^+ . Já na segunda série, o maior número de $P - O - P$ aumenta a área de regiões formadoras que também obstaculizam a locomoção iônica. Por sua vez, em LL, é apreciada uma elevação em LL35, seguida de repetidas quedas. Isto mostra que há um valor máximo de condutividade nesta amostra e, dada a grande competição entre a crescente população de Li^+ , estes têm cada vez mais dificuldade de se mover na matriz, gerando um aumento da dieletricidade.

Os espectros de absorção das três séries relataram picos de absorção nas amostras LW45 e LW50, LP45 e LP50, LL35 e LL50. Portanto, nestas amostras, há a ocorrência de condutividade mista, o que confere seus altos valores de condutividade em relação as demais.

REFERÊNCIAS

01. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, p. 9-20, fev. 2001.
02. AKERMAN, M. **Introdução ao vidro e sua produção**. Abividro, 2013. 53 p.
03. OREGON STATE UNIVERSITY. **Obsidian is hot stuff**. USA, 2017. Disponível em: <<http://volcano.oregonstate.edu/obsidian>>. Acesso em: 13 nov. 2017.
04. WEBECOIST. **Fulgurites: high-glass digs where lightning goes to die**. USA, 2009. Disponível em: <<http://webecoist.momtastic.com/2009/11/03/fulgurites-high-glass-digs-where-lightning-goes-to-die/>>. Acesso em: 13 nov. 2017.
05. JHON BETTS FINE MINERALS. **Tektite** (natural glass from meteorite impact) from Guandong, China. New York, 2017. Disponível em: <<http://www.johnbets-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=35066>>. Acesso em: 20 jan. 2017.
06. KINGFISHER. **The history of glass**. Disponível em: <<http://www.kingfisherwindows.co.uk/blog/wp-content/uploads/2012/06/The-History-of-Glass.jpg>>. Acesso em: 13 nov. 2017.
07. VARSHNEYA, A. K. Glass formation principles. In: VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. 1st Ed. 1993. chap. 3. p. 48-54.
08. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of American Chemical Society**, v. 54, p. 3841-3851, Oct. 1932.
09. GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, July 1995.
10. ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, Set. 2017.
11. FARADAY, M. The bakerian lecture: on the manufacture of glass for optical purposes. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 120, p. 1-57, Dec. 1829.
12. BRILL, R. H. A note on the scientist's definition of glass. **The Journal of Glass Studies**, v. 4, p. 127-138, 1962.

13. WRIGHT, A. C. The great crystallite versus random network controversy: a personal perspective. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 1, p. 31-56, 2014.
14. SHABIR, Q. et al. Medically biodegradable hydrogenated amorphous silicon microspheres. **Silicon**, v. 3, p.173-176, Sept. 2011.
15. GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII. Vid, **Akad. Skr. Oslo**, n. 8, p. 137, 1926.
16. HUANG, P. Y. et al. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. **Nano Letters**, v. 12, p. 1081-1086, Jan. 2012.
17. ZANOTTO, E. D.; COUTINHO, F. A. B. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, p. 285-288, Oct. 2004.
18. TECH BRIEFS. **Low-density titanium-based bulk metallic glasses with high glass-forming ability**. California, 2016. Disponível em: <<http://www.techbriefs.com/component/content/article/ntb/techbriefs/materials/23866>>. Acesso em: 20 jan. 2017.
19. ENGADGET. **Scientists develop metallic glass**. San Francisco, 2005. Disponível em:<<https://www.engadget.com/2005/03/31/scientists-develop-mettalic-glass/>>. Acesso em: 20 jan. 2017.
20. CERAMIC INDUSTRY ADVANCED. **Understanding the properties and structure of organic glass**. 2017. Disponível em: <<http://www.ceramicindustry.com/articles/95546-understanding-the-properties-and-structure-of-organic-glass>>. Acesso em: 20 jan. 2017.
21. HAMILTON. **Graph theory and applications**. 2009. Disponível em: <<http://www.hamilton.ie/ollie/Downloads/Graphs.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2017.
22. WASHINGTON UNIVERSITY IN SAINT LOUIS. **Solutions**. 2005. Disponível em: <<http://chp090.chemistry.wustl.edu/~coursedev/Online%20tutorials/Solutions.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2017.
23. DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, p. 259-267, Mar. 2001.
24. BERTHIER, L.; EDIGER, M. D. Facets of glass physics. **Physics Today**, v. 69, n. 1, p. 40-46, Jan. 2016.
25. PRYDE, J. A.; JONES, G. O. Properties of vitreous water. **Nature**, v. 170, n. 4330, p. 685-688, Oct. 1952.

26. BANGE, K.; HEIMERL, W.; KRAUSE, D. Overview. In: BACH, H.; KRAUSE, D. (Ed.) **Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics**. Germany: Springer, 1999. Chap. 1, p.1-28.
27. COMPOUND INTEREST. **The chemistry of coloured glass**. 2015. Disponível em: <<http://www.compoundchem.com/wp-content/uploads/2015/03/03/coloured-glass/>>. Acesso em: 30 jan. 2017.
28. GLASS.COM. **What is the float glass process**. 2017. Disponível em: <<http://www.glass.com/glas-101/what-is-the-float-glass-process>>. Acesso em: 30 jan. 2017.
29. SOCIETY OF HISTORICAL ARCHAEOLOGY INC. **Glassmaking & Glassmakers**. 2016. Disponível em: <<http://sha-org/bottle/glassmaking.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2017.
30. G. JAMES. **Glass handbook**. 1st ed. G. James, 2017.102 p.
31. FARRINGTON, G. C.; BRIANT, J. L. Fast ionic transport in solids. **Science**, v. 204, n. 4400, p. 1371-1379, June 1979.
32. FRENKEL, J. Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern. **Zeitschrift für Physik**, v. 35, n. 8-9, p. 652-669, Aug. 1926.
33. SCHOTTKY, W. Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Elektrolyten. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 29, p.335-355, Mai 1935.
34. PASTORE, H. O. Condução iônica e eletrólitos sólidos. **Chemkeys**, p.1-6, fev. 2001.
35. SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. Properties and applications of perovskite proton conductors. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 385-394, Sep. 2010.
36. RAO, C. N. R.; GOPALAKRISHNAN, J. Fashioning solids for specific purposes: aspects of materials design. In: _____. **New directions in solid state chemistry**. 2nd ed. United Kingdom: Cambridge, 1997. chap. 7, p. 408-478.
37. HAYASHI, A. et al. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. **Nature Communications**. v. 3, p. 1-5, May 2012.
38. DAS, S. S.; SRIVASTAVA, P. K.; SINGH, N. B. Fast ion conducting phosphate glasses and glass ceramics composites: promising materials for solid batteries. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 2841-2846, Aug. 2012.
39. BOOLCHAND, P.; BRESSER, W. J. Mobile silver ions and glass formation in solid electrolytes. **Nature**, v. 410, p. 1070-1073, Apr. 2001.

40. DEB, B.; GHOSH, A. Microstructural study of Ag₂S doped silver molybdate glass-nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2256-2262, Nov. 2010.
41. DEB, B.; GHOSH, A. Structure and dielectric constant of silver molybdophosphate mixed network former glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8251-8255, June 2011.
42. KAMAYA, N. et al. A lithium superionic conductor. **Nature Materials**, v. 10, p.682-686, July 2011.
43. KATOH, T. et al. Lithium-ion conductive glass-ceramics with composition ratio control and their electrochemical characteristics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, n. 12, p. 1159-1162, Set. 2010.
44. MARTIN, S. W. Ion conducting glasses for use in batteries 2: glassy solid electrolytes. Disponível em: <http://lehigh.edu/imi/Glass_In_Energy/Lecture11_IonConductingGlasses_UseInBatteriesII.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2013.
45. TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, v. 414, p. 359-367, Nov. 2001.
46. NISHIDA, T. et al. Optical observation of Li dendrite growth in ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 100, p. 333-341, Jan. 2013.
47. MASQUELIER, C. Lithium ions on the fast track. **Nature Materials**, v. 10, p.649-650, Set. 2011.
48. TAKAHASI, H. et al. Electrical conduction in the vitreous and crystallized Li₂O–V₂O₅–P₂O₅ system. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 27-32, Dec. 2009.
49. CASTRO, G. Bateria de sódio pode sair em 2014. **Valor**, Foz do Iguaçu, 20 fev. 2013. Negócios Sustentáveis, p. F7.
50. JORNAL DE ITAIPU ELETRÔNICO. **Bateria de sódio pode ganhar selo de produto estratégico de defesa**. Disponível em: <<http://jie.itaipu.gov.br/conteúdo/bateria-de-sódio-pode-ganhar-selo-de-produto-estratégico-de-defesa>>. Acesso em: 28 nov. 2017.
51. OTTOBONI, F. S. et al. Crystallization study of molybdate phosphate glasses by thermal analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p. 2279-2284, Aug. 2009.
52. MINAMI, T. Fast ion conducting glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 273-284, 1985.
53. GREAVES, G. N. EXAFS and the structure of glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 71, p. 203-217, May 1985.

54. PU, L. et al. Correlations among structure, composition and electrochemical performances of WO_3 anode materials for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 192, n. 20, p. 148-157, Feb. 2016.
55. ZHANG, S.; Li, L.; KUMAR, A. Macro and Micro Thermal Analyses. In: ZHANG, S.; Li, L.; KUMAR, A. **Materials characterization techniques**. New York: CRC Press, 2009. Chap. 10, p. 267-277.
56. ZANOTTO, E. D. **Crystals in glass: a hidden beauty**. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2013. 110 p.
57. ATKINS, P. W. **Quanta**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1991. p. 153-156.
58. LARKIN, P. J. Basic principles. In: LARKIN, P. J. **IR and Raman spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier, 2011, chap. 1, p. 7-26.
59. AVERILL, B. A.; ELDREDGE, P. Chemical Thermodynamics. In: AVERILL, B. A.; ELDREDGE, P. **Principles of general chemistry**. USA: Creative Commons, 2012, p. 2191-2203.
60. OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia Molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, p. 24-30, maio 2001.
61. FING. **O oscilador harmônico**. 2017. Disponível em: <<https://www.fing.edu.uy/if/cursos/fismod/cederj/aula15.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2017.
62. FILHO, E. D.; RICOTTA, R. M. Oscilador harmônico quântico 1D confinado e sua energia variacional obtida com auxílio da supersimetria. **Tendências em Matemática Aplicada e Computacional**, v. 6, n. 1, p. 73-80, 2005.
63. CHEMISTRY AT ILLINOIS. **Lecture 2**. 2009. Disponível em: <http://butane.chem.uiuc.edu/cyerkes/chem104A_S07/Lecture_Notes_104/lect2c.html>. Acesso em: 31 jan. 2017.
64. OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia Molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, p. 24-30, maio 2001.
65. HOLLAS, J. M. Electronic spectroscopy. In: _____. **Modern Spectroscopy**. England: Wiley, 2004, chap. 7, p. 240-253.
66. AYALA, A. P. Espalhamento Raman. In: **Cristalografia Raman**, 2014, São Carlos: 2014. p. 72-123.
67. PHYSICSWORLD.COM. **The climatic effects of water vapour**. 2003. Disponível em: <<http://physicsworld.com/cws/article/print/2003/may/01/the-climatic-effects-of-water-vapour>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

68. SALA, O. I2 – uma molécula didática. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 914-920, mar. 2008.
69. LICENZIATI, F.; CALLIGARO, T. Study of mosaic glass tesserae from Delos, Greece using a combination of portable μ -Raman and X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 7, p. 640-648, June 2016.
70. FOX, M. Introduction. In: _____. **Optical properties of solids**. New York: Oxford, 2001. Chap. 1, p. 1-22. (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics).
71. FLAMMER, J.; MOZAFFARIEH, M.; BEBIE, H. The interaction between light and matter. In: _____. **Basic Sciences in Ophthalmology**. New York: Springer, 2013. Chap. 2, p. 21-39.
72. GARCÍA, H.; RAMÍREZ, C.; LEÓN, N. Innovative solar tracking concept by rotating prism array. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, p. 1-10, Aug. 2014.
73. UCLA. **Theory of ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy**. 2016. Disponível em: <http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html>. Acesso em: 30 nov. 2017.
74. SONOMA STATE UNIVERSITY. **Ultraviolet and visible spectroscopy**. 2017. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_\(Soderberg\)/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/4.4%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/4.4%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy)>. Acesso em: 30 nov. 2017.
75. CHEMGUIDE. **UV-Visible absorption spectra**. Disponível em: <<https://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/theory.html>>. Acesso em: 30 nov. 2017.
76. AVERILL, B. A.; ELDREDGE, P. The d-block elements. In: _____. **Principles of general chemistry**. Princexml, 2012. v. 1.0, chap. 9, p. 2736-2865.
77. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. An introduction to ultraviolet-visible molecular absorption spectroscopy. In: _____. **Principles of instrumental analysis**. 6th ed. Canada: Thomson, 2007. chap. 13, p. 336-365.
78. STOICA, M. et al. UV-vis spectroscopy studies of CaF₂ photo-thermo-refractive glass. **Optical Materials**. v. 62, p. 424-432, Oct. 2016.
79. HORNAK, J. P. **The basics of NMR**. 1997. Disponível em: <<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

80. WILLIAMS, D.; MANDAL, N. G.; SHARMA, A. Electricity and magnetism. **Anaesthesia and Intensive Care Medicine**, v. 12, n. 9, p. 423-425, Sep. 2011.
81. UNESP. **Espectroscopia de RMN**. 2011. Disponível em: <<http://docs.fct.unesp.br/docentes/dfqb/eduardoperez/Instrumental2011/Espectroscopia%20RMN.pdf>>. Acesso em 07. nov. 2017.
82. KEELER, J. NMR and energy levels. In: KEELER, J. **Understanding NMR spectroscopy**. 2002. Disponível em: <<http://www-keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/Irvine/chapter2.pdf>>. Acesso em: 31 jan. 2017.
83. UWINDSOR SOLID STATE NMR. **Introduction to solid state NMR**. 2009. Disponível em: <http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/ssnmr/ssnmr_schurko.pdf>. Acesso em: 31 jan. 2017.
84. POLENOVA, T.; GUPTA, R.; GOLDBOURT, A. Magic angle spinning NMR spectroscopy: a versatile technique for structural and dynamic analysis of solid-phase systems. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 11, p. 5458-5469, Mar. 2015.
85. BAKHMUTOV, V. I. Practice of Multinuclear NMR in Diamagnetic Solids: General Information and Examples of Applications. In: BAKHMUTOV, V. I. **Solid-state NMR in materials science: principles and applications**. New York: CRC Press, 2012. chap. 4, p. 99-138.
86. UNIVERSITÄT HAMBURG. 2013. **Dipolar coupling**. Disponível em: <https://www.chemie.uni-hamburg.de/nmr/insensitive/tutorial/en.lproj/dipolar_coupling.html>. Acesso em: 07 Nov. 2017.
87. HENNEL, J. W.; KLINOWSKI, J. Magic-angle spinning: a historical perspective. In: KLINOWSKI, J. **New techniques in solid-state NMR**. Springer: New York, 2005. v. 246, chap. 1, p. 1-14.
88. GUERRY, P.; SMITH, M. E.; BROWN, S. P. ³¹P MAS refocused INADEQUATE spin-echo (REINE) NMR spectroscopy: revealing J coupling and chemical shift two-dimensional correlations in disordered solids. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 11861-11874, Mar. 2009.
89. HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM. **1D INADEQUATE**. 2015. Disponível em: <<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/inadequate.htm>>. Acesso em: 07 nov. 2017.
90. HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM. **2D ¹³C-¹³C INADEQUATE**. 2015. Disponível em: <<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/2d/inad/inad.html>>. Acesso em: 07 nov. 2017.

91. GUILLON, T. SCHAEFER, J. Rotational-echo, double-resonance NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 81, p. 196-200, 1989.
92. GUILLON, T. Introduction to Rotational-Echo, Double-Resonance NMR. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 10, n. 5, p. 277-289, 1998.
93. UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG. **4 Spin-echo, Spin-echo Double Resonance (SEDOR) and Rotational-echo Double Resonance (REDOR) applied on polymer blends**. 2009. Disponível em: <<https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/05H073/t5.pdf>>. Acesso em: 07 nov. 2017.
94. CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504-1-4504-9, 2008.
95. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Corrente e resistência. In: _____. **Fundamentos de Física**. 9 ed. São Paulo: LTC, 2012. v. 3, Cap. 26, p. 143-145.
96. ELECTRONIC TUTORIALS. **Series RLC circuit analysis**. 2017. Disponível em: <<http://www.electronics-tutorials.ws/accircuits/series-circuit.html>>. Acesso em 09 nov. 2017.
97. MATHCENTRE. **mc-TY-rcostheta-alpha-2009-1**. 2009. Disponível em: <<http://www.mathcentre.ac.uk/resources/uploaded/mc-ty-rcostheta-alpha-2009-1.pdf>>. Acesso em: 09 nov. 2017.
98. MATHCENTRE. **Complex numbers**. 2009. Disponível em: <<http://www.mathcentre.ac.uk/resources/sigma%20complex%20number%20leaflets/sigma-complex3-2009-1.pdf>>. Acesso em: 09 nov. 2017.
99. MATHCENTRE. **The polar form of a complex number**. 2009. Disponível em: <<http://www.mathcentre.ac.uk/resources/sigma%20complex%20number%20leaflets/sigma-complex10-2009-1.pdf>>. Acesso em: 09 nov. 2017.
100. WOLFRAM MATHWORLD. **Argand Diagram**. 2017. Disponível em: <<http://mathworld.wolfram.com/ArgandDiagram.html>>. Acesso em: 09 nov. 2017.
101. MATHCENTRE. **The exponential form**. 2000. Disponível em: <http://www.mathcentre.ac.uk/resources/Engineering%20maths%20first%20aid%20kit/latexsource%20and%20diagrams/7_7.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2017.
102. IFSC. **Circuitos de corrente alternada I**. 2016. Disponível em: <<http://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2010-2%20FFI0106%20LabFisicaIII/12-CircuitosdeCorrenteAlternada-I.pdf>>. Acesso em 09 nov. 2017.

103. DEF. **Circuitos de corrente alternada**. 2016. Disponível em: <https://def.fe.up.pt/eletricidade/circuitos_ca.html>. Acesso em: 09 nov. 2017.
104. MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of impedance spectroscopy. In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2nd ed. USA: Wiley-Interscience, 2005. chap. 1, p. 14-20.
105. CONWAY, B. E. Impedance behaviour of electrochemical supercapacitors and porous electrodes. In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2nd ed. USA: Wiley-Interscience, 2005. chap. 4, p. 475-478.
106. R. A. Vásquez; N. M. Jurado; M. I. Delgado. Caracterización Eléctrica de Membranas Poliméricas PVDF/CF₃COOLi, **Respuestas**, v. 20, n. 1, p. 125-130, 2015.
107. RENNIE, A. J. R. et al. Influence of particle size distribution on the performance of ionic liquid-based electrochemical double layer capacitors. **Scientific Reports**, v. 6, 2016. doi:10.1038/srep22062.
108. RATHAN, S. V.; GOVINDARAJ, G. Thermal and electrical relaxation studies in Li_(4+x)Ti_xNb_{1-x}P₃O₁₂ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) phosphate glasses. **Solid State Sciences**, v. 12, p. 730-735, Mar. 2010.
109. MONSANTO CHEMICAL COMPANY (US). E. J. Griffith. **Metaphosphate composition**. US 2774672, 18 Mar. 1955, 18 Dec. 1956.
110. MASSIOT, D. et al. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 70-76, Dec. 2001.
111. CHAN, J. C. C.; ECKERT, H. Dipolar coupling information in multispin systems: application of a compensated REDOR NMR approach to inorganic phosphates. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 147, n. 2, p. 170-178, Dec. 2000.
112. GULLION, T. Development of REDOR rotational-echo double-resonance NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v.81, n. 2, p. 196-200, Dec. 2011.
113. VAN VLECK, J. H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. **Physical Review**, v. 74, n. 9, p. 1168-1183, July 1948.
114. FERNANDES, N. I.; POIRIER, G.; NALIN, M. Thermo and Photochromic properties of Na₂O-WO₃-SbPO₄ glasses, **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1125-1130, June 2010.
115. NALIN, M. et al. Glasses in the SbPO₄-WO₃ system. **Journal Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 1592-1597, Mar. 2007.

116. POIRIER, G. et al. Crystallization of monoclinic WO_3 in tungstate fluorophosphates glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p. 441-446, Feb. 2009.
117. DOUSTI, M. R.; POIRIER, G. Y.; CAMARGO, A. S. S. Structural and spectroscopic characteristics of Eu^{3+} -doped tungsten phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 45, p. 185-190, July 2015.
118. DOUSTI, M. R. et al. Luminescence quenching versus enhancement in WO_3 - NaPO_3 glasses doped with trivalent rare earth ions and containing silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 60, p. 331-340, Ago. 2016.
119. FRANCO, D. F. et al. Glass formation and the structural study of the Sb_2O_3 - SbPO_4 - WO_3 system. **Eclética Química Journal**, v. 42, p. 51-59, Dec. 2017.
120. ARAUJO C. C. et al. Structural studies of NaPO_3 - WO_3 glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy, **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p.3277-3284, June 2006.
121. LEBULLENGER, R.; NUNES, L. A. O.; HERNANDES, A. C. Properties of glasses from fluoride to phosphate composition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, p. 55-60, 2001.
122. NARDI, R. P. R. D. et al. Effect of lead fluoride incorporation on the structure and luminescence properties of tungsten sodium phosphate glasses, **Optical Materials**, v. 49, p. 249-254, Nov. 2015.
123. BABU, S. et al. Study of multicomponent fluoro-phosphate based glasses: Ho^{3+} as a luminescence center. **Physica B**, v. 479, p. 26-34, Sep. 2015.
124. RATNAKARAM, Y. C. et al. Fluorescence characteristics of Nd^{3+} doped multicomponent fluoro-phosphate glasses for potential solid-state laser applications. **Journal of Luminescence**, v. 175, p. 57-66, Feb. 2016.
125. CRONIN, L.; LONG, De-L.; TSUNASHIMA, R. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems. **Angewandte Chemie**, v. 49, p. 1736-1758, 2010.
126. HUTIN, M.; LONG, De-L.; CRONIN, L. Controlling the molecular assembly of polyoxometalates from the nano to the micron scale: molecules to materials. **Angewandte Chemie**, v. 51, n. 2, p. 205-214, Feb. 2011.
127. COUZI, M. et al, Raman scattering and group-theoretical studies of the paraelectric-ferroelectric phase transition in the chaolite-type-crystal $\text{Na}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_5$. **Ferroelectrics**, v. 80, n. 1, p. 113-116, 1988.

128. LORBEER, C. et al. Charge compensation in RE³⁺ (RE = Eu, Gd) and M⁺ (M = Li, Na, K) co-doped alkaline earth nanofluorides obtained by microwave reaction with reactive ionic liquids leading to improved optical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 44, n. 2, p. 9439-9450, 2014.
129. ZHENG, A.; LIU, S-B.; DENG, F. ¹⁹F chemical shift of crystalline metal fluorides: theoretical predictions based on periodic structure models, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 15018-15023, 2009.
130. DURAND, J.; GALIGNÉ, J. L. Etudes structurales de composés oxyfluorés du P^V. II. structure cristalline de Na₂PO₃F β. **Acta Crystallographica Section B**, v. 30, p. 1565-1569, June 1974.
131. BERTMER, M.; ECKERT, H. Dephasing of spin echoes by multiple heteronuclear dipolar interactions in rotational echo double resonance NMR experiments. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, n. 3, p. 139-152, Dec. 1999.
132. BERGGREN, L.; JONSSON, J. C.; NIKLASSON, G. A. Optical absorption in lithiated tungsten oxide thin films: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 083538-1-083538-7, Oct. 2007.
133. VIJAY, R. et al. Influence of tungsten ion valence states on electrical characteristics of quaternary lithium-antimony-lead-germanate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, p. 108-117, Apr. 2017.
134. BOUDLICH, D. et al. Infrared, Raman, and Electron Spin Resonance studies of vitreous alkaline tungsten phosphate and related glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n 3, p. 623-630, Mar. 2001.
135. SELVARAJ, U.; RAO, K. J. ESR and optical studies of Mo⁵⁺ and W⁵⁺ ions in phosphomolybdate and phosphotungstate glasses. **Chemical Physics**, v. 123, p. 141-150, 1988.