

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

ABORDAGEM TERMODINÂMICA DO TRANSPORTE IÔNICO E DA
RELAXAÇÃO ESTRUTURAL EM VIDROS FOSFATOS DE PRATA

Caio Barca Bragatto

São Carlos
2016

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

**ABORDAGEM TERMODINÂMICA DO TRANSPORTE IÔNICO E DA
RELAXAÇÃO ESTRUTURAL EM VIDROS FOSFATOS DE PRATA**

Caio Barca Bragatto

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

Orientador: Dra. Ana Candida Martins Rodrigues

Coorientador: Dr. Jean-Louis Souquet

Agência Financiadora: CAPES e FAPESP

São Carlos

2016

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

B813a Bragatto, Caio Barca
Abordagem termodinâmica do transporte iônico e da
relaxação estrutural em vidros fosfatos de prata /
Caio Barca Bragatto. -- São Carlos : UFSCar, 2017.
189 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Vidros. 2. Condutividade iônica. 3. Relaxação
estrutural. 4. Termodinâmica. I. Título.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2012), Bacharel em Química Tecnológica com Ênfase em Materiais pela Universidade de São Paulo (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Caio Barca Bragatto, realizada em 12/09/2016:

Prof. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues
UFSCar

Prof. Dra. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
UFSCar

Prof. Dr. Hellmut Eckert
USP

Prof. Dr. Marcio Luis Ferreira Nascimento
UFBA

RESUMO

A condutividade iônica em vidros foi observada e demonstrada pela primeira vez por Warburg em 1884, mas apesar de mais de um século dessa descoberta, os mecanismos pelos quais se dá essa condutividade iônica não são totalmente claros. Vidros, em geral, são conhecidos como isolantes elétricos, mas alguns deles podem apresentar uma alta condutividade e portanto bons candidatos para diferentes aplicações. Os vidros com os valores mais elevados de condutividade iônica resultam da dissolução de sais halogenados em uma matriz vítrea, resultando em um aumento de várias ordens de grandeza na propriedade. Nossa proposta é a de que vidros podem ser comparados com uma solução em que um sal halogenado dissolvido (soluto) está fracamente dissociado em uma matriz vítrea (solvente). Essa aproximação, chamada de modelo do eletrólito fraco, foi inicialmente proposta nos anos 70 para explicar o aumento quase exponencial da condutividade iônica em vidros em resposta ao aumento da concentração de modificadores de rede (óxidos alcalinos). Nosso trabalho propõe expandir essa aproximação, correlacionando o aumento da condutividade iônica com a atividade termodinâmica de AgI. Além disso, experimentos foram feitos em diferentes temperaturas com várias composições de vidro para confirmar essa correlação, usando medidas de força eletromotriz (FEM) para determinar a atividade termodinâmica e medidas de espectroscopia de impedância (IES) para determinar a condutividade iônica desses vidros. O transporte iônico também foi utilizado para estudar a relaxação estrutural de vidros AgPO_3 . O vidro, previamente equilibrado a uma temperatura fictícia inicial, foi tratado termicamente a uma outra temperatura fictícia próxima da temperatura de transição vítrea e a sua condutividade iônica medida *in situ* por EIS. Os parâmetros cinéticos do processo de relaxação estrutural, i.e., tempo de relaxação estrutural (τ_σ^K) e o parâmetro exponencial (β), foram determinados em função do tempo pelo ajuste da equação KWW.

Palavras chave: vidros, condutividade iônica, relaxação estrutural, termodinâmica.

THERMODYNAMIC APPROACH TO IONIC TRANSPORT AND STRUCTURAL RELAXATION IN SILVER PHOSPHATE GLASSES

ABSTRACT

Ionic conductivity in glasses was first discovered and demonstrated by Warburg in 1884, but although it has been studied for over a century, the mechanisms underlying ionic conduction in glasses are not yet entirely clear. Glasses are commonly known to be electrical insulators, but some of them may present high conductivity and be candidates for different applications. The more conductive glasses result from the dissolution of halogenated salts in the glassy matrix, causing its ionic conductivity to increase by several orders of magnitude. Our approach proposes that glass can be compared to a solution in which a dissolved halogenated salt (solute) is weakly dissociated in the glassy matrix (solvent). This approach, called the weak electrolyte model, was initially proposed in the 70s to explain the almost exponential increase in the ionic conductivity of glasses in response to increasing concentrations of network modifiers (alkaline oxides). Our work proposes to expand this approach, correlating the increase in ionic conductivity with the increase in the thermodynamic activity of AgI. In addition, experiments were carried out at different temperatures in various glass compositions to confirm this correlation, using electromotive force (EMF) measurements to determine the thermodynamic activity and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements to determine the ionic conductivity of these glasses. Ionic transport was also used to examine the structural relaxation of AgPO₃ glass. The glass was heated to another fictive temperature in the glass transition range and its ionic conductivity measured *in situ* by EIS. The kinetic parameters of the structural relaxation process, i.e., structural relaxation time (τ_o^K) and stretching parameter (β), were determined as a function of time by fitting the experimental data to KWW equations.

Keywords: glasses, ionic conductivity, structural relaxation, thermodynamics.

PUBLICAÇÕES

BRAGATTO, C.B.; CASSAR, D.R.; PEITL, O.; SOUQUET, J.-L.; RODRIGUES, A.C.M. . Structural relaxation in AgPO₃ glass followed by in situ ionic conductivity measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 437, p. 43-47, 2016.

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

SUMÁRIO

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E UNIDADES	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 O “estado” vítreo	7
2.2 A estrutura de vidros fosfatos	11
2.3 A condutividade iônica em vidros.....	18
2.3.1 A condutividade em função da temperatura	19
2.3.2 A condutividade em função da composição	23
2.4 Modelos estruturais e termodinâmicos para explicar o aumento da condutividade em vidros por dissolução de um sal halogenado.....	27
2.4.1 Modelos estruturais	28
2.4.2 Modelo termodinâmico	33
2.5 Relaxação estrutural	39
2.6 Contribuição deste trabalho	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Síntese dos vidros AgPO ₃	43

3.2	Síntese dos vidros x AgI $(1-x)$ AgPO ₃	48
3.3	Caracterização dos vidros	48
3.3.1	Análise química por fluorescência de raios X	48
3.3.2	Espectroscopia de emissão atômica.....	53
3.3.3	Termogravimetria acoplada com espectroscopia de massas	54
3.3.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	55
3.3.5	Densidade por picnometria de gás hélio.....	56
3.3.6	Difração de raios X	58
3.3.7	Medidas de condutividade elétrica.....	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	Caracterização dos vidros da família x AgI $(1-x)$ AgPO ₃	81
4.1.1	Análise química por fluorescência de raios X	81
4.1.2	Espectroscopia por emissão atômica	83
4.1.3	Termogravimetria acoplada com espectrometria de massas.....	89
4.1.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	90
4.1.5	Densidade por picnometria de gás hélio.....	95
4.1.6	Difração de raios X	98
4.1.7	Condutividade elétrica	100
4.2	Estudos de interface dos eletrodos através de espectroscopia de impedância.....	108
4.3	Condutividade iônica de prata e atividade termodinâmica de AgI em vidros x AgI $(1-x)$ AgPO ₃	114
4.3.1	Portadores de carga: mobilidade e concentração em vidros x AgI $(1-x)$ AgPO ₃ – O modelo de pares intersticiais	114
4.3.2	Modelo microscópico de condutividade iônica em vidros	117

4.3.3	Mobilidade e concentração de portadores de carga de prata.....	123
4.3.4	Portadores de carga e atividade termodinâmica de AgI para os vidros x AgI (1-x) AgPO ₃	127
4.3.5	Conclusões parciais	145
4.4	Cinética de variação da condutividade iônica devido À mudança da temperatura fictícia.....	146
4.4.1	Metodologia para aquisição dos dados	148
4.4.2	Variação isotérmica da condutividade iônica.....	150
4.4.3	Conclusões parciais	156
5	CONCLUSÕES.....	157
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
	APÊNDICE A	175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Condutividade elétrica de diversos condutores cristalinos por íon prata para determinadas faixas de temperatura. [3].....	2
Tabela 2.1	Valores do termo pré-exponencial A para diversos sistemas de vidros obtidos nas referências [16], [44]–[46].....	22
Tabela 2.2	Exemplos de vidros condutores por lítio e suas respectivas condutividades a 25 °C [42], [47].	24
Tabela 3.1	Detalhes e observações experimentais relativos às diversas fusões realizadas em diferentes cadinhos do vidro AgPO_3 a partir dos reagentes AgNO_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Todos os vidros são translúcidos.	42
Tabela 3.2	Relações entre as os quatro formalismos possíveis para se apresentar os dados de impedância, em que μ é igual a $i\omega C_0$, e C_0 é a capacitância da célula vazia.....	60
Tabela 4.1	Valores da composição dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, expresso em função de x determinado pelas relações I/Ag e P/Ag, obtidas pelas medidas de fluorescência de raios X. Medidas realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – UFSCar.....	78
Tabela 4.2	Valores da composição dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, expresso em função de x determinado pelas relações I/Ag e P/Ag, obtida pelas medidas de fluorescência de raios X. Medidas realizadas no Laboratório de Análises Químicas, do Instituto de Cerâmica e Vidro – UAM. Os valores de I reportados foram estimados.....	79
Tabela 4.3	Valores da composição dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, expresso em função de x determinado pelas relações I/Ag e P/Ag, obtida pelas medidas de espectroscopia de emissão atômica. Medidas realizadas no Laboratório de Análises Químicas, do Instituto de Cerâmica e Vidro – UAM.	81
Tabela 4.4	Detalhes sobre os comprimentos de onda analisados na espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser para a prata (Ag) e o fósforo (P).....	83

Tabela 4.5	Comprimentos de onda analisados na espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser relativos ao sódio (Na) e ao boro (B).....	83
Tabela 4.6	Perda de massas detectadas por Termogravimetria. De acordo com resultados de espectrometria de massas, toda perda de massa é referente à eliminação de iodo.....	87
Tabela 4.7	Temperaturas de transição vítrea (T_g) para os vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$ com x entre 0,1 e 0,5.	90
Tabela 4.8	Valores de densidade obtidos nesse trabalho, por picnometria de gás hélio, e de literatura [64], [86]. Valores da concentração de átomos de prata por cm^{-3} calculados a partir dos dados de densidade deste trabalho.	93
Tabela 4.9	Propriedades elétricas dos vidros da família x AgI (1-x) $AgPO_3$ obtidos durante este trabalho.	99
Tabela 4.10	Valores de energia de ativação para a condutividade deste trabalho e da literatura [67] para os vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$	100
Tabela 4.11	Valores do fator pré-exponencial A deste trabalho e da literatura [69] para os vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$	102
Tabela 4.12	Valores de resistência, frequência de relaxação, capacitância, fator geométrico e constante dielétrica para os vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$ a $-30^\circ C$	103
Tabela 4.13	Valores de condutividade, concentração de cátions Ag^+ por cm^3 e fração de portadores efetivos de carga para os vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$. Número de portadores efetivos de carga calculado com $\mu_+ = 5 \cdot 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}$ [16].	122
Tabela 4.14	Valores termodinâmicos obtidos na literatura e neste trabalho para entropia e entalpia de formação de AgI.	132
Tabela 4.15	Valores para $\log a_{AgI}$ nos vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$ obtidos por técnicas calorimétricas (Reggianni [69]) e através de medidas de força eletromotriz, realizadas neste trabalho.	135
Tabela 4.16	Valores para distância média entre os átomos de Iodo nos vidros x AgI (1-x) $AgPO_3$, admitindo um vidro homogêneo. Para os cálculos, utilizou-se os dados de densidade obtidos neste trabalho.	140

Tabela 4.17 Condutividade de equilíbrio σ_{∞} , tempo de relaxação característico τ_{σ}^K e expoente β (erro indicado correspondente ao desvio padrão obtido pela regressão não-linear do ajuste matemático), para vidros AgPO_3 pre-tratados termicamente a 433 ou 418 K e então equilibrados novamente a uma nova temperatura. Valores foram obtidos pelo ajuste da equação de KWW (6.8) utilizando o software OriginPro 8®. O coeficiente de determinação, R^2 , também está indicado..... 151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática 2D dos estados cristalino (a), vítreo (b) de SiO ₂ e vítreo com Na ₂ O como modificador (c). Para maior clareza, omite-se um oxigênio ligado a cada silício.....	8
Figura 2.2	Diferentes taxas de resfriamento resultam em diferentes estruturas para os vidros e, conseqüentemente, diferentes temperaturas fictícias (T_f). No gráfico também pode-se observar a faixa de temperatura da transição vítrea (T_g) para os dois vidros representados.	10
Figura 2.3	Óxido fosfórico cristalino hexagonal (à esquerda) e ortorrômbico (à direita) [25]. O retângulo em destaque indica uma unidade estrutural (P ₄ O ₁₀).	12
Figura 2.4	Representação de tetraedros de fosfato utilizando a terminologia Q ⁱ , onde “i” representa o número de oxigênios ponteantes. A carga negativa está delocalizada entre os átomos de oxigênio não ponteantes.....	13
Figura 2.5	Cadeia de tetraedros Q ² com uma carga negativa delocalizada (representada pelas linhas pontilhadas), típica de composições metafosfato.	14
Figura 2.6	Representação de ligações alcalinas entre cadeias em metafosfatos.....	17
Figura 2.7	Dependência com a temperatura da condutividade de vidros condutores iônicos. Condutividade de alguns materiais cristalinos são mostrados para comparação e identificados como (c). Imagem retirada de [42].....	21
Figura 2.8	Logaritmo da condutividade iônica a 25 °C versus fração molar de iodeto de prata (x), para diversos vidros condutores por prata [47].	23
Figura 2.9	Variação isotérmica da condutividade iônica de x AgX (1-x) AgPO ₃ (X = Cl, Br, I) à temperatura ambiente (25 °C), observado por Malugani em 1978 [33].....	25
Figura 2.10	Sensibilidade do transporte iônico dos vidros x AgX (1-x) AgPO ₃ (variação da condutividade iônica em função da variação da adição de AgX) com a composição em função do o raio iônico de Pauling do halogênio (X). Figura obtida dos resultados dos trabalhos de Malugani [33].....	26

Figura 2.11	Razão entre condutividade iônica em função da razão entre atividade dos modificadores para diferentes conjuntos de vidros com diferentes valores de x - x SiO_2 (1- x) Na_2O , x SiO_2 (1- x) K_2O e vidros Pyrex. Relação observada nos trabalhos de Ravaine e Souquet e coletado de diferentes trabalhos na literatura [14].	35
Figura 2.12	Variação da condutividade iônica ($\log \sigma$) em função da atividade termodinâmica de AgX ($\log a_{\text{AgX}}$) para os vidros AgX AgPO_3 . Resultados obtidos por Reggiani e colaboradores [69].	36
Figura 2.13	Condutividade iônica de vidros contendo AgI a 80 °C em função da atividade termodinâmica de AgI. A atividade de AgI foi calculada no trabalho de Grande [70], e os dados de condutividade obtidos em outros trabalhos citados no mesmo. Uma reta com inclinação igual a 1 foi adicionada para referência.	37
Figura 3.1	Transmitância no UV-Vis para duas amostras de AgPO_3 : uma fundida a 500 °C e uma fundida a 700 °C. As amostras foram preparadas em cadinhos de alumina com tempo de fusão de uma hora.	43
Figura 3.2	Curva UV-Vis resultante da subtração da transmitância das amostras preparadas em alumina de AgPO_3 a 500 °C e a 700 °C. O pico observado é na região de absorção de colóides de prata, de acordo da literatura [77].	44
Figura 3.3	Representação do princípio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X. À esquerda, na figura (a), o elétron é promovido pelas ondas curtas de raios X, na figura (b) o átomo em uma situação de alta energia (instabilidade) e em (c) o decaimento de um elétron que emite o fóton, detectado pelo equipamento e característico de cada elemento.	47
Figura 3.4	Espectro de fluorescência de emissão de raios X para a amostra 0,3 AgI 0,7 AgPO_3 , com destaque para o comprimento de onda referente à emissão $K\alpha$ da prata.	48
Figura 3.5	Espectro de fluorescência de emissão de raios X para a amostra 0,3 AgI 0,7 AgPO_3 , com destaque para o comprimento de onda referente à emissão $K\alpha$ do iodo.	49

Figura 3.6	Difratograma de raios X para uma amostra vítrea em comparação com a ficha catalográfica para a forma cristalina de AgPO_3 . Fonte dos dados para o material cristalino: International Center for Diffraction Data (http://www.icdd.com/).....	56
Figura 3.7	Exemplo de circuito RC em paralelo, que representar um condutor iônico com um comportamento ideal.....	61
Figura 3.8	Parte real Z' e da parte imaginária Z'' em função da frequência f para o circuito equivalente da Figura 3.7. A curva central (vermelha) representa a impedância complexa e o gráfico dos eixos Z' e $-Z''$ é chamado de plano complexo da impedância ou diagrama de Nyquist.	62
Figura 3.9	Diagrama de impedância de uma amostra real, mostrando o ângulo de defasagem ($\alpha \pi/2$) e uma interface bloqueante: (a) caso ideal de uma interface perfeitamente regular e (b) caso não ideal (eletrodo irregular) encontrado na maioria das amostras.....	65
Figura 3.10	Esquema de um diagrama de Nyquist, apresentando efeitos indutivos de fios e interface amostra-eletrodo [84].....	67
Figura 3.11	Circuito equivalente de um eletrólito sólido (a), da interface eletroquímica (b) e das conexões elétricas (c) do diagrama apresentado na Figura 3.10.....	68
Figura 3.12	Plano complexo da impedância ou diagrama de Nyquist para uma amostra de AgPO_3 vítreo, obtido a 125°C	69
Figura 3.13	Representação do logaritmo da parte real da condutividade em função do logaritmo natural da frequência para uma amostra de AgPO_3 a 125°C	70
Figura 3.14	Representação do logaritmo da parte imaginária da impedância em função do logaritmo natural da frequência para uma amostra de AgPO_3 a 125°C	71
Figura 3.15	Representação da parte imaginária do módulo elétrico em função do logaritmo natural da frequência para uma amostra de AgPO_3 a 125°C	72

Figura 3.16	Representação de porta amostra e criostato para medidas de propriedades elétricas em função da temperatura.	74
Figura 3.17	Representação de um forno Novotherm e seu controlador de temperatura, da marca Novocontrol. Figura obtida no manual do equipamento. ...	75
Figura 4.1	Resultado da análise de espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser realizado no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos. Somente os picos de maior intensidade foram identificados para cada elemento.	82
Figura 4.2	Detalhes das regiões do espectro de emissão atômica por LIBS nos comprimentos de onda referentes ao sódio (a) e o boro (b).	84
Figura 4.3	Análise termogravimétrica acoplada com espectroscopia de massa para amostras x AgI (1- x) AgPO ₃ . Medidas realizadas com uma velocidade de aquecimento de 10 K min ⁻¹	86
Figura 4.4	Análise térmica do vidro AgPO ₃ para amostras em pó e monolito; com uma taxa de aquecimento de 10 K min ⁻¹	88
Figura 4.5	DSC para as amostras de x AgI (1- x) AgPO ₃ , realizados em pó com tamanho de partículas entre 19 e 43 μ m, evidenciando a região de T_g	89
Figura 4.6	Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da composição (x) dos vidros x AgI (1- x) AgPO ₃ . A linha é um guia para os olhos.	91
Figura 4.7	Densidade dos vidros x AgI (1- x) AgPO ₃ . Valores obtidos por picnometria de gás hélio à temperatura ambiente (23 °C). As barras de erro correspondem ao desvio padrão das diferentes medidas realizadas no equipamento.	92
Figura 4.8	Difratograma de raios X dos diversos vidros estudados do sistema x AgI (1- x) AgPO ₃	95
Figura 4.9	Difratograma para amostra de composição 0,7 AgI 0,3 AgPO ₃	96
Figura 4.10	Diagrama de Nyquist para um vidro AgPO ₃ em diferentes temperaturas Pontos de mesma frequências estão destacados com as mesmas cores nos semicírculos.	97

- Figura 4.11 Representação em coordenadas de Arrhenius para a condutividade dos vidros x AgI $(1-x)$ AgPO_3 , com x entre 0 e 0,5. Condutividade obtida pela espectroscopia de impedância dos vidros a diferentes temperaturas..... 98
- Figura 4.12 $\log \sigma$ a 25°C em função da composição para os vidros x AgI $(1-x)$ AgPO_3 99
- Figura 4.13 Energia de ativação para a condutividade iônica (E_A) em função da composição para os vidros x AgI $(1-x)$ AgPO_3 101
- Figura 4.14 Constante dielétrica relativa em função da composição para os vidros x AgI $(1-x)$ AgPO_3 a -30°C (ou 243 K). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos..... 104
- Figura 4.15 Diagramas de Nyquist de uma pastilha de AgI com os diferentes eletrodos utilizados durante os estudos neste trabalho. 106
- Figura 4.16 Partes reais e imaginárias da impedância interfacial de AgI/Au apresentadas no gráfico d) da Figura 4.15 em função da raiz da frequência (a) e do inverso da frequência (b)..... 109
- Figura 4.17 Condutividade iônica a 25°C e da densidade atômica de Ag para vidros de composição x AgI $(1-x)$ AgPO_3 . As linhas são um guia para os olhos.. 111
- Figura 4.18 Representação esquemática da formação de um par catiônico (a) e a sua migração de um oxigênio não ponteante para outro (b) em um vidro condutor catiônico, abaixo de T_g , sem sais halogenados (por exemplo, AgPO_3). O círculo vazio representa um oxigênio ponteante e o círculo cheio um portador de carga. O círculo tracejado representa um íon que mudou de posição. 114
- Figura 4.19 Comportamento da condutividade iônica em vidros x AgI $(1-x)$ AgPO_3 acima da temperatura de transição vítrea. Dados obtidos por Pathmanathan e colaboradores [105]. Note que, a $1/T = 0$, valores extrapolados acima da transição vítrea convergem para o valor próximo de $10^4 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}$ 118
- Figura 4.20 Representação esquemática da migração de um par catiônico (a) acima de T_g . O mecanismo de volume livre pode ser visto na figura (b), em que flutuações aleatórias de densidade causam o movimento da carga. O círculo vazio

representa um oxigênio ponteante e o círculo cheio um portador de carga. O círculo tracejado representa um íon que mudou de posição.	119
Figura 4.21 Mobilidade para vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ obtida por efeito Hall nos trabalhos de Clément [5] e calculada da descontinuidade da condutividade iônica acima e abaixo da temperatura de transição vítrea [16].	121
Figura 4.22 Esquema de células eletroquímicas para determinação da força eletromotriz das células padrão (FEM_1) e das células contendo o vidro (FEM_2). 127	127
Figure 4.23 Estudo da força eletromotriz com o tempo a temperatura constante de 25°C , para a célula $\text{Ag} (-) / \text{Ag} + \text{AgI} / \text{AgI} / \text{C}, \text{I}_2 (+)$	128
Figura 4.24 Força eletromotriz em função do tempo, para diferentes temperaturas para a célula de $\text{Ag} (-) / \beta\text{-AgI} / \text{C}, \text{I}_2 (+)$. Cada patamar de temperatura durou, aproximadamente, 3 horas.	129
Figura 4.25 Força eletromotriz para as células eletroquímicas descritas neste parágrafo, tendo como eletrólitos $\beta\text{-AgI}$ cristalino e vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, com x entre 0,1 e 0,5.	130
Figura 4.26 Dependência de $\log \sigma$ com $\log a_{\text{AgI}}$ nos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ a 25°C . A inclinação da reta é igual a 0,9.	136
Figura 4.27 Dependência de $\log \sigma$ com $\log a_{\text{AgI}}$ para diferentes temperaturas, resultados deste trabalho. A reta é um guia para os olhos, com inclinação igual a 1.	138
Figura 4.28 Formação e migração do par catiônico descrito pelo equilíbrio de dissociação $2 \text{ AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{I}^+ + \Gamma^-$	139
Figura 4.29 Condutividade iônica de $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ em função de x , a 25°C . A linha representa o melhor ajuste para a equação (4.53), com $\alpha = 37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$	142
Figura 4.30 Evolução com o tempo do diagrama complexo da espectroscopia de impedância para uma amostra de AgPO_3 vítreo pre-tratada a 433 K e relaxada a 428 K. A resistência da amostra corresponde a parte real da impedância (Z') no valor mínimo da parte imaginária (Z''), e aumenta com o tempo.	146

- Figura 4.31 Variações isotérmicas da condutividade em função do tempo para amostras vítreas de AgPO_3 pre-tratadas termicamente a 433 K, e então relaxadas a diferentes temperaturas, mais baixas. As linhas correspondem ao melhor ajuste matemático da função KWW. Note que os dados experimentais e a linha correspondente a função não podem ser visualmente distinguidos..... 148
- Figura 4.32 Variações isotérmicas da condutividade em função do tempo para amostras vítreas de AgPO_3 pre-tratadas termicamente a 418 K, e relaxadas a diferentes temperaturas, mais altas. As linhas correspondem ao melhor ajuste matemático para a função KWW..... 149
- Figura 4.33 Variações da condutividade iônica a 428 K para duas amostras de AgPO_3 vítreas. As amostras foram previamente tratadas a 418 K (curva vermelha) e a 433 K (curva preta), ambas convergindo para o mesmo valor..... 152

SÍMBOLOS E UNIDADES

Grandezas básicas		Unidades usadas
t	Tempo	s ou min
T	Temperatura	°C ou K
m	Massa	g
V	Volume	cm ⁻³
ρ	Densidade	g cm ⁻³
A	Área	cm ³
d	Comprimento	cm
P	Pressão	atm ou Pa
Constantes		
e	Carga elementar	1,602 10 ⁻¹⁹ C
k_B	Constante de Boltzmann	1,380 10 ⁻²³ J K ⁻¹
N_A	Número de Avogadro	6,022 10 ²³
$R = N_A k_B$	Constante universal dos gases	8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
$F = N_A e$	Constante de Faraday	96485 C mol ⁻¹
Propriedades dos cristais e vidros		
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C ou K
T_m	Temperatura de fusão	°C ou K
T_f	Temperatura fictícia	°C ou K
C_p	Capacidade calorífica a pressão cte.	°C g ⁻¹
n_{av}	Nº médio de unidades na cadeia	n.a.
D_σ	Coef. de difusão calculado pela equação de Nernst-Einstein	cm ² s ⁻¹
Propriedades elétricas		
FEM	Força Eletromotriz	V ou mV
R	Resistência	Ω
C	Capacitância	F
σ	Condutividade	S cm ⁻¹

ρ	Resistividade	$\Omega \text{ cm}$
n_e	Número de portadores de carga por cm^{-3}	cm^{-3}
μ_e	Mobilidade dos portadores de carga	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$
Z	Número de oxidação	n.a.
A	Fator pré-exponencial Arrheniano	$\text{S cm}^{-1} \text{ K}$
σ_0	A T^{-1}	S cm^{-1}
E_A	Energia de ativação	eV
E_σ	$E_A + RT$	eV
Z'	Parte real da impedância	Ω
Z''	Parte imaginária da impedância	Ω
$ Z $	Módulo da impedância	Ω
Y	Admitância	S
M	Módulo elétrico	n.a.
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa	n.a.
τ_e	Tempo de relaxação elétrica	s
ω	Frequência angular	rad s^{-1}
ϕ	Ângulo de defasagem	rad
n	Conc. de íons móveis	íons cm^{-3}
λ	Distância de salto	cm ou Å
v_0	Freq. de tentativas de salto	Hz
Termodinâmica		
G	Energia livre de Gibbs	kJ
S	Entropia	J K^{-1}
H	Entalpia	kJ
G_f	Energia livre de formação	kJ
G_m	Energia livre de migração	kJ
G_{mix}	Energia livre de mistura	kJ
\overline{G}	Energia parcial livre da espécie i	kJ
a_i	Atividade termodinâmica da espécie i	n.a.

γ	Coeficiente de atividade	n.a.
K_{diss}^T	Constante de dissociação a uma dada temperatura T	n.a.
Relaxação estrutural		
β	Parâmetro associado a distribuição de tempos de relaxação.	n.a.
T_P	Tempo de relaxação estrutural relacionado a propriedade P.	s

1 INTRODUÇÃO

Por definição, eletrólitos sólidos são sólidos que apresentam condutividade iônica. Aqueles que apresentam condutividade iônica semelhante aos eletrólitos líquidos são conhecidos como FICs (do inglês *fast ion conductors*) e foram observados pela primeira vez por Michael Faraday [1] em 1836, no estudo de cristais de Ag_2S e PbF_2 . Desde então, materiais com elevada condutividade iônica são estudados por diversos grupos devido a sua grande área de aplicação, pois podem possibilitar desde maneiras limpas e eficientes de armazenar e transportar energia até sensores físico-químicos.

O interesse nos materiais com elevadas condutividades iônicas não é simplesmente prática mas também científica, e diversos estudos na área da ciência básica são realizados nesse tipo de materiais, a fim de esclarecer o mecanismo pelo qual ocorre essas condutividades.

O estudo da condução iônica, principalmente em materiais cristalinos, tornou-se sistemática com os trabalhos de Tubandt e Lorentz [2] que, em 1914, identificaram o cristal de $\alpha\text{-AgI}$, fase condutora e estável acima de $146\text{ }^\circ\text{C}$, como o primeiro eletrólito sólido cristalino amplamente estudado. Hoje, alguns outros compostos cristalinos, como por exemplo, a β -alumina e compostos com a estrutura NASICON, são muito conhecidos por apresentarem elevada condutividade iônica. Entre os materiais de condutividade iônica conhecidos, se destacam os condutores por íons prata, como os apresentados na Tabela 1.1.

É importante notar que, na Tabela 1.1, todos os materiais apresentados estão na forma cristalina, ou seja, apresentam uma estrutura atômica organizada e de longo alcance.

Tabela 1.1 Condutividade elétrica de diversos condutores cristalinos por íon prata para determinadas faixas de temperaturas. [3]

Composto	Temperatura (°C)	Condutividade (σ em S cm ⁻¹)
α -AgI	150 – 500	1,30 – 2,60
RbAg ₄ I ₅	15 – 270	0,14 – 1,00
Ag ₃ SI	250 – 440	0,84 – 1,00
Ag ₃ SBr	20 – 300	10^{-3} – 8×10^{-2}
Ag ₂ HgI ₄	50 – 90	10^{-5} – 4×10^{-3}
C ₅ H ₅ NHAg ₅ I ₆	20 – 480	10^{-3} – 4,40

A condutividade iônica em vidros foi observada pela primeira vez por Warburg [4], em 1884, com estudos da condutividade do íon Na⁺ em lâminas de vidro comum. No entanto, os estudos de condutividade iônica em vidros se tornaram de grande interesse somente em 1970, devido à busca por eletrólitos sólidos a serem utilizados em baterias de lítio.

Em comparação com os sólidos cristalinos, os materiais amorfos apresentam vantagens em relação à aplicação como eletrólitos sólidos, como condutividade isotrópica e ausência da resistência de contorno de grão. Em relação a eletrólitos aquosos, eletrólitos vítreos possuem ainda a vantagem de apresentarem um número de transporte catiônico muito próximo de um (*i.e.*, condutividade aniônica e eletrônica desprezíveis). Outro ponto de interesse é que vidros podem ser obtidos em uma grande variedade de composição e apresentam facilidade de fabricação.

A condutividade iônica pode ser expressa como o produto da concentração de portadores de carga efetivos, n_+ , da sua mobilidade, μ_+ , e de sua carga, Ze , onde Z é o número de oxidação do íon e e a carga fundamental do elétron. Considerando um cátion monovalente (em que $Z = 1$), a condutividade catiônica pode ser escrita como:

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

A concentração n_+ de portadores de carga efetivos é uma simples relação entre o número de íons que se movem pelo número total de íons presentes, geralmente expresso em número de portadores de carga por cm^3 , e sua mobilidade é dada em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$. A mobilidade representa a velocidade dos portadores de cargas efetivos (em cm s^{-1}) quando submetidos a um campo elétrico de 1 V cm^{-1} .

O transporte iônico em vidros é caracterizado por uma grande sensibilidade à composição química. Considerando a equação (1.1), o ponto-chave é determinar se essa sensibilidade é causada por uma grande dependência da mobilidade com a composição ou pela dependência do número de portadores de carga com a composição.

Um modo conhecido de medir a mobilidade de portadores de carga é através do efeito Hall [5]. Este tipo de medida, tipicamente usada em semicondutores, apresenta um sinal muito fraco quando aplicado em materiais com condutividade iônica. Devido a essa dificuldade, poucos são os dados experimentais disponíveis em literatura sobre valores de mobilidade em condutores iônicos medida diretamente por efeito Hall. Podemos, no entanto, citar os trabalhos realizados por Funke et al. [6] em cristais de $\alpha\text{-AgI}$, Newman et al. [7] em cristais de $\text{C}_5\text{H}_6\text{NAg}_5\text{I}_6$ e Stuhmann et al. [8] em cristais de $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, que obtiveram, por medidas de efeito Hall a temperatura ambiente, valores de mobilidade, para o íon prata da ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$. Em vidros iônicos, destaca-se o trabalho realizado por Clément et al. [5] nos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, também condutor por íon prata, e objeto de estudo do presente trabalho. A mobilidade de íon prata por Clément et al. foi semelhante àquela medida em $\alpha\text{-AgI}$, ou seja $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$.

Outros trabalhos realizados em sua maioria a partir da década de 80 a fim de investigar o movimento dos íons através dos vidros com elevada condutividade iônica envolvem estudos, principalmente, de difração de raios X [9], difração de neutrons [10], técnicas calorimétricas [11], [12] e ressonância magnética nuclear (R.M.N.) [13]. Os diversos estudos com essas diferentes técnicas, e outras não citadas, originaram diferentes teorias para justificar a mobilidade dos íons em vidros com elevada condutividade iônica, mais especificamente dos vidros em estudo AgI-AgPO₃.

Uma solução proposta para este problema é baseada na “teoria do eletrólito fraco” [14], [15], desenvolvida por Ravaine e Souquet na década de 70. Recentemente, Souquet e colaboradores propuseram um método para o cálculo da mobilidade iônica [16] em vidros silicatos alcalinos com base nesta teoria. Este modelo considera a descontinuidade no mecanismo de transporte iônico acima e abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). A partir desse modelo, foram calculadas as energias de formação e de migração dos portadores de carga. Por sua vez, o valor da energia de migração nos dá acesso aos valores de concentração de portadores de carga efetivos. A mobilidade é, então, facilmente calculada aplicando-se a relação (1.1) utilizando-se com valores experimentais de condutividade elétrica. O modelo proposto tem ainda como vantagem a possibilidade da determinação da mobilidade em uma grande faixa de temperaturas, enquanto medidas por efeito Hall são possíveis apenas à temperatura ambiente.

Esse modelo foi posteriormente aplicado aos vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃, utilizando-se dados obtidos na literatura [16]. Os resultados apontam para uma mobilidade constante em relação à concentração de AgI no vidro, corroborando os resultados obtidos por medidas de efeito Hall [5]. Assim, pode-se dizer que, nesse caso, as diferenças de condutividade em função da concentração de AgI se devem, portanto, às diferenças no número de portadores de carga efetivos e não a diferenças nos valores de mobilidade.

Neste trabalho, foi proposto que a condutividade iônica e, portanto, o número de portadores de carga se relacionam com grandezas termodinâmicas, conforme a expressão (1.2), proposta em [16]:

$$\log \sigma_+ \propto \log n_+ \propto \bar{G}_{AgI} \propto \log a_{AgI} \quad (1.2)$$

onde \bar{G}_{AgI} é a energia livre parcial de AgI e a_{AgI} é a atividade química do composto AgI nos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$.

Para verificar essa relação experimentalmente, desenvolvemos um método para a medida da atividade de AgI em vidros do sistema em estudo. Este método envolve a medida da força eletromotriz de várias células eletroquímicas. A força eletromotriz medida estará diretamente relacionada com a atividade termodinâmica de AgI, conforme será demonstrado adiante. As células eletroquímicas em questão foram preparadas segundo uma metodologia desenvolvida durante o estudo, e descrita com mais detalhes nos capítulos seguintes. A força eletromotriz ou FEM foram medidas com auxílio de um milivoltímetro de precisão.

É também sabido que algumas propriedades do vidro podem variar com a temperatura fictícia (T_f) do mesmo. A T_f nada mais é que a temperatura na qual um líquido superresfriado começa a se comportar como um vidro. Essa T_f depende da taxa de resfriamento do líquido superresfriado e de tratamentos térmicos realizados após a fusão. Para verificar a existência dessa dependência da condutividade iônica com a T_f , foram realizados estudos *in situ* em diferentes amostras com diferentes T_f . Os resultados foram analisados de acordo com o modelo de Kohlrasuch-Williams-Watts (KWW) ou função de exponencial estendida (do inglês *stretched exponential function*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos, assim como os dados da literatura necessários ao desenvolvimento do trabalho sobre o aumento da condutividade iônica por dissolução de sais halogenados em uma matriz vítrea. O primeiro subcapítulo (2.1) é uma introdução geral do chamado “estado” vítreo. O segundo subcapítulo (2.2) apresenta o conhecimento geral sobre a estrutura de vidros fosfatos, que será o solvente vítreo deste trabalho. O subcapítulo seguinte (2.3) permitirá comparar as características do transporte iônico em vidros com eletrólitos cristalinos convencionais e apresentar dados de condutividade, ilustrando o grande aumento de condutividade obtido pela dissolução dos sais halogenados em uma matriz vítrea. No subcapítulo (2.4) serão apresentadas as aproximações estruturais e termodinâmica encontradas na literatura para justificar esse aumento de condutividade iônica com a adição de sais halogenados e a justificativa da escolha do procedimento experimental utilizado nessa pesquisa. Finalmente, no subcapítulo (2.5) definições e referências sobre a temperatura fictícia e relaxação estrutural em vidros.

2.1 O “estado” vítreo

Todas as substâncias na natureza podem ser divididas em três estados da matéria: sólido, líquido ou gasoso. O que diferencia um estado da matéria do outro é a interação entre os átomos e moléculas que compõem essa substância, e em consequência, a estrutura e a mobilidade das moléculas ou grupos atômicos do sistema.

Em um gás, os átomos ou moléculas apresentam uma interação pequena, e nesse estado não há forma ou volume fixos. Os átomos ou moléculas que compõem um líquido apresentam uma maior interação entre suas partículas,

quando comparado com um gás, e por isso apresentam um volume fixo, mas sem forma fixa. Sólidos apresentam uma estrutura rígida e resistência a mudanças de forma ou volume, devido à interação forte entre as partículas que o compõem.

Os átomos ou moléculas que compõem um sólido podem ser arranjados de uma maneira ordenada, com repetição periódica no espaço de uma certa unidade estrutural chamada célula unitária. Sólidos constituídos dessa maneira são chamados de cristalinos e sua estrutura é uma estrutura cristalina. No entanto, os átomos também podem ser arranjados de forma irregular, onde não existe ordem a longo alcance, e esta estrutura é conhecida como estrutura amorfa. Por vezes, essa estrutura amorfa é chamada de estado vítreo. Essas diferenças estão ilustradas na Figura 2.1.

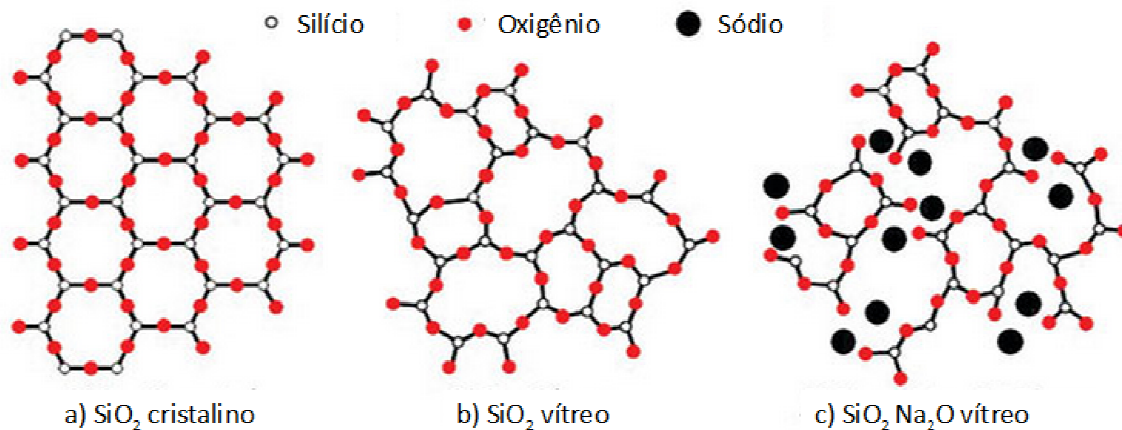


Figura 2.1 Representação esquemática 2D dos estados cristalino (a), vítreo (b) de SiO₂ e vítreo com Na₂O como modificador (c). Para maior clareza, omite-se um oxigênio ligado a cada silício.

O método mais tradicional de se vitrificar um material é resfriá-lo rapidamente a partir do estado líquido, evitando a organização do estado cristalino. Em teoria, qualquer material pode ser vitrificado, se resfriado a taxas suficientemente rápidas. Em um vidro, as ligações possuem ângulos diferentes dos do cristal, podendo se apresentar comprimidas, estendidas ou incompletas. Estas diferenças nas

ligações químicas, mesmo sendo pequenas em relação aos cristais, armazenam entalpia em um vidro. Conseqüentemente, o vidro possui maior valor de entalpia que o cristal correspondente.

A velocidade na qual um sistema é resfriado afeta seu arranjo atômico. Quando um líquido é resfriado lentamente, as unidades básicas que compõem o material, sejam elas átomos ou moléculas, conseguem se reorganizar, pois possuem tempo e energia para isso. Porém, se o sistema é resfriado rapidamente, as moléculas ou grupos atômicos, por uma questão cinética, não conseguem se reorganizar e a estrutura do líquido é mantida no sólido resultante. O que é importante ser observado nestes casos é que diferentes taxas de resfriamento podem gerar diferentes estruturas vítreas.

Uma característica específica dos vidros é a temperatura de transição vítrea (T_g), que é a faixa de temperatura na qual um líquido passa a se comportar como um sólido amorfo. Dizemos que essa temperatura é uma faixa pois a transição vítrea é cinética, e depende tanto da técnica quanto da taxa de variação de temperatura utilizada durante sua medida.

Já que os vidros se encontram fora do equilíbrio termodinâmico, suas propriedades físicas não dependem somente das variáveis termodinâmicas comuns, como pressão e temperatura, sendo necessário, pelo menos, um parâmetro adicional para descrever o grau de desordem da estrutura do líquido super-resfriado. Esse parâmetro adicional é chamado de temperatura fictícia (T_f). Esta é chamada de fictícia uma vez que não pode ser medida diretamente.

Esta temperatura pode ser grosseiramente aproximada pela intersecção da extrapolação do comportamento de determinada propriedade (P) em função da temperatura nos estados líquido super-resfriado e vítreo.

Pode-se, portanto, afirmar que diferentes taxas de resfriamento resultam em

vidros com diferentes estruturas, e conseqüentemente, diferentes temperaturas fictícias e propriedades. Outro fenômeno relacionado à estrutura dos vidros é o tempo de relaxação estrutural (τ). O tempo de relaxação estrutural é característico da cinética de relaxação, a uma certa temperatura, quando a estrutura do vidro relaxa para uma nova configuração estrutural. Considerando a Figura 2.2, o tempo de relaxação estrutural está relacionado com o tempo que a estrutura de um vidro necessita para mudar de temperatura fictícia.

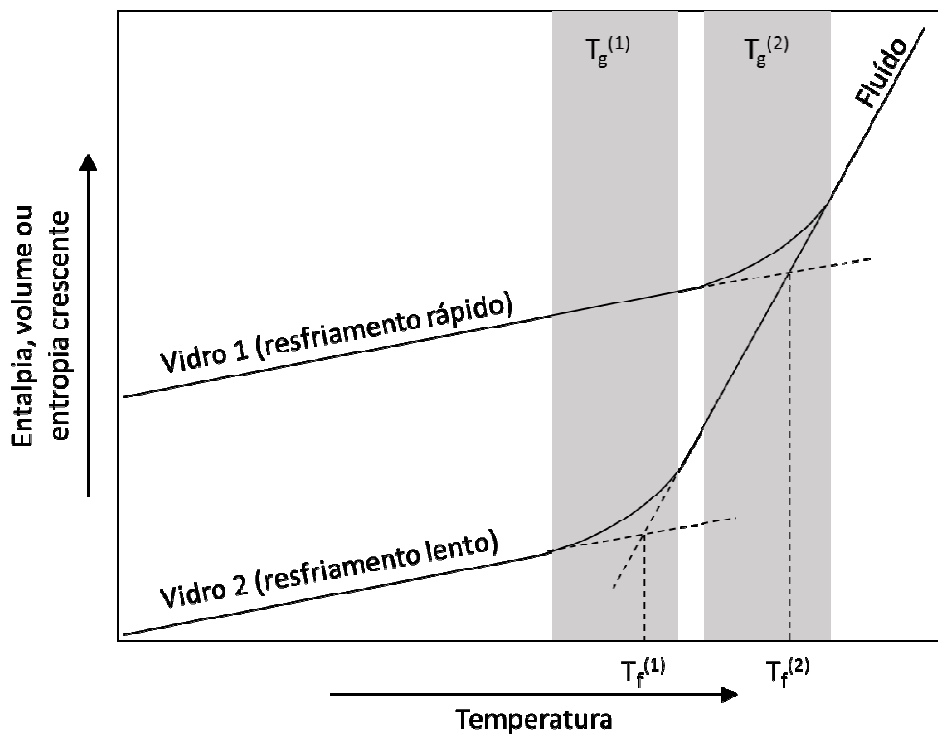


Figura 2.2 Diferentes taxas de resfriamento resultam em diferentes estruturas para os vidros e, conseqüentemente, diferentes temperaturas fictícias (T_f). No gráfico também pode-se observar a faixa de temperatura da transição vítrea (T_g) para os dois vidros representados.

Em um líquido superresfriado, as propriedades mudam muito rapidamente e nem sempre podem ser detectadas por técnicas experimentais [17]. No entanto,

no estado vítreo, os rearranjos estruturais são tão lentos que, em uma escala de tempo observável, as propriedades parecem não mudar.

No entanto, em temperaturas próximas à T_g a estrutura, e conseqüentemente as propriedades do vidro, mudam em uma taxa mais lenta, mensurável em escala de laboratório, o que possibilita, em alguns casos, a observação desta mudança. Esse é o caso do calor específico ($C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_P$) que muda cerca de $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ no domínio da temperatura de transição vítrea [18]. Essa transição vítrea pode então ser observada por causa das diferenças de calor específico entre as fases líquida e amorfa. O método mais usual para se detectar a transição vítrea é a calorimetria diferencial de varredura (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, ou DSC).

A T_g também pode ser determinada por outras medidas, por exemplo, mudanças significativas da viscosidade (por convenção, a T_g de um vidro é a temperatura em que este tem uma viscosidade de 10^{12} Pa.s).

2.2 A estrutura de vidros fosfatos

O foco desse trabalho são os vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,5$ em mol. P_2O_5 foi identificado como um dos formadores de rede vítrea típicos por Zachariasen em 1932 [19]. A unidade básica da estrutura dos fosfatos cristalinos ou amorfos é o tetraedro PO_4 . A formação desses tetraedros resulta da ligação dos cinco elétrons de valência do fósforo ($3s^2 3p^3$) com oxigênios. Quatro elétrons, localizados no orbital híbrido sp^3 , forma quatro orbitais moleculares com os orbitais $2p$ dos oxigênios. O quinto elétron é promovido a um orbital $3d$, e forma um orbital adicional com um orbital p dos oxigênios, muitas vezes representado como a ligação π da dupla ligação $\text{P}=\text{O}$.

Esses tetraedros, quando ligados uns aos outros através de oxigênios ponteantes (P-O-P), formam uma rede macromolecular. Existem três formas polimórficas do óxido fosfórico cristalino (P_2O_5). Uma forma hexagonal [20] e duas ortorrômbicas [21], [22]. As fases ortorrômbicas são compostas de hélices de tetraedros de PO_4 , cada uma compartilhando três pontas. Uma ilustração das formas hexagonal e ortorrômbica pode ser vista na Figura 2.3. Estudos por difração de nêutron [23] apontam semelhanças entre unidades estruturais de P_4O_{10} encontradas na forma cristalina hexagonal de P_2O_5 (indicado na Figura 2.3) e P_2O_5 vítreo. Considerando que a densidade de vidros P_2O_5 , intermediária entre as formas hexagonal e ortorrômbica de P_2O_5 , pode-se sugerir uma similaridade entre as duas formas citadas anteriormente [24].

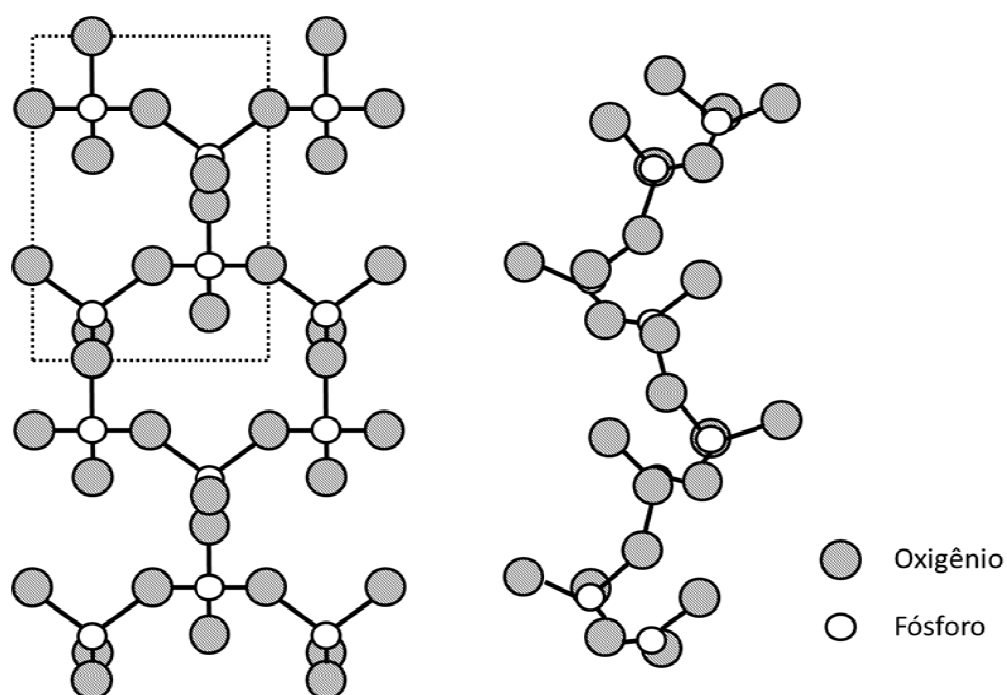


Figura 2.3 Óxido fosfórico cristalino hexagonal (à esquerda) e ortorrômbico (à direita) [25]. O retângulo em destaque indica uma unidade estrutural (P_4O_{10}).

Essas estruturas podem ser modificadas se adicionarmos óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos ao óxido fosfórico. O formador de rede é convertido em um sistema de cadeias lineares enroladas de tetraedros interligadas por interações iônicas. Esses tetraedros se ligam entre si e formam ligações covalentes entre diferentes ânions fosfatos.

Os tetraedros são identificados usando-se a terminologia Q^i representada na Figura 2.4. A letra “i” representa o número de oxigênios ponteantes por tetraedro.

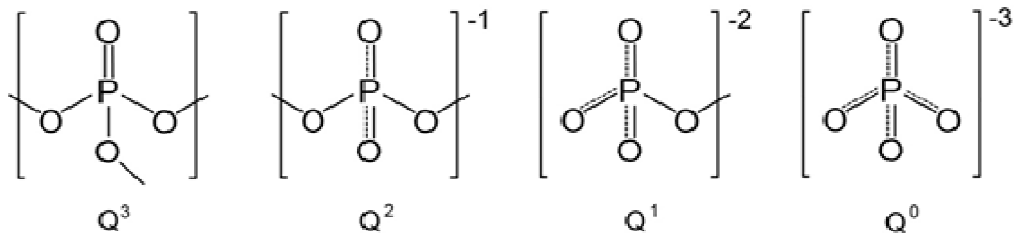


Figura 2.4 Representação de tetraedros de fosfato utilizando a terminologia Q^i , onde “i” representa o número de oxigênios ponteantes. A carga negativa está delocalizada entre os átomos de oxigênio não ponteantes.

Zachariasen [19] descreveu a rede fosfato como distorcida, aleatória e tridimensional, composta de tetraedros Q^3 . Em 1935, um trabalho de Hägg [26] assume uma composição de metafosfato em que a rede do vidro é formada por moléculas lineares de tetraedros Q^2 . Essas duas descrições não são incompatíveis, e de fato ocorrem simultaneamente.

A estrutura de longo alcance depende da quantidade de modificadores. Vidro P_2O_5 sem modificadores forma uma rede de tetraedros interligadas, formadas de tetraedros PO_4 (Q^3), confirmada por estudos de difração de nêutron [23], [27].

Um modificador alcalino pode mudar parte dos oxigênios na rede de P_2O_5 , de ponteantes para não ponteantes. Isso pode ser visto como uma despolimerização da rede P_2O_5 . Ao adicionar-se um óxido alcalino qualquer (por exemplo, R_2O), as mudanças nos tetraedros Q^i podem ser descritos pela pseudo-reação:



Para vidros de composição $x R_2O$ $(1-x) P_2O_5$, os tipos de rede no vidro são divididos de acordo com o valor de x [24], em três categorias: ultrafosfatos ($x < 0,5$), metafosfatos ($x \approx 0,5$) e polifosfatos ($x > 0,5$).

Ultrafosfatos são as composições de vidro $x R_2O (1-x) P_2O_5$ com valores de x entre 0 e 0,5. Os tetraedros na rede estão ligados aleatoriamente. Em vidros com uma alta concentração de P_2O_5 (acima de 75% em mol) a rede de fosfatos é bem similar a uma rede de P_2O_5 sem modificadores de rede. Com a adição de modificadores de rede a fração de tetraedros Q^2 aumenta.

Vidros fosfatos com uma composição de metafosfatos ($x \approx 0,5$) possuem quase exclusivamente tetraedros Q^2 , em forma de anéis ou correntes. Mais detalhes de como os tetraedros se conectam encontram-se na Figura 2.5. Uma ilustração dessas correntes ou anéis pode ser vista na Figura 2.6. Esses anéis e correntes estão conectados por ligações iônicas com os oxigênios não-ponteantes dos cátions alcalinos ou alcalinos terrosos.

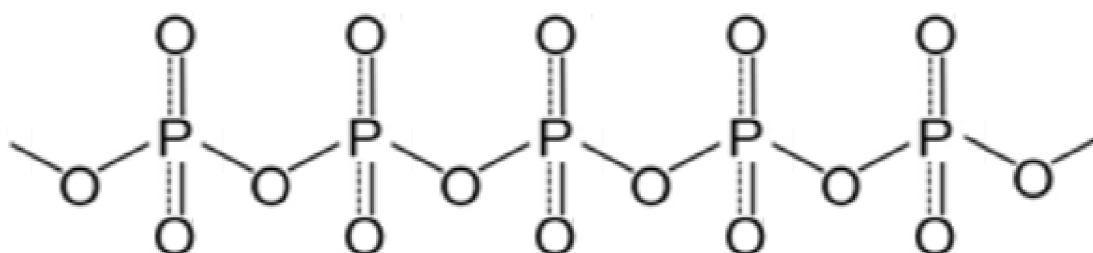


Figura 2.5 Cadeia de tetraedros Q^2 com uma carga negativa delocalizada (representada pelas linhas pontilhadas), típica de composições metafosfato.

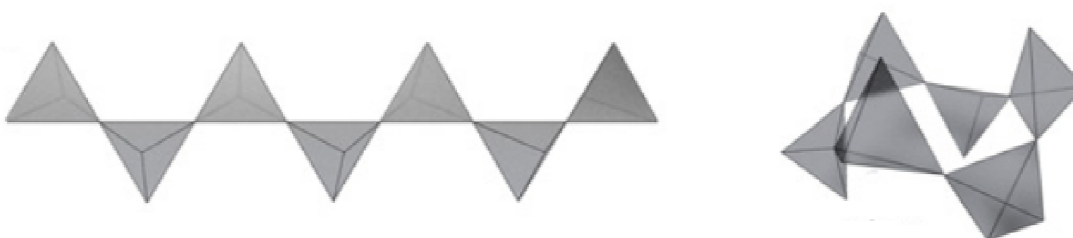


Figura 2.6 Visualização das estruturas organizadas de tetraedros de fosfato em cadeia (à esquerda) ou anéis (à direita) [28].

Vidros com $x > 0,5$ são chamados de vidros polifosfatos. A cadeia desses vidros é baseada em cadeias de tetraedros Q^2 terminadas em Q^1 . O tamanho médio de cadeia diminui progressivamente conforme a relação $[O]/[P]$ aumenta. Quando esta relação é igual a 3,5 (0,67 R_2O 0,33 P_2O_5) a estrutura é dominada por dímeros de tetraedros Q^1 . Acima desse valor, os tetraedros mais comuns são Q^0 , sem ligação entre si.

A água tem um efeito despolimerizante em vidros fosfatos e pode ser identificada como um modificador de rede. As ligações P-OH devido à água ajudam a descrever a estrutura e propriedade desses vidros. A influência da água nesses vidros já foi demonstrada para ultrafosfatos preparados em cadinhos abertos [28], sendo detectado até 20 % em mol de absorção de água com a composição nominal de 25% em mol de Na_2O e 75% em mol de P_2O_5 . Trabalhos em vidros metafosfatos de prata (0,5 Ag_2O 0,5 P_2O_5) apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g) variando de 250 °C (para vidros sem água obtidos em atmosfera controlada) [29] até valores entre 160 a 190 °C (sem controle de atmosfera) [30], [31]. A condutividade iônica desses vidros também varia significativamente com a adição de modificadores de rede [32], [33].

Esse trabalho visará especialmente ns vidros de estrutura metafosfato. Como dito anteriormente, vidros com $x \approx 0,5$ possuem uma estrutura em cadeia ou anéis, dependendo das condições de síntese [34] baseada em ânions fosfato. O número médio de unidades presentes em uma cadeia (n_{av}) de polifosfatos com $x \geq 0,5$ é dado por [35]:

$$n_{av} = 2 \frac{(1 - x)}{(2x - 1)} \quad (2.2)$$

Note que para a composição estequiométrica de metafosfato ($x = 0,5$), n_{av} é infinito (se assumirmos que não há anéis). Tamanhos de rede, estimados pelo número de grupos terminais, foram estimados entre 40 e 100 tetraedros para

vidros com grupos hidroxila [36], e até 1000 tetraedros para vidros preparados em condições especiais para evitar grupos hidroxila [37].

A transição de uma rede ultrafosfatos para uma estrutura 2D de um metafosfato altera a dependência com a temperatura da viscosidade dos materiais: em geral, líquidos metafosfatos são mais “frágeis” do que ultrafosfatos. Essa definição de frágil, atribuída por Angell [38] a diferentes vidros, se refere à dependência da viscosidade com a temperatura. Quanto mais “frágil” é um vidro, mais brusca é a mudança de viscosidade quando próximo de T_g . Isso ocorre com os vidros metafosfatos pois estes possuem uma reologia mais próxima à de um polímero do que à de uma rede de vidros silicato comum. Essas cadeias de fosfatos estão interligadas através de ligações entre os oxigênios terminais e os cátions modificadores, conforme ilustrado na Figura 2.6:

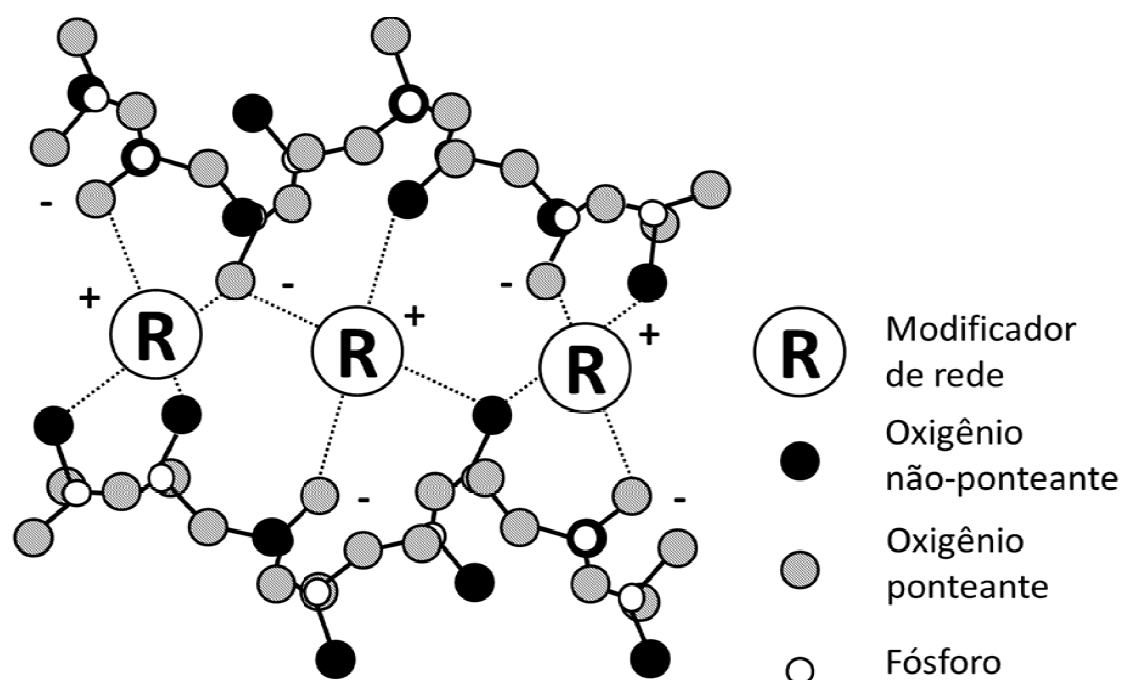


Figura 2.6 Representação de ligações alcalinas entre cadeias em metafosfatos.

Estudos realizados com diferentes modificadores de rede demonstram que a

ligação do modificador com os oxigênios terminais se torna mais covalente quanto menor o raio iônico, ou quanto menor a diferença de eletronegatividade entre oxigênio e o cátion, e isso afeta significativamente a T_g desses vidros. Portanto, as propriedades de um metafosfato são menos dependentes das ligações P-O-P formadores de cadeia do que das ligações P-O-Modificador entre as redes [39], [40].

Além de modificar o modo como as redes estão ligadas entre si, os modificadores de rede podem afetar também como essa rede é disposta. Estudos de ressonância magnética nuclear [41] realizados em vidros fosfatos MO-P₂O₅ (com M = Ba, Sr, Ca, Mg) mostram uma dependência da proporção de cadeias e anéis com a natureza do íon. No trabalho citado, foi observada uma tendência em formar cadeias quando o modificador vai de BaO a MgO, sendo que as unidades Q² participantes de cadeia vão de 20% do total de unidades de Q² para o Ba a 30% para o Mg.

2.3 A condutividade iônica em vidros

No estado vítreo, e no caso de vidros silicatos em temperaturas abaixo de T_g , os macroânions de silício (SiO₄⁻) estão congelados, mas os cátions alcalinos, no caso da Figura 2.1, os íons sódio (Na⁺) conectados a esses macroânions por uma ligação iônica fraca, podem se mover – dando origem à condutividade iônica em vidros.

O transporte elétrico em vidros é causado pelo movimento de portadores de carga através do material, sejam esses elétrons ou íons. A condutividade iônica em vidros foi observada pela primeira vez por Warburg pela verificação da lei de Faraday [4], devido à condutividade de íons Na⁺ através de uma membrana fina de vidro entre duas amálgamas de sódio e mercúrio.

A condutividade iônica se deve, na grande maioria dos vidros condutores iônicos, ao movimento de cátions monovalentes, principalmente Na^+ , Li^+ e Ag^+ , e apresentam mecanismos de condutividade diferentes acima e abaixo da temperatura de transição vítrea. Nesses exemplos, o número de transporte destes íons, ou seja, a fração de corrente sendo transportada por estes, é sempre próxima de um. Isso quer dizer que a condutividade se dá exclusivamente por estes cátions monovalentes [33].

Nas páginas seguintes, as relações de dependência da condutividade iônica em vidros em função da composição e da temperatura serão abordadas de maneira independente.

2.3.1 A condutividade em função da temperatura

Como os mecanismos de condutividade iônica são ativados por temperatura, a dependência da condutividade com a temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser expressa por:

$$\sigma \cdot T = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.3)$$

onde o termo E_A é definido como a energia de ativação de condução, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e A é o fator pré-exponencial. Outra maneira de expressar a dependência da condutividade com a temperatura é:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_\sigma}{RT}\right) \quad (2.4)$$

onde o termo σ_0 é a condutividade extrapolada a uma temperatura infinita T e E_σ a energia de ativação para condução. Essas são as duas formas mais comuns de se

expressar a condutividade em relação à temperatura encontradas na literatura, porém existe uma relação entre elas. Reescrevendo as equações em logaritmo:

$$\log \sigma = \log \frac{A}{T} - \frac{E_A}{2,3 RT} \quad (2.5)$$

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_\sigma}{2,3 RT} \quad (2.6)$$

A relação entre essas duas energias de ativação (E_A e E_σ) é dada pela relação:

$$\frac{\delta \log \sigma}{\delta(1/T)} = - \frac{E_\sigma}{2,3 R} = T - \frac{E_A}{2,3 R} \quad (2.7)$$

Ou ainda:

$$E_A = E_\sigma + RT \quad (2.8)$$

Já a relação entre as constantes pré-exponenciais (A e σ_0) é dada pelas relações:

$$\log \sigma = \log A - \log T - \frac{E_A}{2,3 RT} \quad (2.9)$$

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_\sigma}{2,3 RT} \quad (2.10)$$

Da relação entre as duas energias de ativação apresentadas anteriormente, temos que a relação entre os dois termos pré-exponenciais é:

$$\log A = \log \sigma_0 + \log T + \frac{(E_A - E_\sigma)}{2,3 RT} = \log \sigma_0 + \log T + \frac{1}{2,3} \quad (2.11)$$

Usando uma temperatura de medida de 400 K, temos que $RT = 0,03$ eV. Isso significa que a diferença entre as energias de ativação deduzidas pelas duas representações é desprezível (expressões (2.7) e (2.8)). Para temperaturas entre 300 e 900 K, $\log A - \log \sigma_0 \sim 3,0$, o que representa três ordens de magnitude de diferença entre os dois termos pré-exponenciais.

Na Figura 2.7, encontra-se, como exemplos, a dependência com a temperatura de alguns condutores iônicos vítreos:

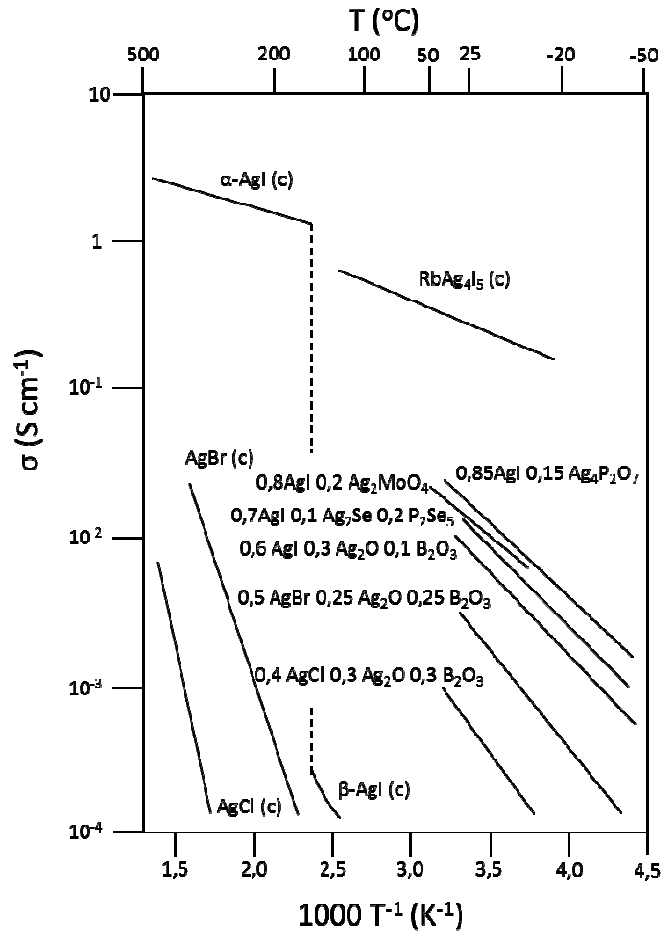


Figura 2.7 Dependência com a temperatura da condutividade de vidros condutores por íon prata. Condutividade de alguns materiais cristalinos são mostrados para comparação e identificados como (c). Imagem retirada de [42].

De acordo com o mecanismo de defeitos, baseado no modelo desenvolvido para eletrólitos sólidos cristalinos, Souquet [43] expressa o termo pré-exponencial A como $A = n \frac{F^2 \lambda^2 v_0}{6R}$, onde n é a concentração de íons que podem se mover, $\lambda = \sqrt[3]{1/n}$ é a distância de salto entre dois sítios catiônicos, v_0 a frequência de tentativas de saltos e F e R apresentam seus significados usuais. Uma estimativa numérica para A , com $v_0 = 10^{13}$ Hz e $n = 10^{22}$ íons cm^{-3} resulta em um valor de A

= $5,0 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}$, independente do cátion que se movimenta. Este valor está de acordo com os valores experimentais listados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 Valores do termo pré-exponencial A para diversos sistemas de vidros obtidos nas referências [16], [44]–[46].

Vidros (em mol %)	Cátion Móvel	Termo pré-exponencial A (K S cm^{-1})	Ref.
AgPO ₃	Ag ⁺	$4,2 \cdot 10^5$	[16]
0,1 AgI 0,9 AgPO ₃		$2,1 \cdot 10^5$	[16]
0,2 AgI 0,8 AgPO ₃		$1,4 \cdot 10^5$	[16]
0,3 AgI 0,7 AgPO ₃		$7,7 \cdot 10^4$	[16]
0,4 AgI 0,6 AgPO ₃		$3,8 \cdot 10^4$	[16]
0,5 AgI 0,5 AgPO ₃		$4,6 \cdot 10^4$	[16]
0,05 K ₂ O 0,95 SiO ₂	K ⁺	$2,4 \cdot 10^5$	[44]
0,25 K ₂ O 0,75 SiO ₂		$7,4 \cdot 10^5$	[44]
0,33 K ₂ O 0,67 SiO ₂		$1,7 \cdot 10^5$	[45]
0,54 SiO ₂ 0,26 B ₂ O ₃ 0,20 K ₂ O		$2,2 \cdot 10^4$	[46]
0,33 Li ₂ O 0,67 SiO ₂	Li ⁺	$1,1 \cdot 10^5$	[45]
0,54 SiO ₂ 0,26 B ₂ O ₃ 0,20 Li ₂ O		$1,8 \cdot 10^4$	[46]
0,33 Na ₂ O 0,67 SiO ₂	Na ⁺	$2,1 \cdot 10^5$	[45]
0,54 SiO ₂ 0,26 B ₂ O ₃ 0,20 Na ₂ O		$2,2 \cdot 10^4$	[46]
0,54 SiO ₂ 0,26 B ₂ O ₃ 0,20 Cs ₂ O	Cs ⁺	$1,8 \cdot 10^4$	[46]

2.3.2 A condutividade em função da composição

O interesse em condutores iônicos sólidos teve seu início com os trabalhos de Tubandt e Lorenz [2] em 1915, que identificaram a fase α -AgI, mais condutora e estável acima de 146 °C, como o primeiro eletrólito sólido cristalino. A partir deste trabalho, diversos pesquisadores tentaram recriar essa condutividade à temperatura ambiente, com alguns exemplos dados na Tabela 1.1.

De maneira semelhante ao que ocorreu com materiais cristalinos, muitos trabalhos foram realizados com vidros a fim de aumentar a sua condutividade iônica. Em vidros, destaca-se a adição de halogenetos alcalinos ou de prata. Em vidros condutores por prata, a adição de AgI provoca um aumento mais acentuado na condutividade iônica. Alguns exemplos desses vidros e suas condutividades à temperatura ambiente podem ser vistos na Figura 2.8:

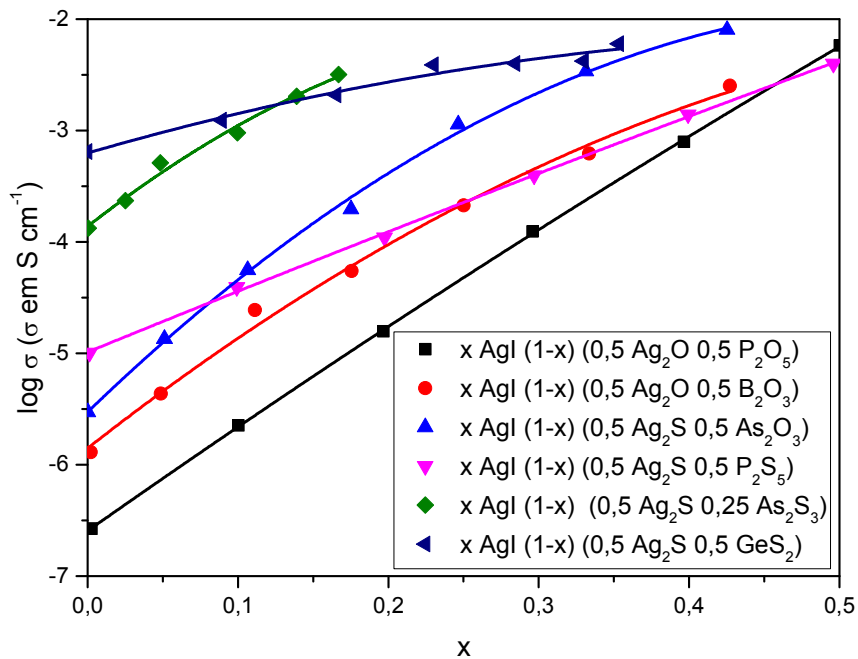


Figura 2.8 Logaritmo da condutividade iônica a 25 °C versus fração molar de iodeto de prata (x), para diversos vidros condutores por prata [47].

É interessante notar que, independente da formulação química do vidro, a condutividade tende a valores próximos a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ com o aumento da concentração de AgI. Nota-se que condutividades de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ estão próximas aos valores da condutividade iônica de eletrólitos líquidos.

Conforme já mencionado, o aumento da condutividade iônica por dissolução de sais halogenados é um comportamento geral e pode ser visto em vidros com outros cátions condutores, por exemplo Li^+ , onde se utiliza halogenetos de lítio. Existe um interesse especial no lítio uma vez que esses materiais possuem aplicação como eletrólitos em baterias de lítio [48]–[50]. Alguns resultados podem ser vistos em [42], [47]:

Tabela 2.2 Exemplos de vidros condutores por lítio e suas respectivas condutividades a 25 °C [42], [47].

Composição (em mol%)	Condutividade (σ em S cm^{-1}) a 25 °C	Ref.
0,44 LiI 0,30 Li_2S 0,26 B_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	[42]
0,45 LiI 0,37 Li_2S 0,18 P_2S_5	$1,0 \cdot 10^{-2}$	[42]
0,5 Li_2S 0,5 GeS_2	$4,3 \cdot 10^{-2}$	[47]
0,10 LiI 0,90 (0,5 Li_2S 0,25 P_2S_5)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	[47]
0,20 LiI 0,80 (0,5 Li_2S 0,25 P_2S_5)	$7,9 \cdot 10^{-4}$	[47]
0,13 LiI 0,87 (0,5 Li_2S 0,75 GeS_2)	$1,3 \cdot 10^{-5}$	[47]
0,45 LiI 0,55 (0,5 Li_2S 0,75 GeS_2)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[47]
0,13 LiI 0,87 (Li_2O P_2O_5)	$5,6 \cdot 10^{-8}$	[47]
0,33 LiI 0,67 (Li_2O P_2O_5)	$1,0 \cdot 10^{-6}$	[47]
0,17 LiCl 0,25 Li_2O 0,58 B_2O_3	$1,9 \cdot 10^{-2}$	[47]

Além do aumento da condutividade observado em diferentes composições, estudos mostram que com o aumento da concentração de sais dopantes no vidro, a condutividade iônica varia ordens de grandeza, como pode ser visto nos trabalhos de Malugani [32], [33]. A Figura 2.9 mostra um exemplo dessa variação observada, para os vidros da família $x \text{AgX} (1-x) \text{AgPO}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [33]:

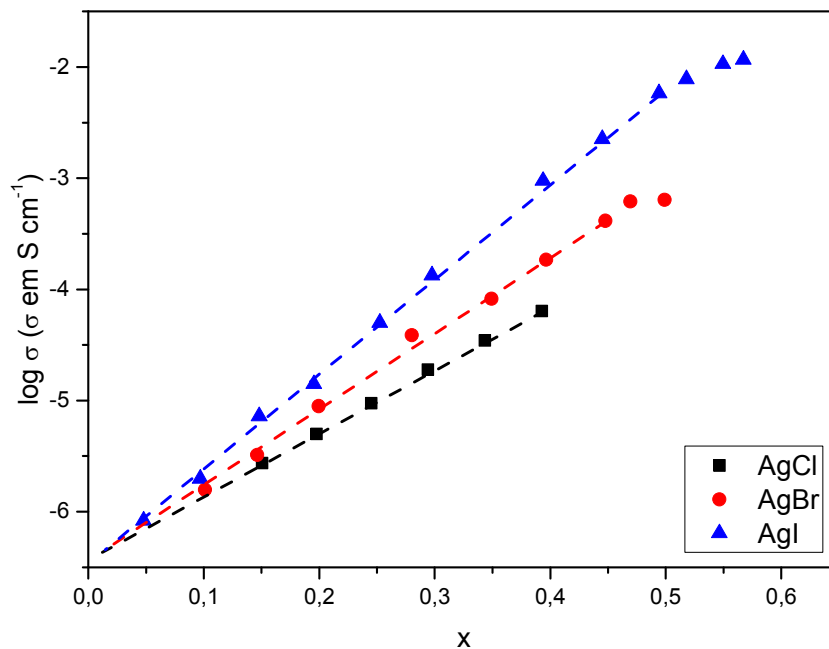


Figura 2.9 Variação isotérmica da condutividade iônica de $x \text{ AgX} (1-x) \text{ AgPO}_3$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) à temperatura ambiente (25°C), observado por Malugani em 1978 [33].

Nestes trabalhos, também foi destacada a dependência do aumento da condutividade iônica com o raio iônico do halogênio usado. Essa dependência está ilustrada na Figura 2.10, para vidros AgX AgPO_3 [33]. Essa dependência também foi em contrada para os vidros LiX LiPO_3 [32].

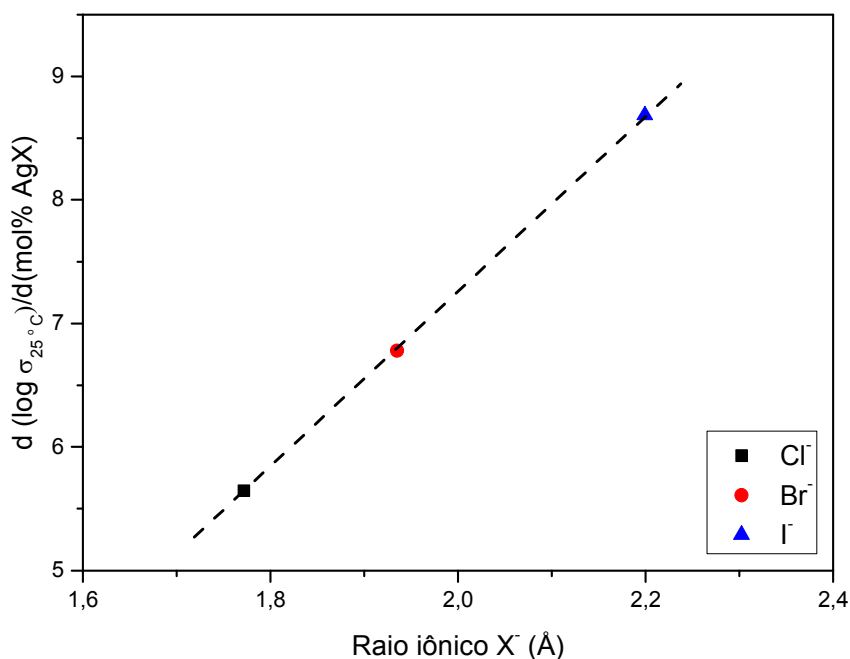


Figura 2.10 Sensibilidade do transporte iônico dos vidros $x \text{ AgX} (1-x) \text{ AgPO}_3$ (variação da condutividade iônica em função da variação da adição de AgX) com a composição em função do o raio iônico de Pauling do halogênio (X). Figura obtida dos resultados dos trabalhos de Malugani [33].

2.4 Modelos estruturais e termodinâmicos para explicar o aumento da condutividade em vidros por dissolução de um sal halogenado

Não existe um consenso sobre o mecanismo do transporte iônico em vidros. De fato, resultados disponíveis na literatura para diversos sistemas apontam para diferentes direções, e não existe um acordo sobre qual modelo descreve melhor a condutividade iônica em vidros, e sobretudo, por que a condutividade iônica aumenta ordens de grandeza com a variação linear da concentração de sal

dopantes.

Muitos pesquisadores justificam as mudanças observadas na condutividade desses vidros através de variações estruturais com a composição. Além desses modelos estruturais, foi também proposto um modelo termodinâmico, baseado na teoria do eletrólito fraco, para justificar essas mudanças de condutividade. Os principais pontos de cada modelo serão discutidos nos parágrafos seguintes.

2.4.1 Modelos estruturais

Diversos estudos foram propostos para a família de vidros objeto deste estudo, a fim de investigar sua estrutura e os motivos de sua elevada condutividade iônica e principalmente a importante variação de condutividade observada com a composição. Os trabalhos relativos a este grupo de vidros podem ser divididos segundo duas suposições principais: a formação ou não de *clusters* de AgI na matriz vítrea.

É importante ressaltar que todos os estudos por infravermelho, Raman, difração de nêutrons e raios X indicam que a adição de AgI não afeta a estrutura local da matriz vítrea. Isso está de acordo também com resultados de espalhamento Brillouin e estudos de espectroscopia Raman que indicam uma interação muito fraca entre AgI e AgPO_3 . Essa é a razão pela qual esse sal halogenado não pode ser identificado como modificador de rede, mas sim como “sal dopante”, uma vez que ele aumenta a condutividade iônica sem modificar o vidro solvente [51].

Um ponto em comum dos três modelos a serem apresentados neste subtópico é que não existe uma reorganização das ligações químicas da cadeia fosfato do vidro com a adição de AgI. O ponto a entender é como as moléculas de AgI se reorganizam nessa estrutura vítrea, isso é, por *clusters* de α -AgI, por

caminhos condutores ou simplesmente abrindo espaço entre as macromoléculas da rede de vidro fosfato.

O modelo de *clusters* propõe que a grande variação de condutividade nesse tipo de vidros é devida à formação de microdomínios ou clusters de AgI na matriz. Considera-se que os íons Ag^+ localizados nesses *clusters* possuem uma mobilidade maior do que aqueles na matriz vítrea. Com o aumento da concentração de AgI no vidro, os íons percolariam mais facilmente entre os *clusters*, causando o aumento da condutividade. Rao e Ingram [51], [52] propuseram um modelo, que, assim como o modelo de *clusters*, assume que o vidro não é homogêneo, sendo constituído de uma fase muito condutora e uma pouco condutora. Porém, nesse modelo, as regiões de baixa condutividade estão rodeadas por uma região de AgI com alta condutividade.

Outra aproximação é a de que os vidros dopados com AgI possuem um caminho preferencial onde os íons de Ag^+ são coordenados principalmente por íons I^- . Minami [53] propôs este modelo de caminhos difusionais (do inglês *diffusion path model*). Outros trabalhos, com base em difração de nêutrons e raios X sugerem que o papel do AgI, na verdade, é aumentar a distância entre as cadeias fosfato e criar volume livre, aumentando assim a condutividade. Este modelo, proposto por Wicks [54], é chamado de modelo de volume livre. Estas aproximações, e estudos que apontam para cada um dos modelos, serão discutidos nos subtópicos a seguir.

2.4.1.1 Modelo de *clusters*

Conforme mencionado, pequenos aglomerados, ou *clusters*, de AgI seriam responsáveis pela elevada condutividade iônica dos vidros AgI-AgPO₃ conforme postulado por um dos modelos. Segundo essa hipótese, esses *clusters* criam um canal condutor pelo qual os portadores de carga se movem. Esse modelo é

defendido principalmente pelos trabalhos de Malugani e colaboradores [10], [55]–[58], além dos trabalhos de Schiraldi [59], Hallbrucker [11], Nayakama [12] e Olsen [60]. Em 1978, Malugani [61] realizou estudos de condutividade e espectroscopia Raman em vidros $\text{AgPO}_3\text{-MI}_2$ ($M = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}$). A comparação com resultados obtidos em vidros AgI-AgPO_3 sugere a formação de cristais de $\alpha\text{-AgI}$ nos vidros. Resultados similares foram obtidos por outros autores [62], [63].

Esse resultado foi confirmado também por difração de nêutrons, pelo grupo de pesquisas de Malugani [10], [55]–[58]. A hipótese, nesse caso, é baseada no fato de que a energia de ativação para a condução iônica é próxima à energia de ativação obtida para a condutividade iônica em cristais de $\alpha\text{-AgI}$ com coordenação tetraédrica (AgI_4). Resultados obtidos por espalhamento Brillouin apresentados por Börjesson e colaboradores [64] em 1986 também indicam a presença de cristais, observado em um vidro $\text{AgI}_{0,6}(\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3)_{0,4}$. Outros resultados mostram que apenas a mobilidade dos íons Ag^+ muda com a temperatura, e não o número de possíveis portadores de carga. Além disso, resultados por espalhamento Brillouin para vidros $x \text{AgI} (1-x) \text{AgPO}_3$ mostram que, as velocidades hipersônicas, as constantes elásticas são comparáveis àquelas de $\alpha\text{-AgI}$ cristalino.

No entanto, em um artigo de revisão de 1999 sobre ressonância magnética nuclear em vidros fosfatos, Mustarelli [65] apresenta a teoria dos caminhos difusionais como a mais plausível, dizendo que o modelo de *clusters* cristalinos é improvável “com base em puras considerações termodinâmicas”.

Além disso, esse modelo não explica porque a condutividade do vidro $x \text{AgI} (1-x) \text{AgPO}_3$ é menor do que a do cristal, já que os cristais seriam responsáveis pela condutividade iônica.

2.4.1.2 Modelo de caminhos difusionais

Alguns trabalhos encontraram evidências de que o vidro AgI-AgPO₃ é totalmente amorfo, com o AgI distribuído entre as cadeias de fosfato. Este modelo, chamado de modelo de caminhos difusionais [64]–[66], indica que a mobilidade dos íons aumenta devido a caminhos preferenciais em que o íon prata é coordenado, principalmente, por íons iodeto.

Trabalhos envolvendo calorimetria, principalmente calorimetria diferencial de varredura, defendem a presença de uma fase iodeto de prata em vidros fosfatos, e por isso estes vidros apresentam alta condutividade iônica. Por exemplo, o trabalho de Schiraldi [59] descreve o iodeto de prata como “parcialmente vítreo”. O material apresentaria duas fases, a fase vítrea dos vidros fosfatos, e uma fase AgI vítrea, e a percolação dessa segunda fase é o motivo da alta condutividade iônica. Hallbucker [11] chegou a uma conclusão semelhante em seu trabalho de 1989.

Assim, outra explicação para o pico encontrado pela difração de nêutrons nos trabalhos de Malugani seria não os *clusters*, mas micro domínios com um tamanho de aproximadamente 8 Å em interstícios ou vazios na matriz vítrea. Esta explicação foi também proposta por Börjesson e Howells [66]. A estrutura base do vidro não se modifica ou distorce mais do que 2 Å, independente da concentração de sal dopante introduzido.

Um problema com esse modelo é que a variação detectada na estrutura é constante com a concentração de AgI, e não um salto como seria esperado se houvesse, a partir de determinada concentração, a percolação de uma fase de elevada condutividade.

2.4.1.3 Modelo de volume livre

Em 1997, Olsen e colaboradores [60] realizaram um trabalho no sistema x AgI (1- x) AgPO₃ demonstrando que a adição de AgI no vidro provoca um aumento na distância entre as cadeias de fosfato, o que causaria a menor temperatura de transição vítrea e maior condutividade. O estudo foi centrado em um vidro de composição 0,3 AgI 0,7 AgPO₃, em que, além da distância entre as cadeias, observou-se que a adição de AgI reduz o número de grupos Q¹. Isso indica que as unidades de fosfato estão organizadas em anéis ou longas cadeias, e que o AgI estaria presente entre essas cadeias, não na forma cristalina, mas sim em microdomínios.

Dois trabalhos de 2001, publicados pelo mesmo grupo [13], [67], detectaram uma mudança de comportamento próxima à composição $x = 0,3$. Em concentrações abaixo desse valor, o iodeto quebra as cadeias e abre canais em que apenas os íons sob efeito do campo dos íons iodeto são móveis. Acima desse valor, ocorre uma percolação desses canais e um caminho migratório é formado para a condutividade dos íons Ag⁺. Um trabalho realizado por Swenson [9] utilizando o Método de Monte Carlo com base em resultados obtidos por difração de nêutrons e de raios X e EXAFS (do inglês *extended X-ray absorption fine structure*) corroboraram a ideia do modelo de volume livre. Outro resultado interessante obtido nesse trabalho é que, além de expandir a rede, o sal dopante também aumenta o número de portadores de carga e muda o ambiente do cátion, diminuindo a energia de ativação para a condutividade e aumentando a mobilidade do íon.

Dos três modelos estruturais estudados para explicar a variação da condutividade iônica em vidros AgPO₃ com a adição de AgI, o modelo de variação de volume livre é o mais recente e mais discutido na literatura atualmente, porém não justifica quantitativamente o aumento da condutividade iônica com a

concentração de sais halogenados e tampouco justifica o fato de a condutividade iônica aumentar mesmo sendo constante o espaço livre entre as cadeias, como demonstrado no trabalhos de Börjesson e Howells [66].

2.4.1.4 Conclusão sobre os modelos estruturais

Diversos pesquisadores apresentaram resultados diferentes para explicar o aumento da condutividade iônica em vidros AgPO_3 dopados com AgI. Muitas técnicas diferentes foram utilizadas, e diferentes interpretações dos resultados geraram três teorias principais: a formação de *clusters* de α -AgI na matriz vítrea, a formação de uma fase amorfa de AgI e a formação de caminhos preferenciais entre as macromoléculas do vidro.

Das três teorias, um ponto em comum é a baixa interação das moléculas de AgI com a matriz vítrea. Outro ponto importante de ser ressaltado é que nenhum dos modelos descritos nos parágrafos anteriores propõe uma relação quantitativa entre a condutividade iônica e a concentração de AgI na matriz vítrea.

2.4.2 Modelo termodinâmico

A teoria do eletrólito fraco (em inglês, *weak electrolyte theory*) diz que, em um determinado instante, apenas uma fração dos portadores de carga se move na rede vítrea, enquanto o restante está imobilizado por interações químicas. O aumento da condutividade seria então dependente do aumento do número de portadores de carga efetivos, enquanto a mobilidade dos mesmos se manteria constante. A adição de sais dopantes MX ou modificadores M_2O altera o número de portadores de carga efetivos, e não a mobilidade dos mesmos.

Isso quer dizer que não existe um número fixo de portadores de carga n_+ ,

mas sim uma fração do total desses portadores em potencial de carga positiva, n ($n_+ \ll n$) que chamaremos de número de portadores de carga efetivos, ou seja, que realmente se movem pela matriz vítrea em dado instante, e são responsáveis pela condutividade. Esses portadores de carga, com uma mobilidade μ_+ , são produzidos por um equilíbrio de dissociação, assim como ocorre no caso de eletrólitos fracos dissolvidos em solventes aquosos.

Essa aproximação, proposta por Ravaine e Souquet [14], [15], é baseada em princípios gerais da termodinâmica; sendo que mecanismos microscópicos não são considerados [68]. O ponto central dessa aproximação é a observação de que o grande aumento na condutividade iônica relacionado com a adição de modificadores ou sais dopantes MX (por exemplo, $M^+ = Li^+$; $X^- = OLi^-$ ou I^-) é acompanhado por um grande aumento da atividade termodinâmica do modificador, a_{MX} . O seguinte equilíbrio é estabelecido:



Isso significa que nem todos os cátions modificadores são móveis, em um determinado instante. A constante de equilíbrio que descreve a reação de dissociação pode ser escrita como:

$$K_{diss}^T = \frac{a_{M^+} a_{X^-}}{a_{MX}} = \frac{\gamma_{M^+} \gamma_{X^-} [M^+] [X^-]}{a_{MX}} \quad (2.13)$$

A partir dessa equação, podemos descrever n_+ :

$$n_+ = [M^+] = [X^-] = \sqrt{\frac{K_{diss}^T a_{MX}}{\gamma_{M^+} \gamma_{X^-}}} \quad (2.14)$$

onde γ representa os coeficientes de atividade, e $[M^+] = [X^-]$. A substituição de $[M^+]$ por n resulta na relação:

$$\sigma = e\mu_+n_+ = e\mu_+ \frac{1}{(\gamma_{M^+}\gamma_{X^-})^{1/2}} K_{diss}^{T, 1/2} a_{MX}^{1/2} \quad (2.15)$$

Assumindo constante a mobilidade μ_+ dos portadores de carga a dada temperatura e os parâmetros termodinâmicos (K_{diss}^T e \square), temos:

$$\log\sigma = \frac{1}{2} \log a_{MX} + Constante \quad (2.16)$$

Essa relação foi testada por Ravaine e Souquet. Resultados numéricos podem ser vistos na Figura 2.11, em que para cada duas composições de vidro, as relações da condutividade iônica para o mesmo cátion alcalino estão representadas em função da relação da atividade termodinâmica do óxido alcalino:

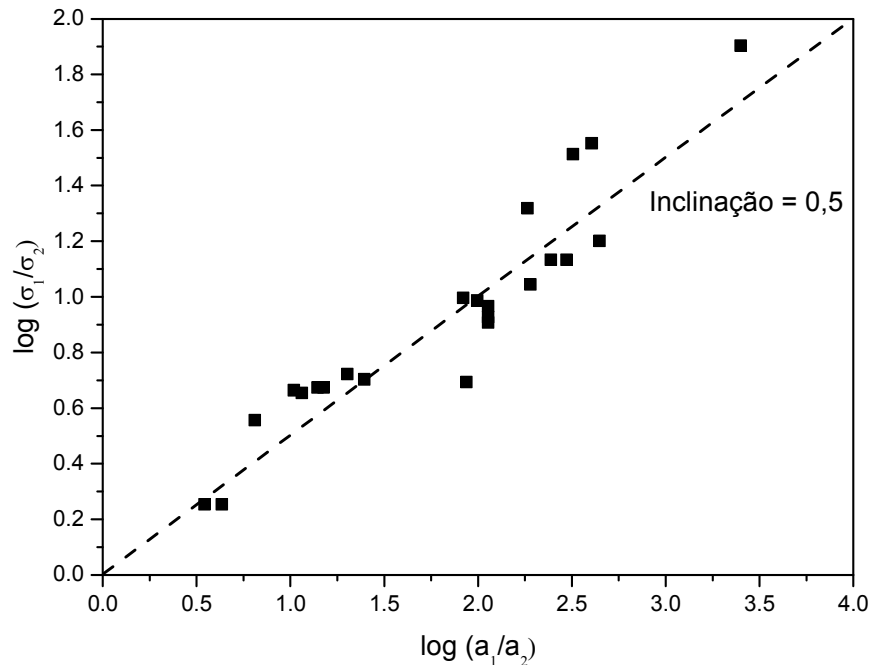


Figura 2.11 Razão entre condutividade iônica em função da razão entre atividade dos modificadores para diferentes conjuntos de vidros com diferentes valores de x - x SiO₂ (1- x) Na₂O, x SiO₂ (1- x) K₂O e vidros Pyrex. Relação observada nos trabalhos de Ravaine e Souquet e coletado de diferentes trabalhos na literatura [14].

Trabalhos publicados por Reggiani [69] mostram uma relação entre a condutividade iônica e a atividade termodinâmica de AgX em comparação ao cristal puro de β -AgI em AgX AgPO₃, com X = I, Cl ou Br, por calorimetria de dissolução. Para se obter esses resultados, além da técnica calorimetria de dissolução, faz-se uso de uma hipótese sobre a entropia parcial de AgX. Essa entropia parcial é estimada utilizando a entropia ideal de mistura do modelo de solução regular. Os resultados podem ser vistos na Figura 2.12:

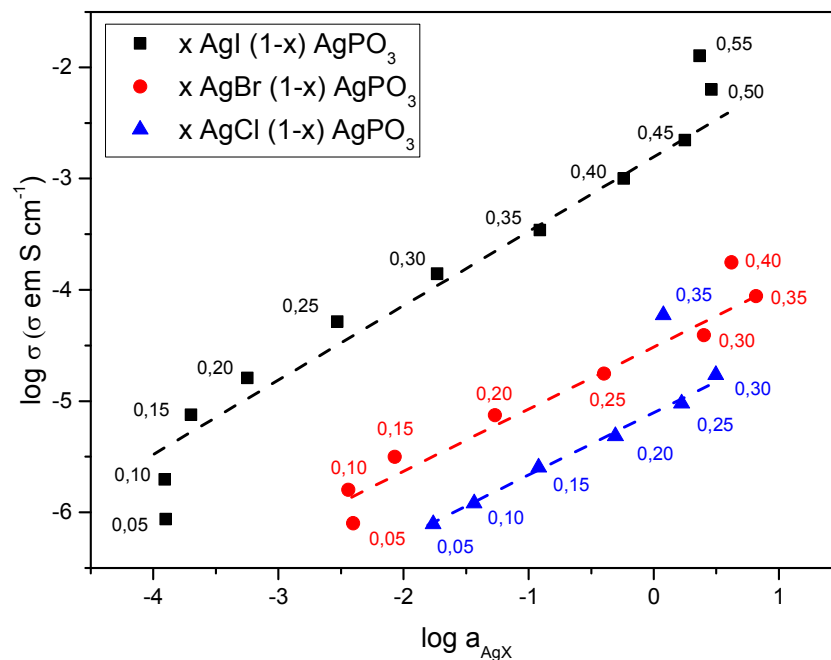


Figura 2.12 Variação da condutividade iônica ($\log \sigma$) em função da atividade termodinâmica de AgX ($\log a_{\text{AgX}}$) para os vidros AgX AgPO_3 . Resultados obtidos por Reggiani e colaboradores [69].

Note que a relação entre a condutividade e atividade termodinâmica obtida pelos pesquisadores é:

$$\sigma \propto a_{\text{AgX}}^{0,6} \quad (2.17)$$

revelando um expoente 0,6 ao invés de 0,5 na relação entre condutividade e atividade.

Outro trabalho que apresenta uma relação entre a condutividade iônica de vidros e atividade termodinâmica em sistemas condutores pelo íon Ag^+ é apresentado por Grande [70]. Neste trabalho, resultados de condutividade

encontrados na literatura são comparados com resultados de atividade termodinâmica de AgI, calculados usando coeficientes de atividade obtidos através da linha liquidus do diagrama de fase do sistema e a equação de Clausius-Clapeyron. Infelizmente, não há um diagrama de fase na literatura para o sistema $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, e os trabalhos publicados por Grande são para outros sistema. Os resultados encontram-se na Figura 2.13:

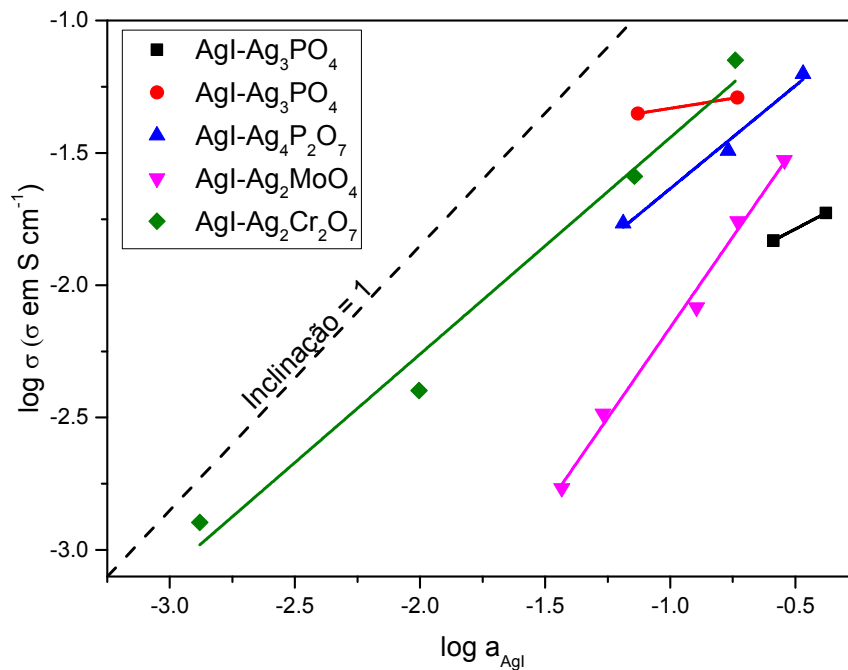


Figura 2.13 Condutividade iônica de vidros contendo AgI a 80 °C em função da atividade termodinâmica de AgI. A atividade de AgI foi calculada no trabalho de Grande [70], e os dados de condutividade obtidos em outros trabalhos citados no mesmo. Uma reta com inclinação igual a 1 foi adicionada para referência.

Os valores de atividade termodinâmica dos dois trabalhos apresentados anteriormente (Reggiani [69] e Grande [70]) foram obtidos através de medidas

indiretas, ou seja, existe a necessidade de uma hipótese sobre o tipo de solução sal dopante-solvente. Até a presente data, apenas o trabalho de Ravaine e Souquet [14], [15] utilizando medidas eletroquímicas dá acesso a uma medida direta da atividade termodinâmica do modificador de rede em temperaturas abaixo de T_g .

2.5 Relaxação estrutural

Como dito anteriormente, a temperatura fictícia de um vidro pode ser modificada através de diferentes rotas de preparo ou através de recozimentos a certas temperaturas por um determinado tempo. Essa variação de T_f é decorrente de mudanças locais na estrutura no vidro devido a alterações no comprimento de ligação entre os átomos. As mudanças estruturais que ocorre no vidro na direção de um novo estado de equilíbrio durante um tratamento térmico é chamada de *relaxação estrutural*.

Durante esse processo de relaxação estrutural, todas as propriedades que dependem da estrutura mudam com o tempo. A relaxação estrutural do vidro $AgPO_3$ foi acompanhada pela variação de condutividade iônica, durante a relaxação do vidro de uma temperatura fictícia para outra. A equação (2.18) representa a taxa de mudança de uma dada propriedade (P) durante um tratamento isotérmico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_{T,p} = -\frac{(P_t - P_\infty)}{\tau_p} \quad (2.18)$$

Nessa equação, P_t é o valor da propriedade P a um determinado tempo t , P_∞ é o valor de P quando é alcançado o equilíbrio, e τ_p é o tempo de relaxação

relacionado com a propriedade sendo investigada. Se τ_p é considerado constante, e definindo-se P_0 como o valor de P quando $t=0$, a integração da equação (2.18) leva a:

$$\frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = \Phi = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p} \right) \right] \quad (2.19)$$

em que Φ é a função relaxação. Essa função é igual a zero quando o equilíbrio é alcançado.

Note que se vários processos de relaxação são possíveis, cada um com seu tempo de relaxação específico, τ_p , Φ pode ser expresso pela equação de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [71]:

$$\Phi = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p^K} \right)^\beta \right] \quad (2.20)$$

onde $0 < \beta \leq 1$ e τ_p^K é um tempo de relaxação característico da propriedade analisada. O expoente β pode ser interpretado pela existência de uma distribuição de tempos de relaxação [72]. Note que se todas as propriedades características (i.e. densidade, índice de refração, condutividade...) são proporcionais umas às outras—o que seria o caso em uma faixa de temperatura limitada — e isso leva a um mesmo tempo de relaxação, independentemente da propriedade sendo estudada.

2.6 Contribuição deste trabalho

Como visto nos últimos parágrafos, não há um acordo entre as teorias e resultados experimentais sobre qual modelo descreve melhor o aumento da

condutividade iônica de um vidro provocado pelo aumento na concentração dos portadores de carga do mesmo. Resultados relativos à estrutura do vidro são, por vezes, contraditórios e não respondem com clareza qual, se alguma, mudança estrutural é responsável pelo efeito observado.

Dentre os modelos apresentados, o modelo termodinâmico é o único que permite encontrar uma relação quantitativa para as variações de condutividade. Alguns trabalhos encontrados na literatura demonstram uma relação linear entre os logaritmos de atividade e de condutividade iônica. Porém, nestes trabalhos, a atividade termodinâmica não foi obtida por medidas diretas.

Assim, o objetivo do presente trabalho é apresentar uma metodologia para medir a atividade termodinâmica de sais halogenados responsáveis pelo aumento da condutividade iônica da matriz vítrea em função de sua concentração. Para tanto, a atividade termodinâmica de AgI em vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃ será obtida através de medidas eletroquímicas, e correlacionadas com a condutividade iônica dos mesmos, a fim de se estabelecer uma relação com base na teoria do eletrólito fraco.

Um segundo objetivo foi proposto e estudado durante a elaboração do trabalho, envolvendo o estudo da variação da condutividade iônica com a temperatura fictícia do vidro AgPO₃. Uma vez que as medidas de espectroscopia de impedância são mais rápidas quando comparadas com algumas das técnicas mais comuns usadas em medidas de relaxação estrutural, propôs-se um estudo *in situ* da relaxação estrutural do vidro. Para tal, uma metodologia, que será descrita nos capítulos a seguir, foi desenvolvida e testada para o vidro AgPO₃.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão introduzidas as técnicas de caracterização utilizadas para determinar as propriedades dos vidros estudados. Serão também apresentados alguns dos resultados indispensáveis para o estudo das relações de condutividade iônica e atividade termodinâmica de AgI dos vidros da família x AgI $(1-x)$ AgPO₃.

3.1 Síntese dos vidros $agpo_3$

Conforme visto nos parágrafos anteriores, diversos autores trabalharam com a família de vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃ procurando entender o grande aumento na condutividade iônica obtido pela dissolução de AgI em AgPO₃. Porém, não existe uma metodologia única na literatura para a fusão e preparo desses vidros. Trabalhos sugerem tanto o uso de cadinhos de borossilicato (*Pyrex*[®]) [33], [73], quartzo [74], alumina [75] ou platina [13], com temperaturas entre 400 e 700 °C e com tempos de fusão entre 30 minutos até 24 horas.

Neste trabalho, foi proposto um pequeno estudo sobre o preparo desses vidros, com os diferentes cadinhos, tempos de fusão e temperaturas. Os reagentes AgNO₃ (*Sigma Aldrich*, com pureza $\geq 99,5\%$) e NH₄H₂PO₄ (*Sigma Aldrich*, com pureza $\geq 98\%$) foram previamente pesados e misturados manualmente em um moinho de ágata e levados a um forno elétrico no cadinho pré-estabelecido. Após o tempo planejado de fusão, gotas de vidros foram vertidas em uma placa de aço, e imediatamente prensadas por outra placa, para aumentar a velocidade de resfriamento. Este método é conhecido por *splat cooling*. Com este método, foram obtidos discos com espessura entre 0,8 e 1,2 mm e diâmetro entre 10 a 12 mm. A Tabela 3.1 apresenta algumas observações experimentais relativas às diferentes fusões realizadas:

Tabela 3.1 Detalhes e observações experimentais relativos às diversas fusões realizadas em diferentes cadinhos do vidro AgPO_3 a partir dos reagentes AgNO_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Todos os vidros são translúcidos.

Tipos de Cadinho	Temp.	Tempo	Observações		
			Aspecto	Precipitado	Reação com o cadinho
Borossilicato	500 ° C	1 hora	Incolor	Não	Não
		8 horas	Incolor	Não	Não
		24 horas	Incolor	Não	Não
Platina		1 hora	Incolor	Sim	Não
		8 horas	Incolor	Sim	Não
		24 horas	Incolor	Sim	Não
Alumina		1 hora	Incolor	Não	Sim
		8 horas	Incolor	Não	Sim
		24 horas	Incolor	Não	Sim
Platina	700 ° C	1 hora	Amarelo	Sim	Não
		8 horas	Amarelo	Sim	Não
		24 horas	Amarelo	Sim	Não
Alumina		1 hora	Amarelo	Não	Sim
		8 horas	Amarelo	Não	Sim
		24 horas	Amarelo	Não	Sim

Não foi realizada a preparação do vidro a 700 ° C em borossilicato pois a temperatura de amolecimento do próprio borossilicato do cadinho é de aproximadamente 575 °C [76].

Pode-se observar que temperaturas elevadas levam a uma coloração amarelada no vidro. Uma possível explicação para a cor amarelada é a presença de coloides de prata, que se formam durante a fusão em altas temperaturas e são conhecidos por esta cor característica. A presença de prata na forma coloidal exibe uma absorção no azul, e, portanto, estudos de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizados em dois vidros, ambos transparentes, porém um de

coloração amarelada e um de aspecto incolor devido a fusão em temperaturas diferentes, ambos preparados em alumina com tempo de fusão de uma hora. O pico característico de absorção de coloides de prata é em 410 nm [77]. O resultado pode ser visto na Figura 3.1.

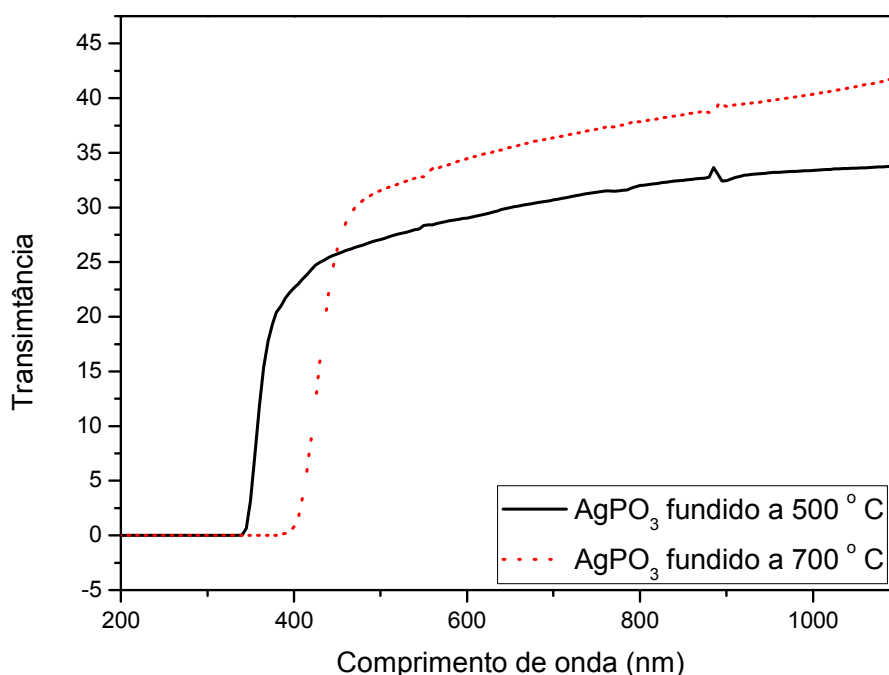


Figura 3.1 Transmittância no UV-Vis para duas amostras de AgPO_3 : uma fundida a 500 °C e uma fundida a 700 °C. As amostras foram preparadas em cadinhos de alumina com tempo de fusão de uma hora.

Na procura do pico de absorção da prata, foi realizada a subtração dos valores de transmittância da amostra fundida a 500 °C daqueles da amostra fundida a 700 °C, conforme indicado na Figura 3.2. Por essa subtração, podemos ver que o vidro fundido a 700 °C apresenta um pico próximo ao esperado para coloides de prata, conforme indicado na literatura [77].

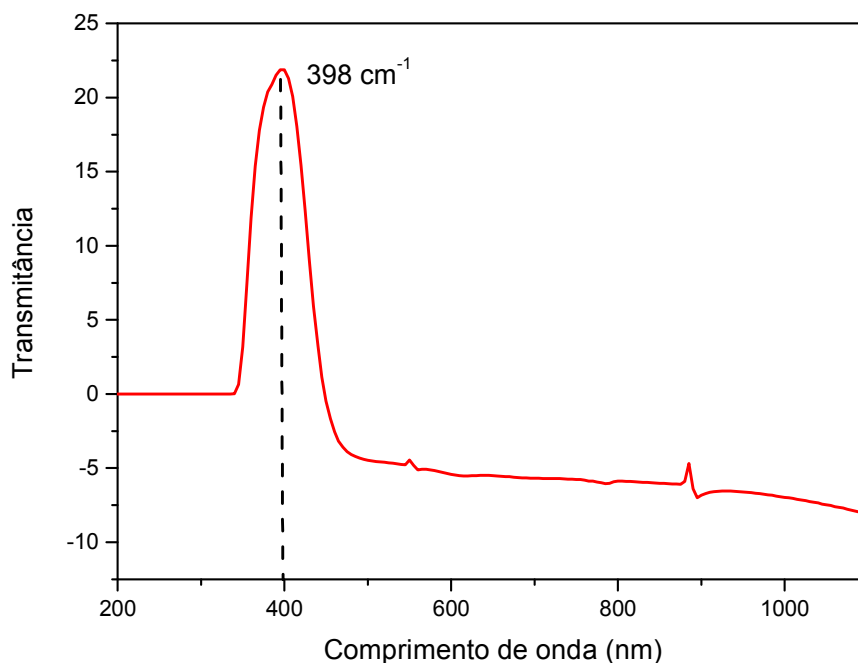


Figura 3.2 Curva UV-Vis resultante da subtração da transmittância das amostras preparadas em alumina de AgPO₃ a 500 °C e a 700 °C. O pico observado é na região de absorção de coloides de prata, de acordo da literatura [77].

Pequenas partículas metálicas dispersas em uma matriz vítrea absorvem luz e podem exibir diversas cores, fato conhecido desde o século XVII, para vidros contendo ouro. A cor rubi em vidros contendo ouro é resultante de uma banda de absorção na região de 530 nm. Essa banda vem da forma esférica das partículas e das peculiaridades ópticas do ouro. Pode-se considerar essa banda como uma “ressonância de plasma”, em que os elétrons livres podem ser considerados como um plasma coletivo. Esses elétrons oscilam coletivamente a uma frequência específica no centro do metal. A forma esférica das partículas muda essa ressonância para frequências mais baixas e comprimentos de onda maiores. Além disso, o tamanho das partículas também pode influenciar no comprimento de onda

da absorção [78]. De maneira similar ao exemplo dado para o ouro, o mesmo ocorre para partículas de prata, como as encontradas nesse trabalho.

Já as fusões que foram realizadas em cadinho de platina apresentaram um precipitado após o preparo do vidro, com características metálicas (cor e brilho). Esse precipitado é possivelmente constituído de prata metálica obtida pela redução dos íons prata da mistura. Essa reação de redução deve ser catalisada pela platina, liberando oxigênio, conforme a reação:



Fusões desse tipo e suas interações com cadinhos de alumina já foram estudadas anteriormente. Konidakis e colaboradores [79] estudaram a estrutura e condutividade de vidros da mesma família e com diferentes procedimentos de preparação. Esses autores evidenciaram que durante o preparo em cadinhos de alumina, ocorre uma reação entre o fundido e o cadinho, o que altera a composição nominal do vidro, alterando suas propriedades, inclusive condutividade.

Diante dos resultados dos estudos prévios apresentados na Tabela 3.1, optou-se pela fusão dos vidros $AgPO_3$ em cadinhos de borossilicato para evitar diferenças composicionais que possam levar a diferenças nas propriedades estudadas. A fusão desses vidros foi então realizada a 500 °C por uma hora, para homogeneização da mistura, e então o líquido vertido foi prensado entre duas placas de aço (*splat cooling*).

3.2 Síntese dos vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃

Para a preparação dos vidros da família x AgI $(1-x)$ AgPO₃, quantidades calculadas de AgI da marca *Sigma Aldrich*, com pureza $\geq 99,5$ % foram misturadas e moídas com o vidro preparado durante a primeira etapa desse trabalho e previamente moído. As fusões foram realizadas em cadinho de borossilicato a 500 °C por uma hora, conforme descrito anteriormente.

3.3 Caracterização dos vidros

Uma etapa importante do trabalho é a caracterização do material, a fim de garantir que o vidro em questão é o desejado com propriedades (transição vítrea, densidade) de acordo com a literatura. Para isso, usaremos as técnicas de análise química por fluorescência de raios X, calorimetria diferencial de varredura (DSC), medidas de densidade por picnometria de gás (hélio) e difração de raios X. Essas técnicas serão descritas nos tópicos a seguir.

3.3.1 Análise química por fluorescência de raios x

Durante a fusão dos vidros, alguns componentes químicos podem ser eliminados do fundido na forma de gás. Isso ocorre principalmente em temperaturas elevadas e longos tempos de fusão. Durante o decorrer do trabalho, as análises químicas têm em vista determinar as razões I/Ag e P/Ag, que são iguais a x e $(1-x)$, respectivamente.

Quando um material é exposto a ondas curtas de raios X (próximo aos raios gama), ocorre uma ionização de seus componentes, ou seja, os elétrons dos átomos são promovidos para camadas externas. Para preencher as camadas

desocupadas por causa dessa ionização, há o decaimento de elétrons de camadas mais externas, e com esse decaimento ocorre a emissão de fótons. Segundo a montagem experimental dos equipamentos de fluorescência de raios X, esses fótons passam por um cristal cuja distância interplanar d é conhecida, e portanto, determina-se os comprimentos de onda, característicos de cada elemento químico, determinando-se assim a composição química do material. Essa radiação emitida pela amostra é chamada de raios X fluorescentes ou secundários [80].

Para ilustrar melhor o fenômeno, o esquema da Figura 3.3 mostra, em três etapas, a emissão dos raios X característicos de cada material, descritos no parágrafo anterior. O espectro contínuo consiste de uma radiação que é desacelerada quando atravessa um material, em geral um anodo de cobre. A emissão do anodo de cobre é chamada de excitação primária, uma vez que essa excitação pode ser usada em conjunto com outros anodos, chamados secundários, para aumentar o número de elementos detectáveis pela técnica. Essa radiação, seja a primária ou alguma das secundárias, excita os elétrons (a), gerando átomos com elétrons em níveis de energia maiores (b), e o seguinte decaimento desses elétrons gera emissões características de raios-X, para cada elemento diferente (c):

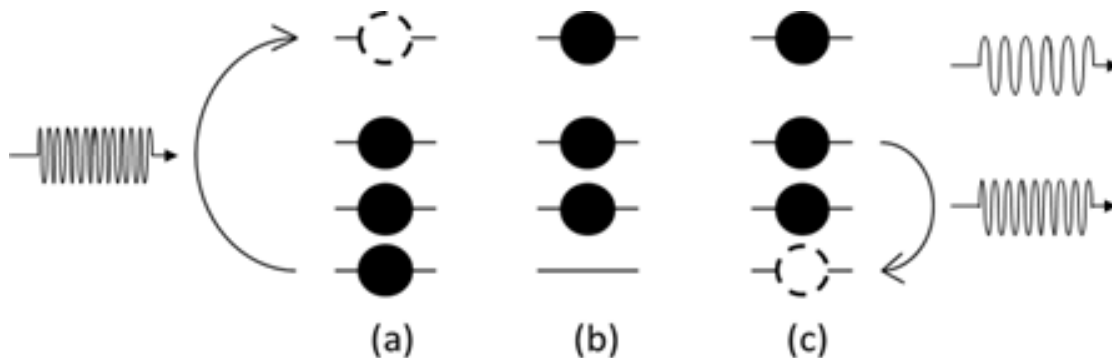


Figura 3.3 Representação do princípio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X. À esquerda, na figura (a), o elétron é promovido pelas ondas curtas de raios X, na figura (b) o átomo em uma situação de alta energia (instabilidade) e em (c) o decaimento de um elétron que emite o fóton, detectado pelo equipamento e característico de cada elemento.

Como dito anteriormente, cada elemento apresenta emissões em comprimentos de onda específicos. Em um gráfico típico de fluorescência de raios X, o eixo x corresponde ao comprimento de onda (neste caso, representado em energia), e o eixo y a contagens por segundo. No caso abaixo, denominamos a região típica de absorção como Ag-K α (onde K α refere-se as camadas iniciais e finais nos quais o elétron emissor de fótons se move), obtidos durante os experimentos realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (LCE – UFSCar).

No caso dos vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ os elementos e a energia correspondente para o pico de medida são: Ag (emissão K α entre 21,70 e 22,50 keV), I (emissão K α entre 28,12 e 28,92 keV), P (emissão K $\alpha_{1,2}$ entre 1,81 e 2,21 keV) e O (emissão K α entre 0,32 e 0,72 keV). Resultados da análise para a amostra $x = 0,3$ e destaque para as regiões de comprimento de onda referentes à emissão K α da prata e à emissão K α do iodo podem ser vistos na Figura 3.4 e

Figura 3.5, respectivamente.

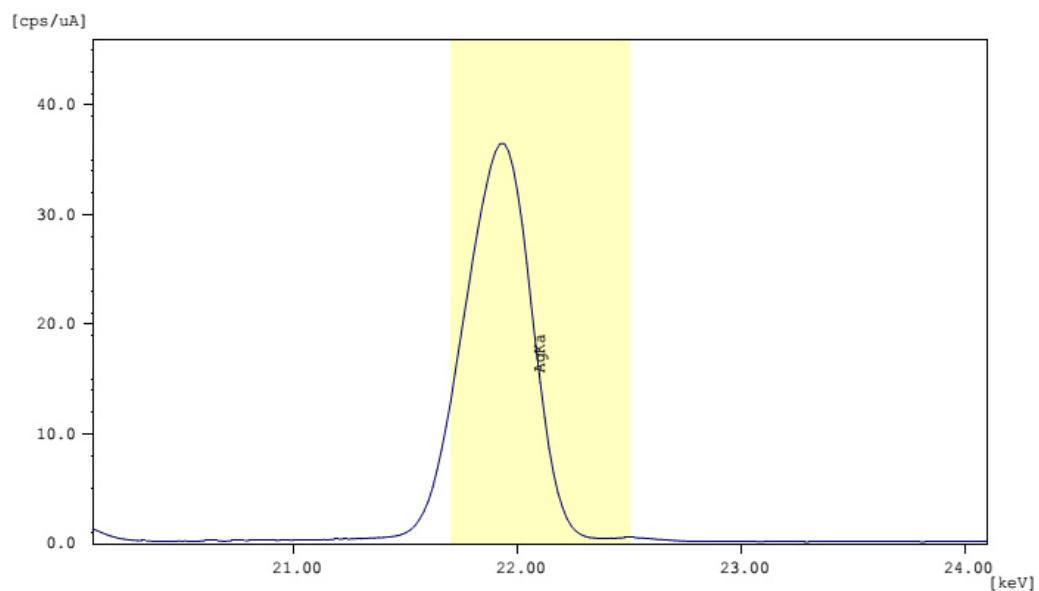


Figura 3.4 Espectro de fluorescência de emissão de raios X para a amostra 0,3 AgI 0,7 AgPO₃, com destaque para o comprimento de onda referente à emissão K α da prata.

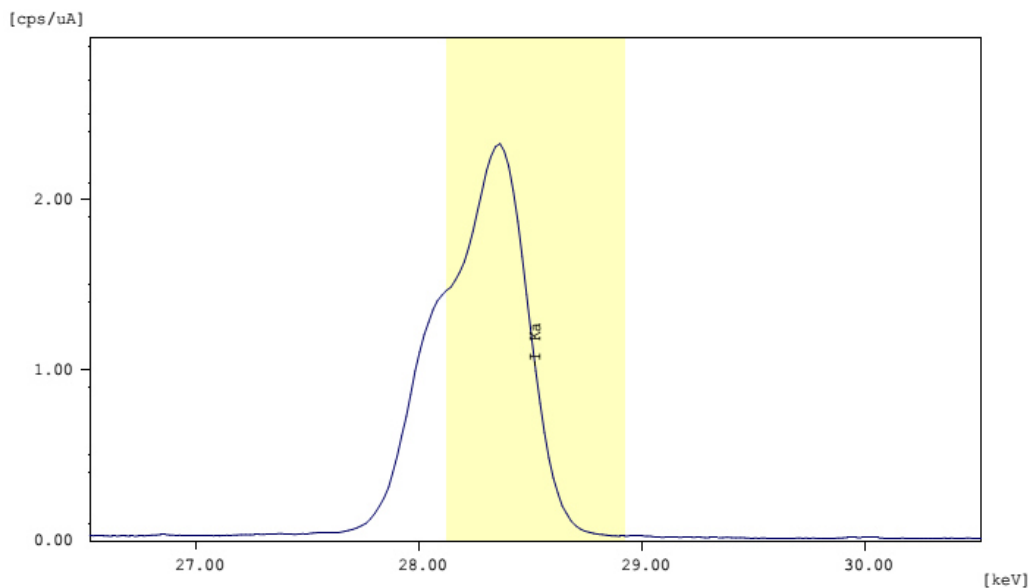


Figura 3.5 Espectro de fluorescência de emissão de raios X para a amostra 0,3 AgI 0,7 AgPO₃, com destaque para o comprimento de onda referente à emissão K α do iodo.

Uma segunda análise foi realizada em um equipamento *MagiX* da marca *Phillips* disponível no Instituto de Cerâmica e Vidro (*Instituto de Cerámica y Vidrio*, ICV), centro que pertence ao Conselho Superior de Investigações Científicas (*Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, CSIC) e localizado na Universidade Autônoma de Madrid (Madrid, Espanha).

Diferentemente do equipamento disponível no CCDM, o *MagiX* da marca *Phillips* disponível no ICV necessita de uma preparação prévia da amostra, para homogenizar a matriz na qual os elementos da amostra a serem medidos seja sempre a mesma. À amostra final, dá-se o nome de *perla* (pérola em espanhol). Para a análise, uma quantidade pré-determinada da amostra é fundida com Li₂B₄O₇. Por ser composto apenas de elementos leves, essa matriz de borato de lítio não interfere nas amostras, e como a intensidade dos raios X é maior, a resposta obtida tem um maior sinal, portanto a diluição da concentração dos componentes também não é um problema.

Para as análises realizadas no ICV, foram preparadas *perlas*, como descrito no parágrafo anterior, para serem usadas como padrão, a partir de reagentes de alta pureza (> 99%), fabricando-se amostras com a mesma composição química dos vidros em estudo.

No entanto, para o preparo da amostra, é necessário uma fusão a 1100 °C e, nesta temperatura alguns elementos presentes no vidro podem ser eliminados na forma de gás. Medidas de espectroscopia de emissão atômica e análise de perda de massa foram realizadas para determinar por definitivo a composição química dos vidros.

3.3.2 Espectroscopia de emissão atômica

Em poucas palavras, a espectroscopia de emissão atômica pode ser definida como uma análise espectroscópica quantitativa em que a presença e quantidade de um determinado elemento é quantificada pela absorção de radiação dos mesmos no estado gasoso.

O primeiro passo em uma análise desse tipo é a digestão da amostra. A amostra digerida é injetada no equipamento e com ajuda de atomizadores (geralmente, uma chama produzida pela combustão de ar e acetileno – chegando a 2300 °C) uma nuvem iônica é produzida. Essa nuvem é atingida por radiações de alta energia. Os elétrons dos átomos nessa nuvem são excitados a orbitais de maior energia por um curto período de tempo ao absorver um comprimento de onda definido e conhecido para cada elemento, e assim são determinados os elementos presentes.

A partir de calibrações realizadas com três amostras padrão preparadas a partir da digestão de reagentes ultra-puros, de maneira similar ao preparo das amostras a serem analisadas, é possível quantificar os elementos presentes.

Assim como apresentado na fluorescência de raios X, alguns elementos podem apresentar mais do que uma energia característica, e pode ocorrer sobreposição dessas energias, o que dificulta as medidas.

Duas técnicas diferentes foram utilizadas para a produção da nuvem iônica. Em uma, utilizou-se a técnica de Plasma por Acoplamento Indutivo (*ICP*, do inglês *Inductively Coupled Plasma*), em que a amostra é digerida em fase líquida através do tratamento com enzimas, ácidos fortes ou álcalis. Em uma digestão ideal de amostra, temos uma solução sem precipitados ou sobrenadantes, em que todos os elementos estão verdadeiramente dissolvidos. As medidas foram realizadas no ICP, da Universidade Autônoma de Madrid, em um equipamento *IRIS ADVANTAGE*, da marca *Thermo Jarrel Ash*.

De maneira similar, foram realizadas medidas para o mesmo sistema de vidros através da técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por laser (do inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* ou *LIBS*). O que diferencia essa técnica do que foi apresentado anteriormente é a maneira como a nuvem iônica é produzida. Como o próprio nome diz, um laser de alta potência atinge a amostra sólida, e através do mesmo a nuvem iônica é formada, substituindo a digestão descrita anteriormente. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos (IQ – UFSCar), em um equipamento *J200*, da marca *Applied Spectra*.

3.3.3 Termogravimetria acoplada com espectroscopia de massas

Análises termogravimétricas são análises em que a perda de massa de uma amostra é analisada durante um tratamento térmico, seja em um patamar de temperatura ou em uma rampa de aquecimento. O funcionamento do equipamento é simples: uma balança sensível e resistente a mudanças de temperatura

acoplada a um forno com um controle fino.

Esse tipo de análise pode ser acoplada a um espectrômetro de massas, que analisa o gás eliminado pela amostra, e assim pode-se determinar o que exatamente está sendo eliminado durante a análise.

Neste trabalho, o principal objetivo é determinar se as fusões de preparação das amostras vítreas e a fusão das *perlas* usadas na fluorescência de raios X causaram perdas por eliminação de voláteis. É sabido que altas temperaturas podem levar à eliminação de iodo. O estudo foi realizado na Universidade Autônoma de Madrid, através do serviço interdepartamental de Investigação (*Servicio Interdepartamental de Investigación - SIdI*).

3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (dsc)

Foram realizadas análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura para determinação das temperaturas características dos vidros (temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão do cristal) para verificação da congruência dos resultados com os dados da literatura. Foram realizadas medidas em amostras em pó e em pedaços inteiros (do inglês *bulk*). A técnica foi realizada nesses dois tipos de amostra a fim de evidenciar sinais que dependem da área superficial, como por exemplo a cristalização superficial. Uma amostra em pó, em comparação com uma amostra em pedaços, apresenta um pico de cristalização mais intenso e a mais baixas temperaturas de cristalização, se essa for superficial.

Calorimetria diferencial de varredura é uma técnica termoanalítica em que é medida a quantidade de calor necessária para manter à mesma temperatura uma amostra e uma referência. Quando um material sofre uma reação ou transformação de fase ocorre liberação ou absorção de calor, e as reações são classificadas como exotérmicas ou endotérmicas. Essa liberação ou absorção de

calor é detectada pelo aparelho. No caso da transição vítrea, ocorre uma mudança da linha base na direção endotérmica, devido à diferença de calor específico (ΔC_p) entre o vidro e o líquido super-resfriado. No caso da cristalização do vidro (mudança de fase exotérmica) observa-se um pico na direção exotérmica e na fusão do material, um pico endotérmico.

O funcionamento do equipamento se baseia na medida de temperatura em dois pontos: a amostra e a referência. Os dois são mantidos em temperaturas iguais durante a varredura. Porém, se a amostra passa por uma mudança de fase, para que amostra e referência permaneçam à mesma temperatura, o equipamento terá que variar a potência (quantidade de calor) que envia à amostra – enviará mais potência se a mudança de fase for endotérmica (ou seja, consome calor) ou menos potência se a mudança de fase for exotérmica (ou seja, dissipa calor). Essas variações são detectadas pelo equipamento e registradas em um gráfico de temperatura por potência utilizada.

Neste trabalho, foram realizadas corridas em temperaturas entre 50 e 500 °C. As amostras, com massa entre 8 e 12 mg, foram colocadas em um cadinho de platina e a referência utilizada foi um cadinho também de platina, vazio, em uma atmosfera não controlada, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O experimento foi realizado em um equipamento da marca *Netzsch*, com um controlador *Netzsch 414/3* e uma célula de medida *Netzsch 404 DSC cell*.

3.3.5 Densidade por picnometria de gás hélio

A densidade de uma substância é definida como a relação entre a massa (m) e seu volume (V). Medidas de densidade podem ser usadas para caracterizar substâncias e nos ajudar a entender a estrutura dos vidros, assim como as

mudanças que as variações de composição podem causar. Matematicamente, a densidade é descrita como:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

A massa das amostras foi determinada usando uma balança da marca *Mettler Toledo*, modelo *AX 204*, com uma precisão de $\pm 0,5$ mg. A picnometria de gás utiliza a relação entre pressão e volume determinada pela lei de Boyle. O equipamento é composto por uma câmara que, previamente calibrada, possui uma pressão conhecida para uma quantidade de gás conhecida. Quando uma amostra é inserida no equipamento, e essa mesma quantidade de gás é colocada na câmara, o menor volume devido à presença da amostra aumenta a pressão. Esses valores de volume e pressão são descritos pela equação a seguir:

$$V_1 P_1 = V_2 P_2 \quad (3.3)$$

Em uma medida comum, o equipamento é calibrado para que saiba a pressão (P_1) e volume (V_1) da câmara vazia para uma quantidade determinada de gás. Ao inserir a amostra na câmara, e novamente adicionando o gás a câmara, o equipamento lê uma nova pressão na câmara (P_2), indicando que o volume da mesma foi alterado. Portanto temos que o volume da amostra (V) é dado por:

$$V = V_1 - V_2 \text{ e } V = \frac{(P_2 - P_1)V_1}{P_1} \quad (3.4)$$

Portanto, com uma simples pesagem e a medida de volume da amostra conforme a equação (3.4), se tem acesso aos valores de densidade. É importante notar que para se ter precisão nestas medidas, a determinação da massa da amostra precisa ter também boa precisão.

As medidas foram realizadas em um equipamento da marca

Quantachrome, modelo *Ultrapycnometer 1200e*, previamente calibrado com um vidro padrão de densidade conhecida em uma célula de medida *nano*, de volume $0,25 \text{ cm}^3$ (diâmetro de 8 mm e profundidade de 6,5 mm). O desvio padrão para este vidro (10 medidas) foi de 4%, com um erro de 3% em comparação ao valor de densidade fornecido.

3.3.6 Difração de raios x

A difração de raios X monocromático foi empregada para se certificar da natureza amorfa do material e também de que não havia *clusters* de AgI no vidro, discutidos anteriormente neste trabalho. A técnica é baseada na difração, ou seja, interferência da radiação eletromagnética com comprimentos de onda característicos aos raios X.

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

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.5)$$

Na equação anterior, n é a ordem de difração e λ é o comprimento de onda da radiação (raios X) incidente. Em um material amorfo, não há ordem a longa distância, portanto não há valores de distância interplanar fixo, mas uma distribuição de valores. Isso causa uma diminuição na intensidade e um

alargamento do sinal correspondentes, resultando em um halo conhecido como halo amorfo. Um exemplo pode ser visto na Figura 3.6:

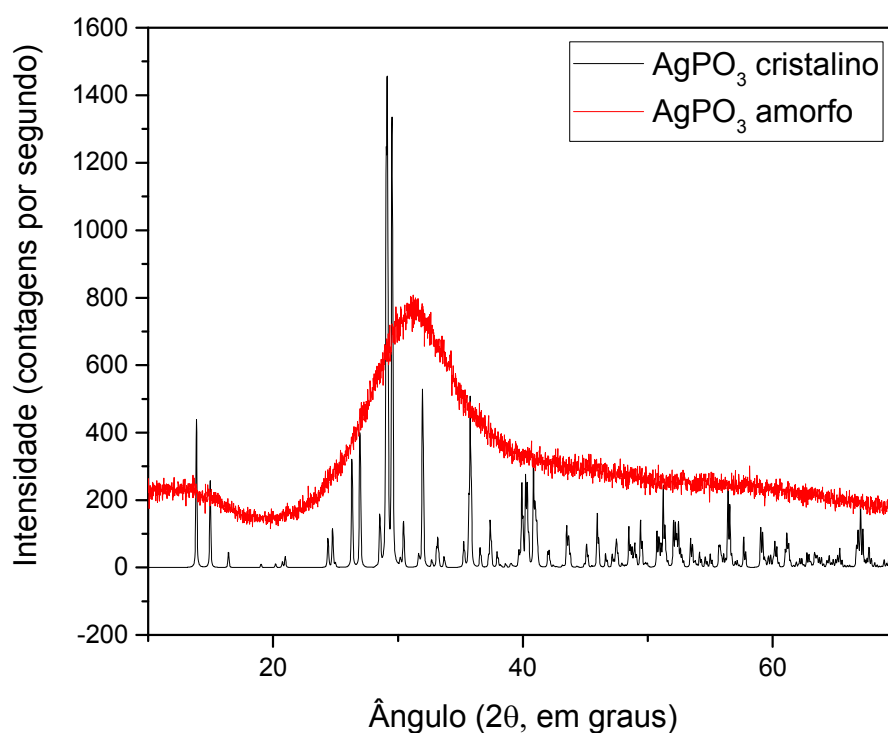


Figura 3.6 Difratoograma de raios X para uma amostra vítrea em comparação com a ficha catalográfica para a forma cristalina de AgPO₃. Fonte dos dados para o material cristalino: International Center for Diffraction Data (<http://www.icdd.com/>).

3.3.7 Medidas de condutividade elétrica

Grande parte deste trabalho depende das medidas de condutividade elétrica dos vidros estudados. Para essas medidas, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância, que consiste em medidas de impedância em

função de uma corrente alternada de frequência variável [81]. Uma discussão mais aprofundada ao redor dessa técnica e o que pode ser obtido com os dados de impedância será apresentada nos subtópicos seguintes.

O impedancímetro utilizado é de marca *Solartron*, modelo *SI 1260*, acoplado a uma interface dielétrica da marca *Solartron*, modelo *1296*. Foi utilizada uma variação de frequência de 10^6 Hz a 1 Hz e uma amplitude do sinal de 0,100 V. A razão para uso de baixa voltagem é para evitar deterioração da amostra, mantendo-se abaixo do potencial de degradação de AgI, garantindo-se também trabalhar em condições em que a resposta da célula é linear em relação à voltagem aplicada.

3.3.7.1 Teoria: espectroscopia de impedância

A resistência elétrica (R) de um material se refere à habilidade de um material em resistir ao transporte de cargas elétricas. A resistência de um material é definida pela lei de Ohm, em que a resistência é igual à relação entre a voltagem que atravessa o material (V) e a corrente (I). Porém, essa relação é limitada a um resistor ideal, em que o mesmo segue a lei de Ohm para todas as voltagens aplicadas, e cuja resistência é independentes da voltagem.

Uma maneira mais precisa de se medir as propriedades elétricas de um material é através da espectroscopia de impedância. A impedância de um sistema é medida ao aplicar-se um potencial (voltagem) senoidal, sendo que a resposta a essa voltagem, é um sinal de corrente também alternada e defasada da voltagem por um ângulo de fase.

A impedância eletroquímica geralmente é medida com um sinal de entrada pequeno. Isto é feito para que a resposta da célula, ou seja a corrente liberada, seja linear. Em um sistema linear a corrente de resposta a um potencial senoidal

será senoidal com mesma frequência, mas com diferença de fase.

O sinal de excitação, em função do tempo, é dado por:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.6)$$

em que E_t é o potencial em um tempo t e E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular. A relação entre a frequência angular ω (em radianos por segundo) e frequência f (em Hertz) é:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.7)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta, I_t , está defasado (por um ângulo ϕ) e possui uma amplitude (I_0):

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (3.8)$$

Assim, a impedância ($Z(\omega)$) do sistema é dada pela razão entre o sinal de entrada e o sinal de saída:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (3.9)$$

A relação entre o sinal periódico de entrada do sistema e sua resposta também periódica em função do tempo é muito complexa. Em geral, é necessário o uso de um sistema de equações diferenciais. A primeira ferramenta utilizada é a transformada de Fourier:

$$E_0 \text{sen}(\omega t) \approx E_0 e^{i\omega t} \quad (3.10)$$

$$I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi) \approx I_0 e^{i(\omega t + \Phi)} \quad (3.11)$$

Da equação (3.9), temos:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi)} \approx \frac{E_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \Phi)}} = \frac{E_0}{I_0 e^{i\Phi}} \quad (3.12)$$

Assumindo $E_0/I_0 = Z_0$, temos, com ajuda da transformada de Euler:

$$\frac{E_0}{I_0 e^{i\Phi}} = Z_0 e^{-i\Phi} = Z_0 \cos\Phi - Z_0 i \text{sen}\Phi \quad (3.13)$$

Portanto, a impedância é representada por um número complexo:

$$Z(\omega) = Z_0 (\cos\Phi - i \text{sen}\Phi) = Z'(\omega) - i Z''(\omega) \quad (3.14)$$

Portanto, a expressão para $Z(\omega)$ é composta de uma parte real (Z') e uma imaginária (Z''). Em uma amostra ideal, composta de um capacitor e uma resistência em paralelos, temos a relação:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega\tau_e} \quad (3.15)$$

onde $\tau_e = RC$ é o tempo característico do tempo de relaxação elétrica para um circuito RC qualquer, sendo R é a resistência e C a capacitância da amostra.

Ao multiplicarmos o numerador e o denominador pelo conjugado, a parte real Z' e a parte imaginária Z'' podem ser separadas:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - i Z''(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2\tau_e^2} - i \frac{\omega R\tau_e}{1 + \omega^2\tau_e^2} \quad (3.16)$$

Quando $\omega \rightarrow \infty$, tanto Z' quanto Z'' tendem a 0. Com o aumento de ω , Z'' apresenta um máximo para $\omega_{max} = 1/\sqrt{RC}$, quando $\omega \rightarrow 0$, Z' tende a R quando Z'' tende a 0. Ao se eliminar o produto ωC das partes real e imaginária da equação (3.16), pode-se chegar a:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.17)$$

que é a equação de um semicírculo de raio R centrado no eixo dos reais. A resistência de um condutor iônico depende da concentração e tipo de íons (nesse caso, os portadores de carga), temperatura e da área e espessura da amostra na qual a condução ocorre.

Além das partes real e imaginária da impedância, existem outras três propriedades relacionadas que podem ser obtidas pela técnica: a admitância (Y), o módulo elétrico (M) e a permissividade elétrica (ϵ). A relação entre elas pode ser descrita pela equação (3.18), em que C_0 é a capacitância da célula vazia:

$$Zi\omega C_0 = Y^{-1}i\omega C_0 = M(\omega) = \epsilon(\omega)^{-1} \quad (3.18)$$

A relação entre essas funções pode ser melhor vista na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 Relações entre as os quatro formalismos possíveis para se apresentar os dados de impedância, em que μ é igual a $i\omega C_0$, e C_0 é a capacitância da célula vazia.

	Z	Y	E	M
Z	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$	$\mu^{-1}M$
Y	Z^{-1}	Y	$\mu\epsilon$	μM^{-1}
E	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y^{-1}$	ϵ	M^{-1}
M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}	M

Muitas vezes, para descrever uma célula eletroquímica, são utilizados circuitos equivalentes, compostos por elementos conhecidos, como resistências, indutores e capacitores. A ideia consiste em desenhar um circuito com esses componentes, em série ou em paralelo, que tenha um resultado similar ao da célula eletroquímica.

Através desses circuitos equivalentes podemos obter os valores de resistência, capacitância ou outro componente presente no circuito equivalente, que serão associados às propriedades elétrica do material sendo analisado.

Um exemplo de circuito equivalente pode ser visto na Figura 3.7. Este circuito equivalente, mostrando um circuito RC em paralelo é representativo de um condutor iônico simples, com um comportamento ideal. Uma representação dos dados de espectroscopia de impedância, com eixos para a parte real, imaginária e para a frequência pode ser vista na Figura 3.88 para o circuito equivalente da Figura 3.7.

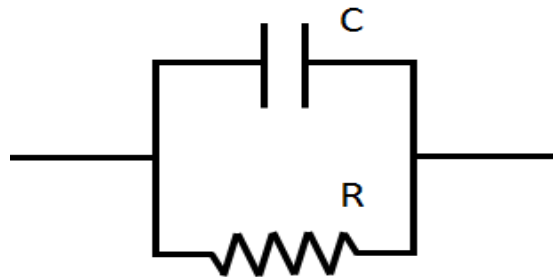


Figura 3.7 Exemplo de circuito RC em paralelo, que representar um condutor iônico com um comportamento ideal.

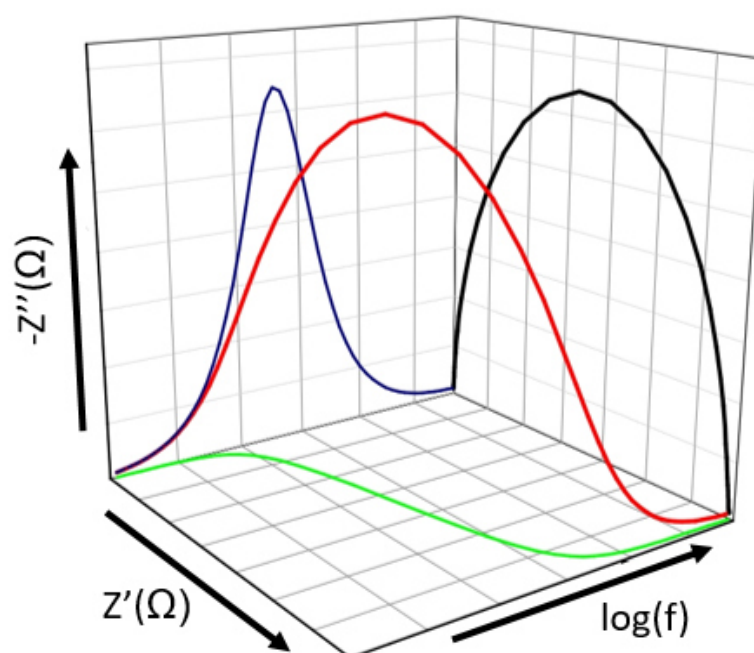


Figura 3.8 Parte real Z' e da parte imaginária Z'' em função da frequência f para o circuito equivalente da Figura 3.7. A curva central (vermelha) representa a impedância complexa e o gráfico dos eixos Z' e $-Z''$ é chamado de plano complexo da impedância ou diagrama de Nyquist.

Uma maneira de termos acesso à resistência (R) de um condutor iônico é usando a intersecção do semicírculo com o eixo x , a baixas frequências. O valor no eixo x (parte real), no caso ideal, é igual à resistência da amostra que seria obtida em frequência nula, i.e., em corrente direta (R_{DC}).

Em uma amostra de área conhecida A e comprimento d , atravessada por uma corrente uniforme, a resistividade (ρ) do condutor iônico é definida por:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (3.19)$$

A recíproca da resistividade é a condutividade (σ), mais utilizada na literatura para

descrever a capacidade de condução de um material.

A Figura 3.8 representa a resposta de uma amostra ideal. No entanto, em uma amostra real, outras respostas, e muitas vezes mais do que um semicírculo podem ser observados. Em materiais cerâmicos ou semi-condutores, mais de um semicírculo geralmente indica a presença de regiões com propriedades elétricas distintas, que podem ser, por exemplo, contornos de grão ou diferentes fases no material. Além disso, outras respostas referentes, por exemplo, à polarização da interface, efeito de eletrodo ou indutância dos fios, também podem estar presentes nos gráficos de impedância. Os desvios da idealidade de uma amostra real em relação ao ideal serão abordados nos parágrafos seguintes.

3.3.7.2 Desvios da idealidade em medidas de espectroscopia de impedância

Alguns comportamentos podem ser observados durante medidas de espectroscopia de impedância. Nos próximos parágrafos vamos discutir resumidamente alguns deles, como a posição do centro do semicírculo em uma medida real, a capacitância de dupla camada elétrica, a resistência de polarização, resistência à transferência de carga, impedância de Warburg e indutância dos fios.

Em uma medida ideal, o centro do semicírculo encontra-se no eixo Z' . Porém a presença de diferentes tempos de relaxação ($\tau_e = RC$), em uma mesma amostra, pode deslocá-lo [82]. Efeitos similares podem ser também observados nos outros gráficos dos planos complexos dos outros formalismos da impedância, indicados na Tabela 3.2. O tempo de relaxação τ_e não é mais um valor único, e sim resultado de uma distribuição contínua de valores que pode ser aproximado a um valor médio ($\tau_{e \text{ max med}} = \tau_{\text{max med}}^{-1}$). Essa dispersão nos tempos de relaxação acarreta um ângulo entre a reta que cruza o centro real do semicírculo fora do eixo x e o eixo dos reais, chamado de ângulo de descentralização ($\alpha \pi/2$).

Assim, em uma amostra real, a descrição da impedância deve levar em consideração a dispersão dos tempos de relaxação, conforme equação:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega\tau_e)^{1-\alpha}} \quad (3.20)$$

O parâmetro α , refere-se ao ângulo entre o eixo x e a reta que passa pelo centro real do semicírculo fora do eixo x no diagrama de Nyquist, como ilustrado na Figura 3.9. Valores de $\alpha = 0$ indicam um comportamento ideal da amostra, enquanto valores de $\alpha > 0$ indicam um processo não ideal ou uma distribuição de processos de relaxação localizados [83].

3.3.7.3 Impedância interfacial

A interface ideal seria aquela que teria uma regularidade em nível atômico entre o eletrodo e a amostra. As únicas interfaces que podem ser produzidas de forma tão regular quanto esperada em teoria são entre um monocristal de um metal com um alto ponto de fusão e um eletrólito líquido ou polímero deformável [43]. Todas as interfaces entre dois sólidos tendem a ser muito irregulares, em um nível atômico.

Uma consequência relevante para o fato de que interfaces reais diferem das interfaces ideais é que nestas a corrente não é uniforme. Portanto, a densidade de uma corrente direta medida em uma escala macroscópica i (em mA cm⁻²) não será a mesma que uma corrente microscópica em uma parte menor da interface em um eletrodo de superfície irregular. Isso introduz, a baixas frequências, uma reta, como as retas (a) e (b) na Figura 3.9. Em um eletrodo ideal, a inclinação da reta seria de 90° (a), porém esse ângulo pode variar bastante dependendo da superfície do material, chegando até a 30° (b).

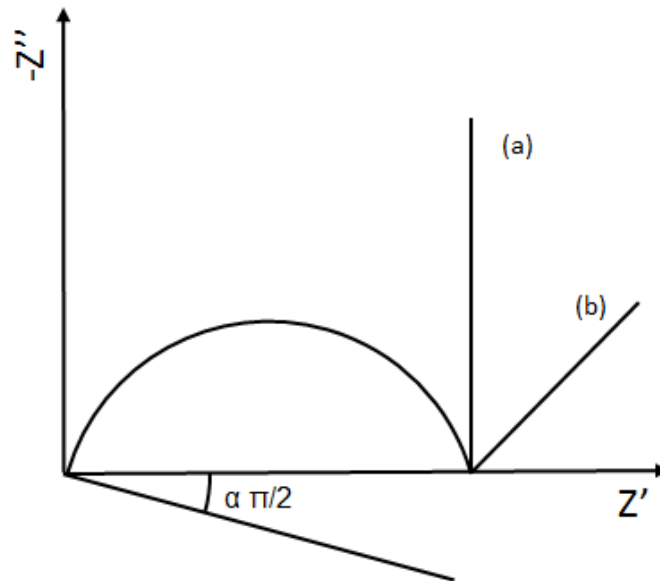


Figura 3.9 Diagrama de impedância de uma amostra real, mostrando o ângulo de defasagem ($\alpha \pi/2$) e uma interface bloqueante: (a) caso ideal de uma interface perfeitamente regular e (b) caso não ideal (eletrodo irregular) encontrado na maioria das amostras.

Em um eletrodo não ideal, pode surgir uma dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Essa dupla camada é formada quando íons da amostra se depositam na superfície do eletrólito, e de maneira similar uma camada de carga oposta se forma no eletrodo, e entre elas uma pequena distância (da ordem de Angstroms). Estas duas camadas de carga opostas com uma pequena distância isolante entre elas forma um capacitor. O valor dessa capacitância depende de muitas variáveis, como temperatura, concentração iônica, tipos de íons, presença de camadas de óxidos, adsorção de impurezas, etc.

Um eletrodo não ideal pode apresentar também uma resistência de transferência de cargas. Em uma reação redox, a transferência de carga tem certa velocidade, e depende de vários fatores como temperatura, concentração dos reagentes e potencial aplicado. Assim, na presença de polarização, o circuito

equivalente que representa esse efeito de transferência de carga, e a capacitância da dupla camada é uma resistência e um capacitor em paralelo, similar à Figura 3.7. Porém, por se tratar de um capacitor não ideal, muitas vezes chamado de CPE (*Constant Phase Element*), que introduz um ângulo diferente de 90° .

Uma reação eletroquímica de uma espécie eletroativa limitada pela difusão também pode criar uma resposta na espectroscopia de impedância, chamada de impedância de Warburg. Esta impedância depende na frequência da perturbação □. Em altas frequências, a impedância de Warburg é baixa pois os componentes que se difundem não percorrem longas distâncias. Porém, em baixas frequências, a difusão ocorre em uma distância maior, aumentando a impedância de Warburg.

A equação para a impedância de Warburg infinita, ou seja, que apresente um comportamento linear, é:

$$Z(\omega) = W(\omega)^{-1/2}(1 - i) \quad (3.21)$$

em que W é o coeficiente de Warburg.

Em um diagrama de Nyquist, a impedância de Warburg aparece como uma linha diagonal com um ângulo de 45° em relação ao eixo x. Porém, é importante destacar que nem sempre uma linha diagonal com um ângulo de 45° corresponde a uma impedância de Warburg.

3.3.7.4 Impedância de conexão

Outro efeito conhecido é aquele provocado pela indutância dos fios que ligam a amostra ao impedancímetro. Como o nome já diz, os fios ligados ao equipamento e ao porta-amostras, são percorridos por uma corrente elétrica que pode gerar um campo magnético, gerando uma interferência na medida,

sobretudo a altas frequências. Essa interferência costuma ser pouco importante, no caso de impedâncias elevadas, por exemplo maiores que $10^2 \Omega$. Na Figura 3.10, podem ser vistos alguns dos efeitos descritos anteriormente – a interface amostra-eletrodo e a indutância dos fios:

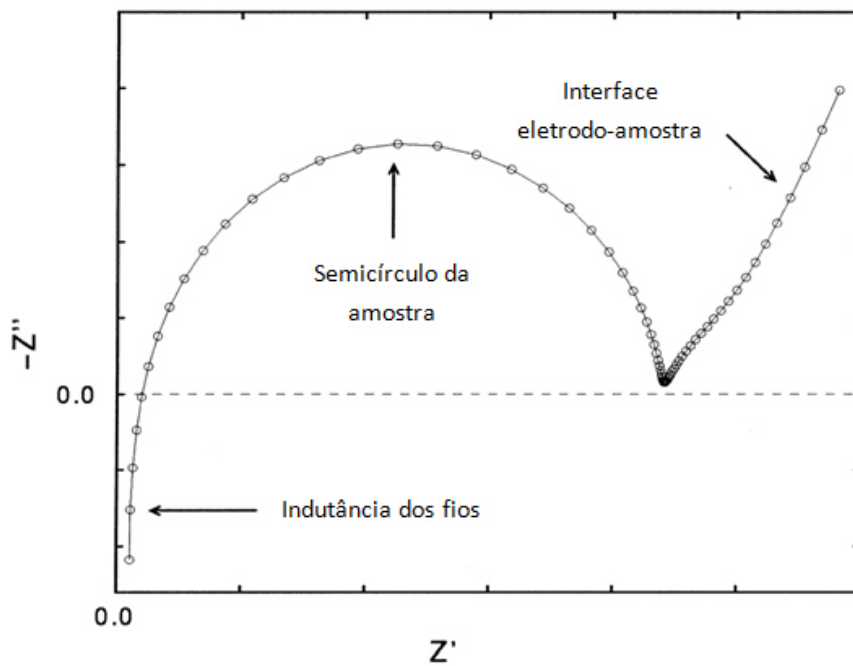


Figura 3.10 Esquema de um diagrama de Nyquist, apresentando efeitos indutivos de fios e interface amostra-eletrodo [84].

Assim como para o semicírculo descrito anteriormente na Figura 3.8 e Figura 3.9, podemos utilizar circuitos equivalentes para descrever o conjunto de pontos da Figura 3.10. Os circuitos equivalentes são mais complexos do que o apresentado na Figura 3.7, e estão exemplificados na Figura 3.11.

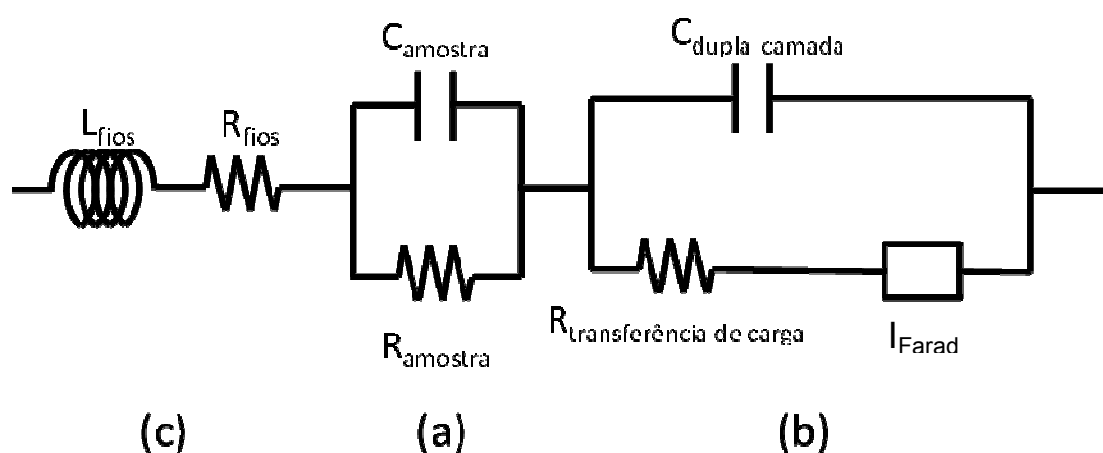


Figura 3.11 Circuito equivalente de um eletrólito sólido (a), da interface eletroquímica (b) e das conexões elétricas (c) do diagrama apresentado na Figura 3.10.

3.3.7.5 Diferentes representações da resposta de corrente alternada

Um exemplo do diagrama de Nyquist de uma amostra real pode ser visto na Figura 3.12, que traz os dados obtidos de uma amostra de AgPO_3 amorfo, recoberta com eletrodos de ouro, analisada a $125\text{ }^\circ\text{C}$. Esses dados foram obtidos durante os experimentos realizados nesse trabalho, e são mostrados aqui para ajudar a entender melhor a espectroscopia de impedância e como interpretar os resultados obtidos por essa técnica.

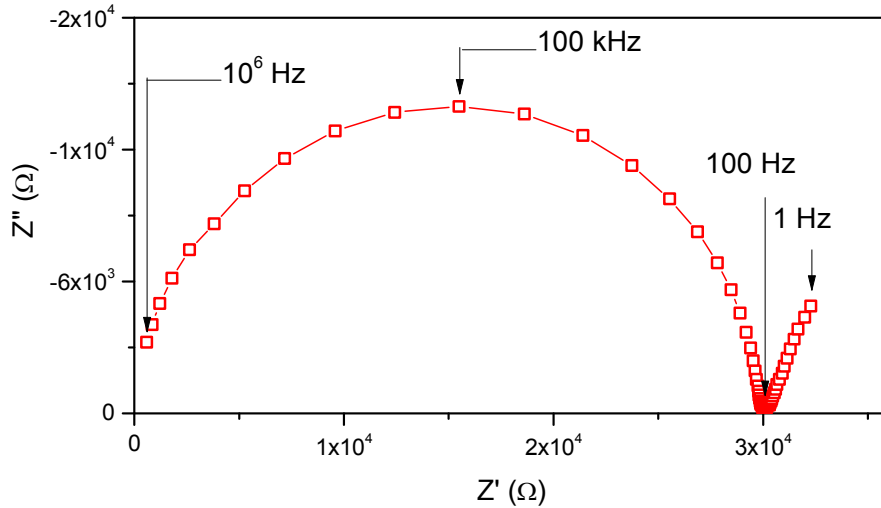


Figura 3.12 Plano complexo da impedância ou diagrama de Nyquist para uma amostra de AgPO_3 vítreo, obtido a $125\text{ }^\circ\text{C}$.

A seguir comentamos as diferenças entre os diagramas de Nyquist obtido desta amostra real e aquele exibido na Figura 3.7 para uma amostra ideal. O ângulo de decentragem não é perceptível, o que evidencia uma variação pequena nos tempos de relaxação (τ). Além do plano complexo da impedância, os dados de impedância podem ser representados em outros tipos de gráficos e também por outros formalismos, todos eles interligados entre si, conforme expressão (3.18) e Tabela 3.2.

Considerando a relação:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \frac{1}{\sigma^*(\omega)} \frac{d}{A} \quad (3.22)$$

em que $\sigma^*(\omega)$ é o módulo da condutividade complexa do material em S cm^{-1} . Essa condutividade pode ser descrita como:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) \quad (3.23)$$

Em que as partes reais e imaginárias de $\sigma^*(\omega)$ são, respectivamente:

$$\sigma'(\omega) = \frac{Z'(\omega) d}{|Z(\omega)|^2 A} \text{ e } \sigma''(\omega) = \frac{Z''(\omega) d}{|Z(\omega)|^2 A} \quad (3.24)$$

Portanto, a dependência da parte real da condutividade complexa, muitas vezes chamada de condutividade de corrente alternada, ou AC, com logaritmo da frequência também pode ser usada para obter a condutividade de um material. O fator geométrico (d/A) dessa amostra é $0,210 \text{ cm}^{-1}$.

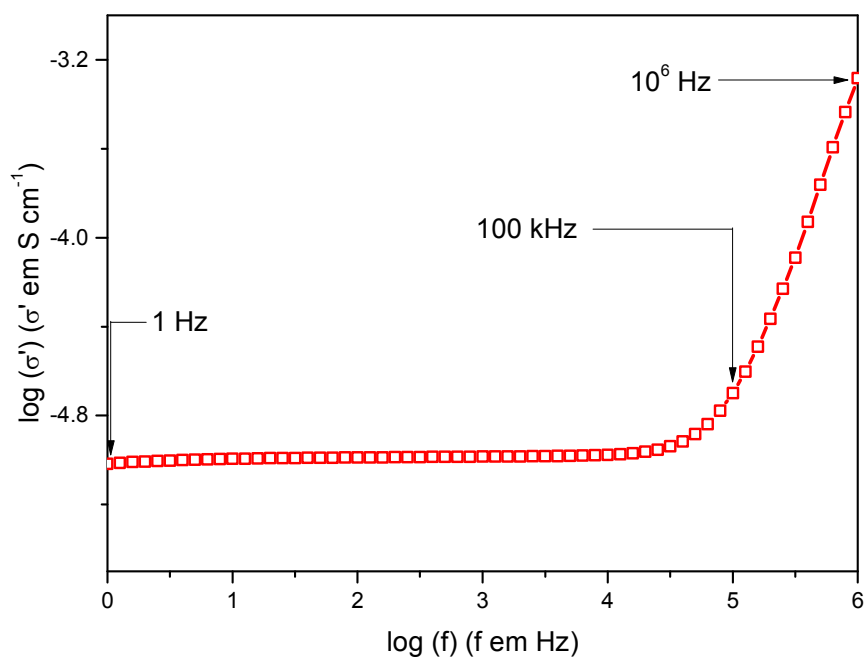


Figura 3.13 Representação do logaritmo da parte real da condutividade em função do logaritmo natural da frequência para uma amostra de AgPO_3 a $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

Outra representação é a da parte imaginária da impedância ($Z''(\omega)$) pela frequência, em que se pode observar um pico cuja frequência é a mesma que a do topo do semicírculo, como visto na Figura 3.14:

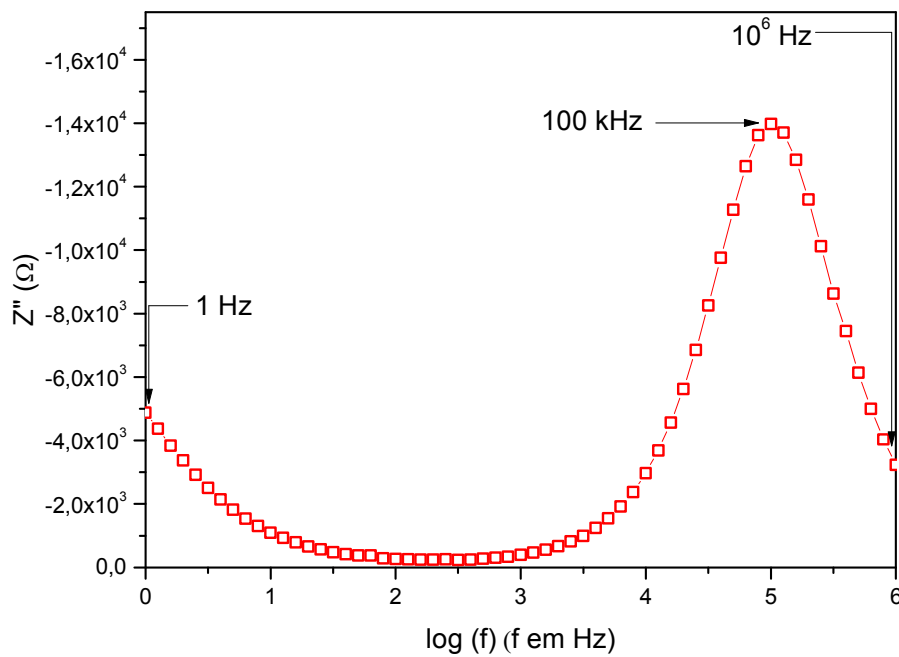


Figura 3.14 Representação do logaritmo da parte imaginária da impedância em função do logaritmo natural da frequência para uma amostra de AgPO_3 a $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

Além das representações descritas acima, existem outras três propriedades relacionadas que podem ser obtidas pela espectroscopia de impedância: a admitância (Y) o módulo elétrico (M) e a permissividade elétrica (ϵ). Separando as partes reais e imaginárias do formalismo módulo:

$$M'(\omega) = \omega C_0 Z''(\omega) \text{ e } M''(\omega) = i\omega C_0 Z'(\omega) \quad (3.25)$$

Usando as equações das partes reais e imaginárias de $Z(\omega)$ calculadas anteriormente, temos:

$$M''(\omega) = \frac{C_0}{C} \frac{\omega\tau_e}{1 + \omega^2\tau_e^2} \quad (3.26)$$

Da equação (3.26), pode-se ver que $M''(\omega)$ é uma propriedade adimensional. Muitas vezes, trabalhos na literatura utilizam o módulo elétrico para representar as propriedades elétricas de um material. Isso porque a dependência com a frequência intensifica o sinal da resposta a altas frequências. Um exemplo dessa dependência pode ser visto na Figura 3.15:

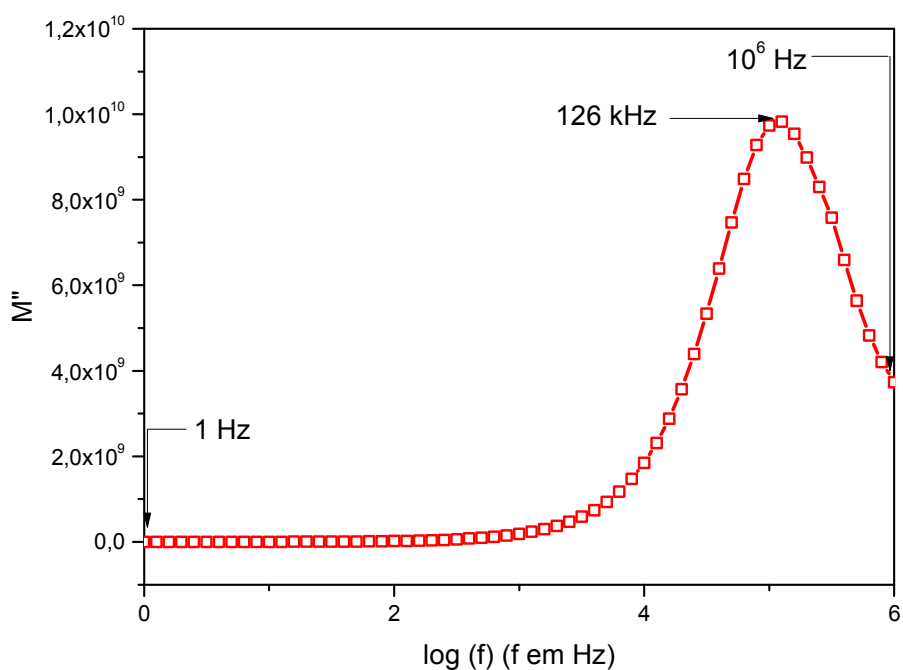


Figura 3.15 Representação da parte imaginária do módulo elétrico em função do logaritmo natural da frequência para uma amostra de AgPO_3 a 125 °C.

A Figura 3.14 e a Figura 3.15 permitem uma comparação de Z'' e M'' em função da frequência para uma amostra de AgPO_3 a 125°C . Pode-se verificar que os gráficos Z'' e M'' possuem frequências máximo (ω_{max}) diferentes, mas muito próximas. Isso demonstra um desvio da idealidade no comportamento dessas amostras.

3.3.7.6 Estimativa da constante dielétrica relativa (ϵ_r)

Como pode ser visto na Figura 3.12, o diagrama de impedância entre 10^6 e 10^2 Hz representa a resposta do *bulk* da amostra e pode ser interpretado como um circuito RC_{CPE} em paralelo (C_{CPE} é uma capacitância não ideal). A resistência R é lida na intersecção, a baixas frequências, do semicírculo com o eixo dos reais e também pode ser expressa por $R = 1/\sigma d/A$, onde σ é a condutividade da amostra, d e A são a espessura e área da amostra, respectivamente. A capacitância $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ onde ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo e ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material. De acordo com a equação 3.5 a pulsação ω_{max} no topo do semicírculo é dada por $\omega_{max} = 1/RC = 2\pi f_{max}$. Finalmente, $\epsilon_r = \frac{Rd}{\epsilon_0 A} 2\pi f_{max}$.

Para a amostra vítrea AgPO_3 a 125°C , $f_{max} = 10^5$ Hz, a sua condutividade é $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$. Com $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, temos que $\epsilon_r = 8,63$.

3.3.7.7 Controle da temperatura

As medidas elétricas em função da temperatura, foram realizadas em dois sistemas diferentes: um sistema porta-amostra da marca *Janis: Closed Cycle Refrigerator*, modelo CSS-400 H/204, que permite obter temperaturas entre 20 e

800 K. O porta-amostra é constantemente resfriado (Sumitomo Cryogenics H4-4E) por expansão de Hélio comprimido (2000 kPa) em uma câmara dupla de cobre.

O ajuste de temperatura é feito por um resistor próximo à amostra, e a leitura de temperatura é realizada por termopares em diferentes pontos (próximo ao ponto frio e próximo à amostra). Um esquema desse sistema pode ser visto na Figura 3.16:

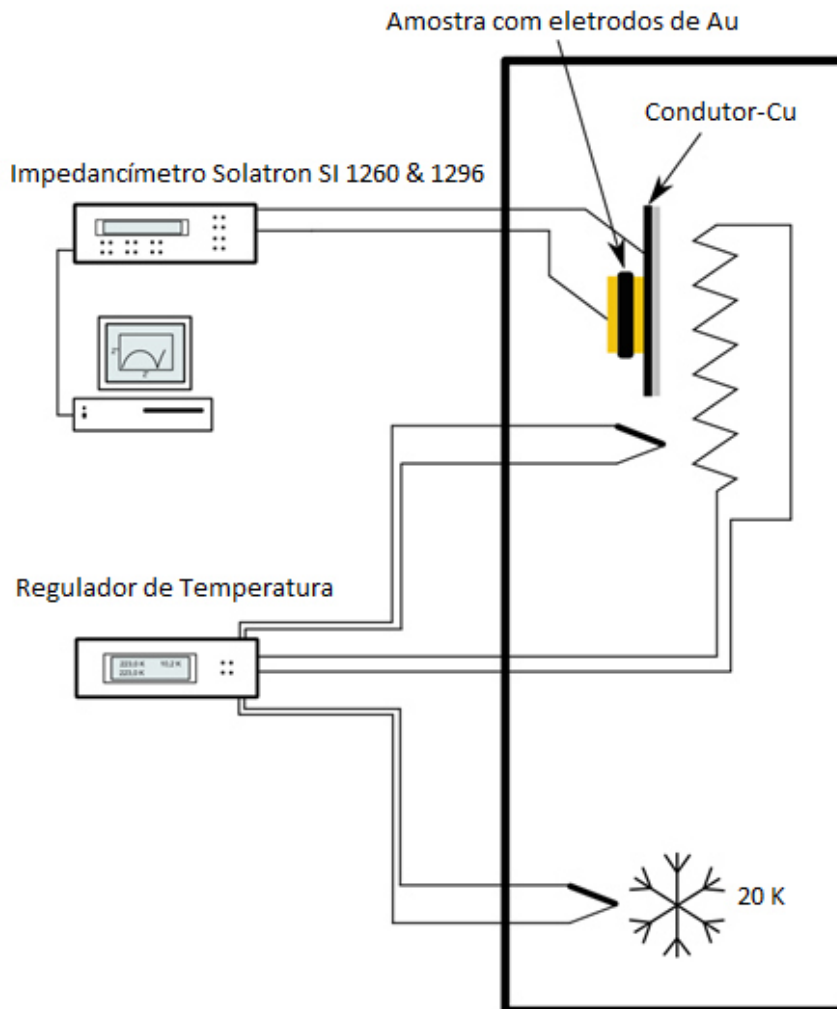


Figura 3.16 Representação de porta amostra e criostato para medidas de propriedades elétricas em função da temperatura.

O segundo sistema é composto por um controlador de temperatura e forno *Novotherm*, da marca *Novocontrol*. Com temperaturas podendo variar entre 40 e 400 ° C, a vantagem desse forno é a precisão (flutuações de 0,1 °C durante as medidas). Um esquema do funcionamento desse forno, retirado do manual do próprio equipamento, pode ser visto na Figura 3.17:

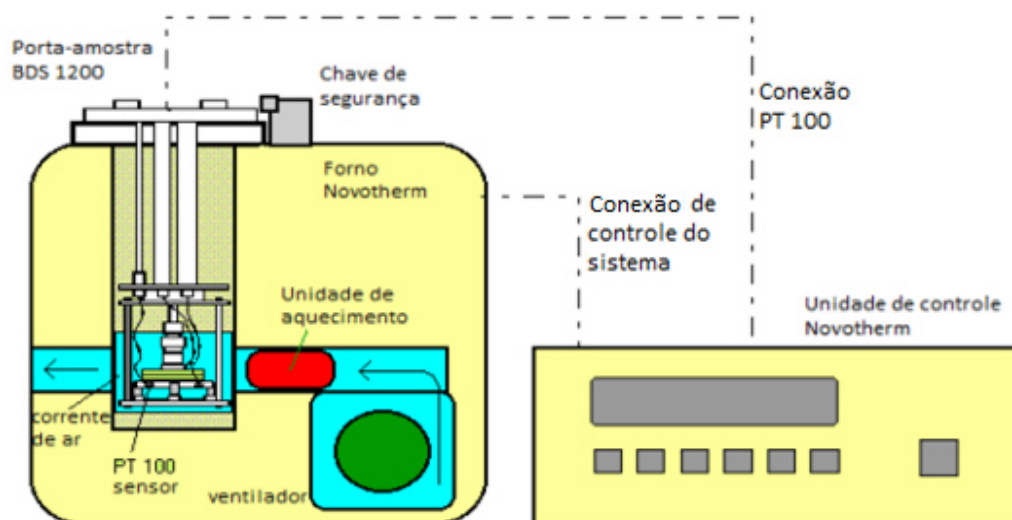


Figura 3.17 Representação de um forno Novotherm e seu controlador de temperatura, da marca Novocontrol. Figura obtida no manual do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo de resultados será dividido em três subtópicos principais: i) resultados de caracterização do vidro através das técnicas descritas anteriormente, ii) resultados referentes à aplicação da teoria do eletrólito fraco, no que diz respeito ao número de portadores de carga efetivos, mobilidade, concentração dos mesmos e atividade termodinâmica de AgI e iii) resultados referentes à variação da condutividade iônica com a temperatura de recozimento, ou temperatura fictícia, em regiões próximas à temperatura de transição vítrea.

4.1 Caracterização dos vidros da família x AgI (1-x) AgPO₃

Neste subcapítulo, são apresentados os resultados obtidos pelas diferentes técnicas descritas nos capítulos anteriores, com uma discussão sobre os mesmos. Os primeiros subtópicos se referem à composição química, densidade, caracterização térmica e estrutural, e o último subtópico à condutividade iônica.

4.1.1 Análise química por fluorescência de raios x

As análises químicas foram realizadas por fluorescência de raios X, tendo como referência a curva de calibração do próprio equipamento. A partir dos resultados experimentais, calcularam-se as razões molares I/Ag e P/Ag, respectivamente iguais a x e a $(1-x)$, e esses valores então foram comparados aos valores nominais de x dos vidros x AgI (1-x) AgPO₃.

Os resultados das análises realizadas no LCE/UFSCar podem ser vistos na Tabela 4.1. O oxigênio não é quantificado por esse tipo de análise, pois, por ser um elemento químico leve, não apresenta um sinal significativo.

Tabela 4.1 Valores da composição dos vidros x AgI (1- x) AgPO₃, expresso em função de x determinado pelas relações I/Ag e P/Ag, obtidas pelas medidas de fluorescência de raios X. Medidas realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – UFSCar.

x em x AgI (1-x) AgPO ₃	x obtido através da relação I/Ag	x obtido através da relação P/Ag
0,0	0,00	0,53
0,1	0,11	0,57
0,2	0,22	0,64
0,3	0,31	0,67
0,4	0,41	0,69
0,5	0,53	0,71

A discrepância entre os resultados nominais e experimentais apresentados na Tabela 4.1 para a relação P/Ag possivelmente é resultado de uma estimativa subestimada da quantidade de fósforo na amostra.

A principal fonte dos possíveis erros vistos nessas medidas é a falta de uma amostra padrão. Nesse tipo de análise, a matriz na qual se encontra o material a ser analisado influencia os resultados, e a base de dados disponível para comparação no equipamento disponível no LCE provavelmente se refere a matrizes metálicas, uma vez que esse tipo de matriz é a mais comum para esse tipo de análise.

Um segundo conjunto de medidas foi realizado no Laboratório de Análises Químicas, do Instituto de Cerâmica e Vidro (*Instituto de Cerámica y Vidrio*, ICV), centro que pertence ao Conselho Superior de Investigações Científicas (*Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, CSIC) e localizado na Universidade Autônoma de Madrid (UAM). Neste, as amostras precisavam de um preparo especial antes das medidas – as *Perlas* descritas no Capítulo 3. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.2. Os valores de iodo foram estimados, uma vez que

o equipamento não detectou a presença deste. Isso ocorre pois o preparo das amostras à temperatura elevada (1100 °C) causa perda de iodo por meio gasoso. Portanto, essa análise é eficiente somente para a determinação de fósforo e prata na amostra. Existe também a possibilidade de uma volatilização do fósforo em fusões [28].

Tabela 4.2 Valores da composição dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, expresso em função de x determinado pelas relações I/Ag e P/Ag , obtida pelas medidas de fluorescência de raios X. Medidas realizadas no Laboratório de Análises Químicas, do Instituto de Cerâmica e Vidro – UAM. Os valores de I reportados foram estimados.

x em $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$	x obtido através da relação I/Ag	x obtido através da relação P/Ag
0,0	0,00	0,00
0,1	0,12	0,10
0,2	0,19	0,17
0,3	0,29	0,29
0,4	0,40	0,40
0,5	0,50	0,50

4.1.2 Espectroscopia por emissão atômica

Os resultados de espectroscopia por emissão atômica foram separados em duas sessões: resultados obtidos através da espectroscopia com plasma acoplado indutivamente (*ICP*), e os resultados obtidos através da espectroscopia de plasma induzido por laser (*LIBS*).

4.1.2.1 Espectroscopia por emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (icp)

Na espectroscopia por emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, uma nuvem de plasma é gerada quando uma amostra previamente digerida, ou seja, totalmente dissolvida em um meio líquido, é aquecida a altíssimas temperaturas (entre 6000 e 10000 K) em uma tocha de gás argônio. A essa temperatura, a amostra atinge o estado de plasma, e os seus componentes atômicos emitem sinais característicos.

Para a digestão, 0,5 g de amostra foram misturados com 1,0 g de Na_2O_2 – um oxidante forte, para ajudar na dissolução da amostra – e tratado termicamente a 700 °C por 10 minutos. O resultado foi diluído em 200 ml de ácido nítrico (HNO_3) 1:10, e essa solução ficou sob agitação e aquecimento por até 24 horas, para diluição completa do precipitado. Todos os passos foram realizados de acordo com procedimento padrão do laboratório do ICV.

Porém, as soluções ainda apresentavam um sobrenadante não identificado, de aparência coloidal e cor cinza. Mesmo assim, as medidas foram realizadas e os resultados estão indicados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 Valores da composição dos vidros x AgI (1- x) AgPO₃, expresso em função de x determinado pelas relações I/Ag e P/Ag, obtida pelas medidas de espectroscopia de emissão atômica. Medidas realizadas no Laboratório de Análises Químicas, do Instituto de Cerâmica e Vidro – UAM.

x em x AgI (1-x) AgPO ₃	x obtido através da relação I/Ag	x obtido através da relação P/Ag
0,0	0,00	0,00
0,1	0,12	0,10
0,2	0,19	0,17
0,3	0,29	0,29
0,4	0,40	0,40
0,5	0,50	0,50

Os valores de iodo também foram estimados, e não obtidos experimentalmente nesta análise, uma vez que um dos sinais da prata interfere com o sinal principal de iodo. A diferença entre esse resultado e o resultado obtido pela fluorescência de raios X no mesmo laboratório é muito pequena, corroborando ambos os resultados. Isso significa, também, que a relação I/Ag encontrada anteriormente se manteve.

4.1.2.2 Espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser

Uma outra técnica que utiliza espectroscopia de emissão é o LIBS, ou *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, em que um laser incide diretamente na amostra sólida para formar a nuvem iônica cuja emissão é analisada para detecção dos elementos presentes na amostra. Essa técnica tem a vantagem, portanto, de não necessitar da etapa de solubilização da amostra.

Novamente, devido à falta de uma amostra padrão com uma matriz de vidros fosfato de prata, a quantificação dos elementos presentes na amostra é

impossível de ser realizada com uma precisão aceitável. Porém, essa análise pode ajudar a encontrar eventuais contaminantes presentes no vidro. Resultados da análise, com as respectivas identificações dos picos e seus comprimentos de onda, para amostras de x AgI (1- x) AgPO₃ podem ser vistos na Figura 4.1.

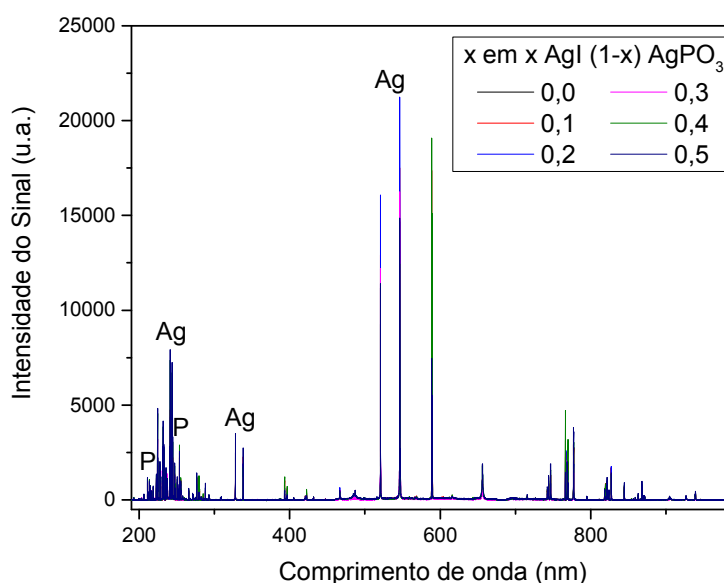


Figura 4.1 Resultado da análise de espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser realizado no Instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos. Somente os picos de maior intensidade foram identificados para cada elemento.

Pode-se notar que não vemos picos relativos ao iodo e ao oxigênio. Os sinais referentes ao iodo se encontram no limite de capacidade de detecção do equipamento (próximos a 200 nm), por ser muito eletronegativo. Já o oxigênio não foi detectado, uma vez que é um elemento presente em abundância na atmosfera, e sua detecção não significa necessariamente a presença do mesmo na amostra.

Detalhes sobre os comprimentos de onda analisados podem ser vistos na Tabela 4.4. Como os elementos possuem muitos picos característicos de emissão, foram selecionados os 5 mais intensos:

Tabela 4.4 Detalhes sobre os comprimentos de onda analisados na espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser para a prata (Ag) e o fósforo (P).

Elemento	Principais picos de emissão (nm)
Ag	241,3
	243,9
	328,1
	338,2
	546,6
P	214,9
	253,4
	253,6
	255,3
	255,5

Ao analisar os resultados de todos os vidros a fim de identificar impurezas, dois elementos se destacaram: sódio e boro. Detalhes para os comprimentos de onda correspondentes a esses dois elementos podem ser vistos na Tabela 4.5. A Figura 4.2 traz um espectro com destaque para estes comprimentos de onda.

Tabela 4.5 Comprimentos de onda analisados na espectroscopia por emissão atômica com plasma induzido por laser relativos ao sódio (Na) e ao boro (B).

Elemento	Principais picos de emissão (nm)
Na	589,0
	589,6
B	249,6
	249,8

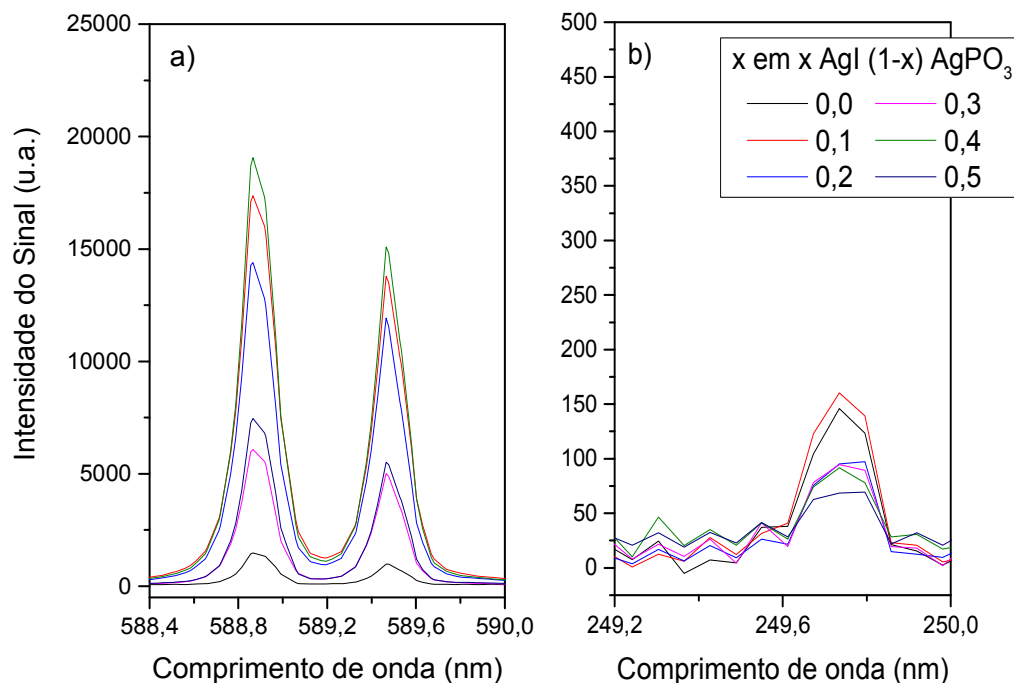


Figura 4.2 Detalhes das regiões do espectro de emissão atômica por LIBS nos comprimentos de onda referentes ao sódio (a) e o boro (b).

Apesar de não ser possível quantificar os elementos, a simples presença dos picos no espectro de emissão indica uma quantidade de, no mínimo, 500 ppm de cada elemento. Para detectar a origem da contaminação, os mesmos testes descritos anteriormente foram realizados nos reagentes usados na fusão dos vidros, ou seja, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, AgNO_3 e AgI.

Os picos referentes ao sódio foram encontrados nos três reagentes, e os picos referentes ao boro não foram encontrados. Portanto, pode-se dizer que a contaminação por boro é devido à difusão do mesmo dos cadinhos de borossilicato durante a fusão, e o sódio encontrado nos vidros provém majoritariamente das impurezas dos reagentes utilizados.

Considerando os resultados das análises de fluorescência de raios X e de ICP, reportados nas Tabelas 4.2 e 4.3, a quantidade de AgI expressa pela relação molar x possui uma boa correlação com o valor nominal. Portanto a composição dos vidros será expressa nos parágrafos seguintes pelo valor nominal de x .

4.1.3 Termogravimetria acoplada com espectrometria de massas

Durante o preparo das amostras para as medidas de fluorescência de raios X no ICV, foi observado a perda de iodo devido às altas temperaturas utilizadas no preparo das *perlas*. A fim de analisar essa perda devido a altas temperaturas, realizou-se a termogravimetria acoplada com espectroscopia de massa. Os resultados para as amostras contendo AgI podem ser vistos na Figura 4.3:

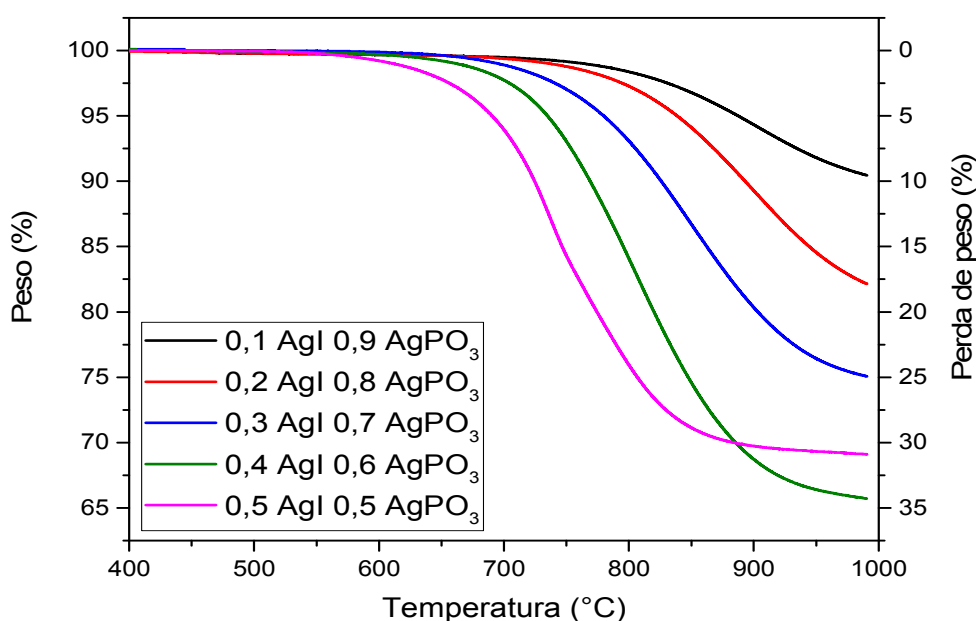


Figura 4.3 Análise termogravimétrica acoplada com espectroscopia de massa para amostras x AgI $(1-x)$ AgPO₃. Medidas realizadas com uma velocidade de aquecimento de 10 K min^{-1} .

Pode-se ver que as perdas de massa começam a partir de 600 °C para a amostra mais rica em AgI. Esse resultado confirma que a metodologia de preparo escolhida para os vidros (1 hora de fusão a 500 °C) foi adequada, uma vez que temperaturas elevadas levariam a uma alteração na composição química teórica dos vidros estudados.

Como resultado da espectroscopia de massa, detectou-se somente a perda de iodo (massa de 127 u.a. e 254 u.a., correspondente ao I e I₂, respectivamente). Portanto, o eixo da direita na Figura 4.3 corresponde à perda de porcentagem de massa equivalente à quantidade de iodo presente em cada amostra. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.6:

Tabela 4.6 Perda de massas detectadas por Termogravimetria. De acordo com resultados de espectrometria de massas, toda perda de massa é referente à eliminação de iodo.

x em x AgI (1-x) AgPO ₃	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Massa nominal de Iodo (%)	6,6	12,9	18,9	24,6	30,1
Perda de massa (%)	9,1±1	17,8±1	24,9±1	34,3±1	30,8±1

Os valores teóricos esperados encontram-se abaixo do que os resultados encontrados. Essa diferença pode ter origem em componentes orgânicos adsorvidos na superfície da amostra ou devido à presença de água na amostra. Assim, pode-se concluir que, quando a 1000 °C, as amostras já perderam todo o seu iodo.

4.1.4 Calorimetria diferencial de varredura (dsc)

A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser determinada por

calorimetria diferencial de varredura por causa das diferenças de calor específico (C_p) entre o vidro e o líquido super-resfriado, em outras palavras, por causa das mudanças de calor específico (C_p) que o vidro sofre com o aumento de temperatura. Assim, a temperatura de transição vítrea (T_g), corresponde a uma mudança na linha de base, na direção endotérmica da curva de DSC, devido à mudança de C_p entre o vidro e o líquido super-resfriado. A T_g pode ser determinada com o método de intersecção das tangentes, entre as linhas referentes à linha base e à inclinação da mesma.

Além da composição, a T_g depende também de sua história térmica, em outras palavras, depende de como o vidro foi resfriado e como foi tratado termicamente. A entalpia armazenada no vidro depende da energia e do tempo que o vidro tem para minimizar as distorções da rede [85].

Os resultados para duas análises do vidro AgPO_3 , em pó e em monolito, podem ser vistos na Figura 4.4, em que T_g pode ser lido próximo à 165 °C. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹:

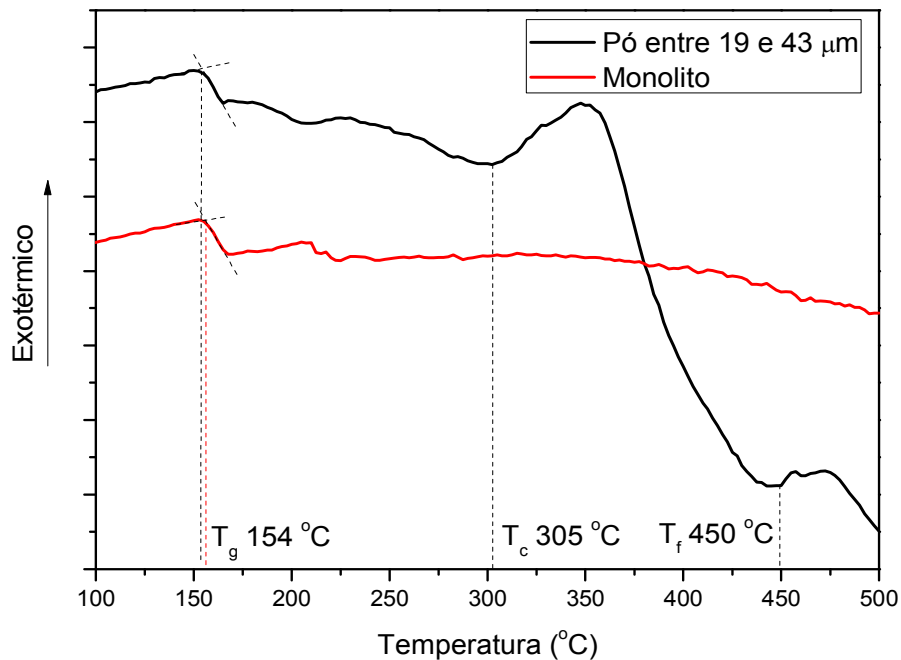


Figura 4.4 Análise térmica do vidro AgPO₃ para amostras em pó e monolito; com uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹.

Da literatura [11], [13], [16], [67], [69], [75], [86]–[96] temos que a T_g de vidros AgPO₃ se encontra entre 140 e 190 °C, dependendo de como o vidro é produzido. Como dito anteriormente, não existe uma rota de produção única para a família de vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$.

Na maior parte dos vidros, a cristalização é heterogênea, ou seja, começa na superfície do vidro e pode ser vista no DSC como uma mudança na direção exotérmica na linha base. A temperatura no pico é conhecida como temperatura de cristalização (T_c). No caso do fosfato de prata, o pico exotérmico, próximo a 350 °C é mais acentuado para a análise realizada em pó, evidenciando que a cristalização é heterogênea, uma vez que a área superficial em uma amostra em

pó é muito maior e intensifica esse tipo de sinal. O pico endotérmico próximo a 450 °C está relacionado à temperatura de fusão (T_m) do vidro, sendo o valor encontrado na literatura de 470 °C, correspondente ao máximo do pico de fusão.

Além das análises feitas para os vidros AgPO_3 , as análises foram realizadas também para os vidros contendo AgI. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.5:

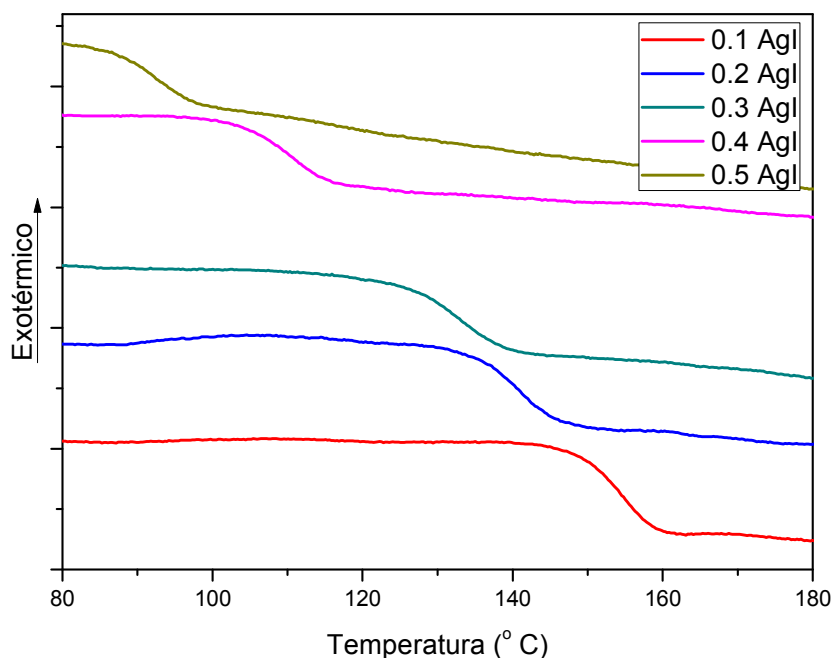


Figura 4.5 DSC para as amostras de $x \text{ AgI}$ $(1-x) \text{ AgPO}_3$, realizados em pó com tamanho de partículas entre 19 e 43 μm , evidenciando a região de T_g .

Nas análises de DSC para os vidros com AgI, não foram observados picos de cristalização, e a temperatura de fusão foi próxima de 450 °C para todas as composições.

Da mesma maneira que o vidro AgPO_3 , a T_g foi obtida para os vidros $x \text{ AgI}$ $(1-x) \text{ AgPO}_3$, pelo método de tangentes. Os valores podem ser vistos na Tabela 4.7, junto com valores da literatura para vidros da mesma composição. A variação

da T_g dos vidros com x é linear, e pode ser vista na Figura 4.6:

Tabela 4.7 Temperaturas de transição vítrea (T_g) para os vidros x AgI (1- x) AgPO_3 com x entre 0,1 e 0,5.

x (razão molar) em x AgI (1-x) AgPO_3	Temperatura de transição vítrea (T_g em °C)	
	Este trabalho	Literatura [11], [67], [69], [69], [75], [87], [97], [98]
0,0	154 ± 4	140 a 185
0,1	148 ± 3	120 a 170
0,2	135 ± 3	110 a 160
0,3	125 ± 3	100 a 140
0,4	105 ± 2	90 a 110
0,5	90 ± 2	80 a 100

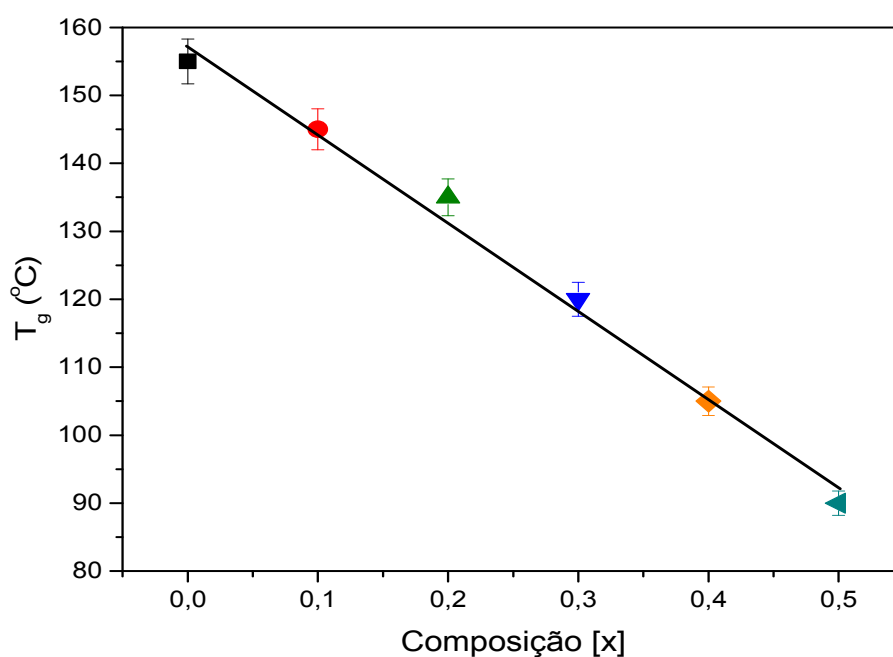


Figura 4.6 Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da composição (x) dos vidros x AgI (1- x) AgPO_3 . A linha é um guia para os olhos.

A variação nas temperaturas de transição vítrea possivelmente resultam dos diferentes métodos de produção dos vidros. Como descrito anteriormente, diversas rotas para o preparo desses vidros são encontradas na literatura, e o preparo tem uma grande influência na T_g .

Como explicado no trabalho de Kone e Souquet [47], o AgI interage com as ligações do AgPO_3 através de interações dipolo-dipolo, e esta diminui a interação entre as cadeias de fosfato, reduzindo a T_g do vidro. Essa explicação corrobora a sugestão do trabalho de Schiraldi et al. [59], segundo o qual o decréscimo observado na temperatura de transição vítrea com a adição de AgI ao sistema é um reflexo do enfraquecimento da matriz oxi aniônica pela adição de AgI, de natureza menos rígida.

4.1.5 Densidade por picnometria de gás hélio

A densidade dos vidros x AgI $(1-x)$ AgPO_3 foi medida utilizando picnometria por gás hélio, à temperatura ambiente ($23\text{ }^\circ\text{C}$). Para cada composição, o equipamento realiza 20 medidas. Assim, o erro associado a cada resultado equivale ao desvio padrão do conjunto de medidas. Os resultados estão na Figura 4.7:

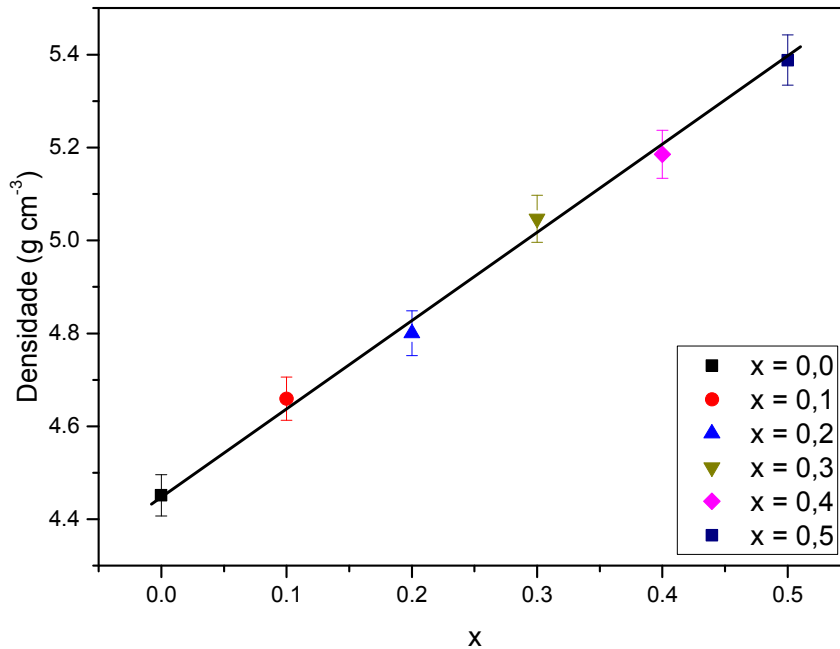


Figura 4.7 Densidade dos vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃. Valores obtidos por picnometria de gás hélio à temperatura ambiente (23 °C). As barras de erro correspondem ao desvio padrão das diferentes medidas realizadas no equipamento.

Na Tabela 4.8, encontram-se, além de resultados deste trabalho, dados da literatura para medidas de densidade através do método de Arquimedes utilizando freon à temperatura ambiente [86], e por espalhamento de Brillouin, também à temperatura ambiente [64] para comparação. Além disso, indica-se também a concentração de íons prata por cm³, calculada a partir dos dados de densidade deste trabalho:

Tabela 4.8 Valores de densidade obtidos nesse trabalho, por picnometria de gás hélio, e de literatura [64], [86]. Valores da concentração de átomos de prata por cm^{-3} calculados a partir dos dados de densidade deste trabalho.

x (razão molar) em x AgI (1-x) AgPO ₃	Densidade (g cm^{-3})			n_{Ag^+} (átomo cm^{-3}) neste trabalho
	Sidebottom et al. [86]	Börjenson et al. [64]	Este trabalho	
0,0	4,48	4,35	$4,45 \pm 0,05$	$1,43 \cdot 10^{22}$
0,1	4,66	4,56	$4,66 \pm 0,05$	$1,46 \cdot 10^{22}$
0,2	4,90	-	$4,80 \pm 0,05$	$1,47 \cdot 10^{22}$
0,3	5,06	4,98	$5,05 \pm 0,05$	$1,51 \cdot 10^{22}$
0,4	5,21	5,2	$5,18 \pm 0,05$	$1,51 \cdot 10^{22}$
0,5	5,43	5,41	$5,39 \pm 0,05$	$1,54 \cdot 10^{22}$

Da tabela anterior, pode-se observar que a concentração de íons prata não muda consideravelmente com a substituição de grupos PO_3^- por íons I^- . Isso porque o raio iônicos destes não apresenta uma diferença significativa (grupos PO_3^- possuem um raio de 238 pm e os íons I^- um raio de 214 pm) [99], porém o iodo (massa atômica 126,9 u.a.) é mais pesado que a prata (massa atômica 107,8 u.a.).

Para o β -AgI puro, a densidade encontrada na literatura é de $5,675 \text{ g cm}^{-3}$. Assim como a T_g , a densidade mostra uma dependência linear com a composição na série de vidros x AgI (1-x) AgPO₃. O aumento é devido, principalmente, à troca de elementos leves (fósforo e oxigênio) por um elemento mais pesado (iodo), e não a uma densificação da estrutura.

A densidade é uma das propriedades que depende da temperatura fictícia (T_f), e por muitas vezes é utilizada para medir tempos de relaxação estrutural em vidros. Porém, as variações observadas de densidade durante esse tipo de processo são baixas, a ponto de não serem detectáveis pela picnometria de gás hélio.

4.1.6 Difração de raios x

Alguns pesquisadores defendem que a alta condutividade iônica característica do sistema estudado se deve à presença de *clusters* de AgI, ou seja, pequenas partículas cristalizadas de AgI que não se dissolveram na matriz vítrea, e formam um caminho preferencial para o íon percorrer o vidro [11], [69], [100]. Em geral, se o tamanho de eventuais *clusters* é igual ou maior do que 10^{-2} μm , estes seriam observáveis pela técnica, desde que em concentração maior que 5%, aproximadamente.

Uma maneira de detectar a presença destes cristais no vidro é através da difração de raios X, uma técnica usada principalmente para a identificação de fases cristalinas em um dado material ou composto. Para esta análise, o vidro foi moído e peneirado através de uma malha 38 *mesh* (tamanho de partícula menor ou igual a 0,75 mm), e a medida foi feita com uma varredura entre 10 e 70° com intervalo de 0,2 graus e 10 pontos por medida. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.8:

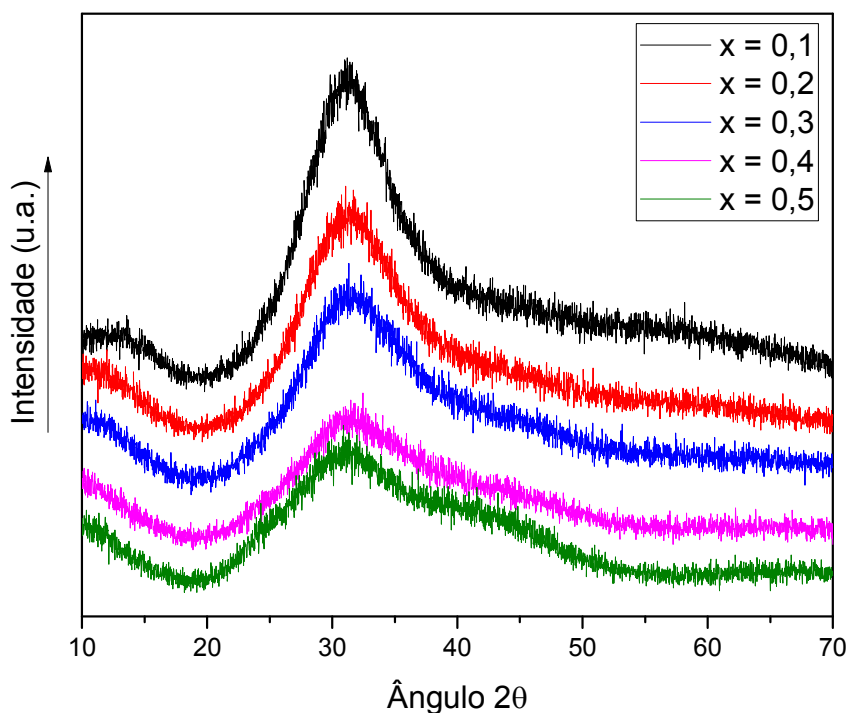


Figura 4.8 Difratoograma de raios X dos diversos vidros estudados do sistema x AgI $(1-x)$ AgPO₃.

Não há nenhum indício de cristalização nos difratogramas, inclusive próximo do pico característico do cristal α -AgI (entre 24 e 25°). O que observamos é uma banda larga que diminui de intensidade e aumenta de largura com a substituição de AgPO₃ por AgI no vidro. Na difração de raios X, mesmo para materiais amorfos, a largura do pico está relacionada à ordem no material. Portanto a adição de AgI possivelmente resulta em um vidro com uma menor ordem. Observa-se também o aparecimento de um ombro entre 35 e 45°.

A difração de raios X possui uma limitação em relação à fração cristalizada e tamanho dos cristais presentes na matriz vítrea, portanto não se pode considerar essa análise uma prova definitiva de que não existem cristais de α -AgI presentes no vidro. Para exemplificar o caso de haver uma precipitação de AgI no vidro,

apresentamos a seguir o difratograma de uma amostra de composição 0,7 AgI 0,3 AgPO₃ (Figura 4.9):

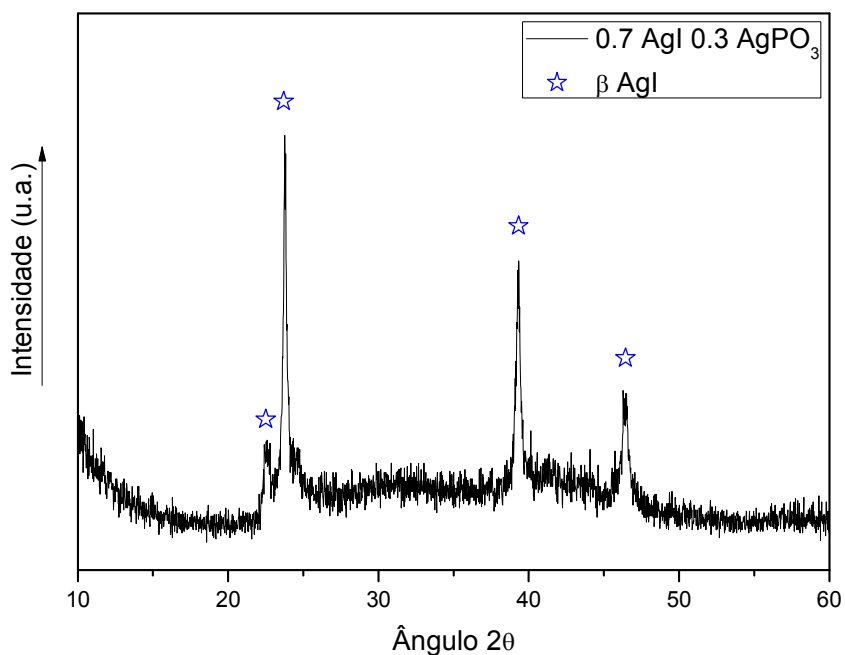


Figura 4.9 Difratograma para amostra de composição 0,7 AgI 0,3 AgPO₃.

Pode-se ver que, devido à alta concentração de AgI nessa composição, tem-se uma separação de fase e parte do AgI se cristaliza em partículas em quantidades suficientemente grandes para serem detectadas pelo equipamento. É importante ressaltar que essa fase cristalina formada é de β -AgI, estável à temperatura ambiente e menos condutora que α -AgI.

4.1.7 Condutividade elétrica

Para a medida de condutividade elétrica, foram realizados experimentos com espectroscopia de impedância. Os semicírculos (diagrama de Nyquist)

obtidos para os vidros AgPO_3 em diferentes temperaturas podem ser vistos na Figura 4.10:

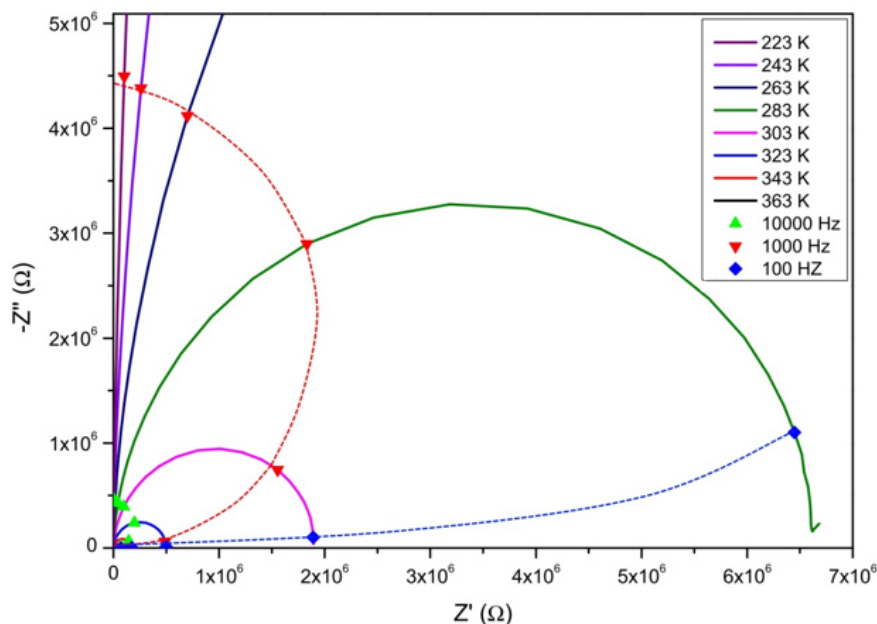


Figura 4.10 Diagrama de Nyquist para um vidro AgPO_3 em diferentes temperaturas. Pontos de mesma frequência estão destacados com as mesmas cores nos semicírculos.

De maneira semelhante, diagramas de Nyquist para todas as composições de vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ foram obtidos, e pelas relações discutidas nos capítulos anteriores, obtemos a condutividade elétrica de cada amostra, em diferentes temperaturas.

A frequência constante, vemos um semicírculo formado com centro no eixo $-Z''$. De acordo com as equações para Z' e Z'' , similar à expressão (3.16), temos:

$$|Z| = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.1)$$

se fixarmos a frequência ω para diferentes temperaturas, ou seja, variando a resistência R , temos uma equação de semicírculo similar àquela que vemos ao

fixarmos R e variar a frequência ω , porém com o centro no eixo y .

A condutividade iônica, em função da temperatura, para todas as composições, pode ser vista na Figura 4.11:

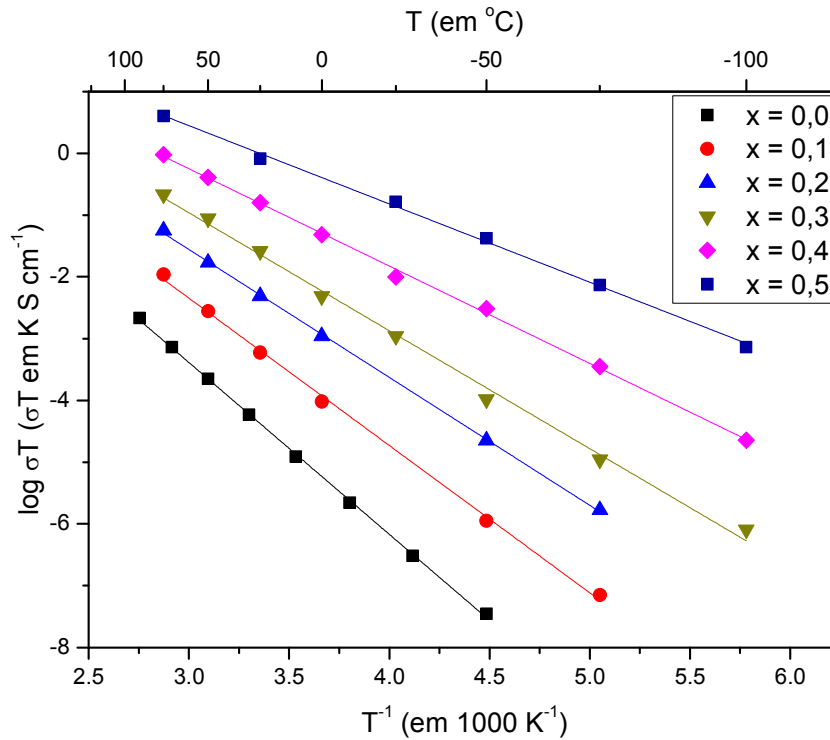


Figura 4.11 Representação em coordenadas de Arrhenius para a condutividade dos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$, com x entre 0 e 0,5. Condutividade obtida pela espectroscopia de impedância dos vidros a diferentes temperaturas.

Os dados obtidos nesses experimentos estão disponíveis na Tabela 4.9, assim como a energia de ativação de condução e o fator pré-exponencial da expressão de Arrhenius (2.3), repetida aqui para maior clareza:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (4.2)$$

também é dependente da composição.

Tabela 4.9 Propriedades elétricas dos vidros da família x AgI (1- x) AgPO₃ obtidos durante este trabalho. O erro matemático fornecido pela regressão linear é menor do que o indicado. No entanto, sabe-se que o erro experimental é maior do que o erro matemático.

x (razão molar) em x AgI (1- x) AgPO ₃	Condutividade a 25 °C (S cm ⁻¹)	Energia de ativação (eV)	Constante A (K S cm ⁻¹)
0	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \pm 0,01$	$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$
0,1	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$0,47 \pm 0,01$	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$
0,2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,01$	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$
0,3	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \pm 0,01$	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$
0,4	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$0,31 \pm 0,01$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$
0,5	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \pm 0,01$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$

Se observarmos o logaritmo da condutividade a T_{amb} , vemos que essa segue uma relação linear com a composição, conforme Figura 4.12. Essa relação já foi observada na literatura para vidros AgPO₃ contendo AgI, AgBr e AgCl [69]:

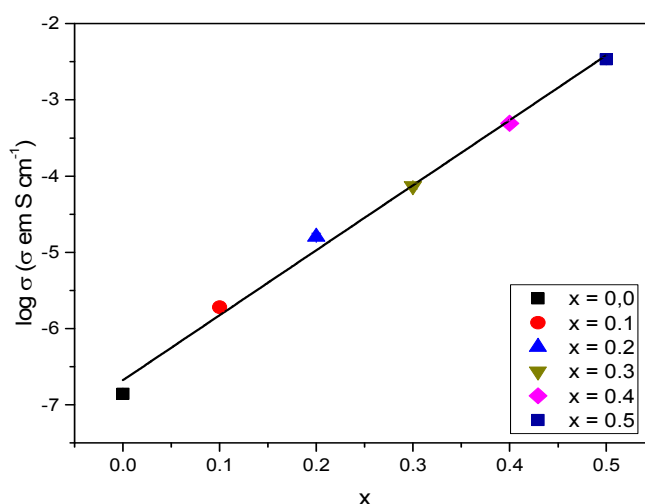


Figura 4.12 $\log \sigma$ a 25 °C em função da composição para os vidros x AgI (1- x) AgPO₃.

A variação isotérmica da condutividade em função da composição é principalmente devido a variações na energia de ativação da condução. Uma menor energia de ativação significa uma menor dependência da condutividade com a temperatura. Na Tabela 4.10, compara-se os valores de energia de ativação para os vidros deste trabalho com energias de ativação encontradas na literatura [67].

Tabela 4.10 Valores de energia de ativação para a condutividade deste trabalho e da literatura [67] para os vidros x AgI (1-x) AgPO₃.

x em x AgI (1-x) AgPO ₃	E _A (eV)	
	Deste trabalho	Literatura [67]
0,0	0,55 ± 0,01	0,51 a 0,57
0,1	0,47 ± 0,01	0,45 a 0,54
0,2	0,41 ± 0,01	0,41 a 0,50
0,3	0,38 ± 0,01	0,34 a 0,43
0,4	0,31 ± 0,01	0,28 a 0,35
0,5	0,25 ± 0,01	0,22 a 0,30

A energia de ativação em função da composição também apresenta um comportamento linear, assim como a condutividade. Esse comportamento linear pode ser visto na Figura 4.13.

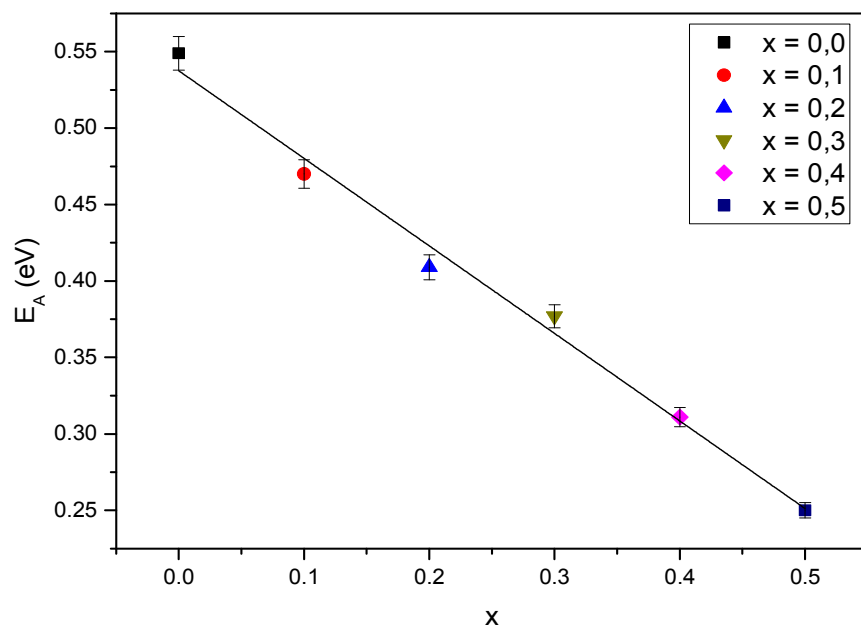


Figura 4.13 Energia de ativação para a condutividade iônica (E_A) em função da composição para os vidros x AgI (1- x) AgPO₃.

Os valores para a constante A se encontram entre 10^4 e 10^5 , para todos os vidros condutores iônicos, independentemente de composição. Os valores do fator pré-exponencial A podem ser considerados constantes e da mesma ordem de magnitude dos valores calculados no Capítulo 4. Valores obtidos pela extrapolação dos dados de condutividade para os vidros x AgI (1- x) AgPO₃ dos trabalhos de Malugani e colaboradores podem ser vistos na Tabela 4.11:

Tabela 4.11 Valores do fator pré-exponencial A deste trabalho e da literatura [69] para os vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃.

x (razão molar) em x AgI $(1-x)$ AgPO ₃	A (K S cm ⁻¹)	
	Deste trabalho	Calculado a partir de dados de Reggiani et al. [69]
0,0	$(9,1 \pm 0,2) 10^4$	$4,2 10^5$
0,1	$(6,4 \pm 0,2) 10^4$	$2,1 10^5$
0,2	$(4,5 \pm 0,2) 10^4$	$1,4 10^5$
0,3	$(5,8 \pm 0,2) 10^4$	$7,7 10^4$
0,4	$(3,0 \pm 0,2) 10^4$	$3,8 10^4$
0,5	$(1,8 \pm 0,2) 10^4$	$4,6 10^4$

Outra propriedade obtida pela espectroscopia de impedância é a constante dielétrica. Como descrito anteriormente, temos:

$$\omega_{max}RC = 1 \quad (4.3)$$

com $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$, em f_{max} é a frequência de relaxação. Dessa relação, temos acesso à capacitância da amostra, e com esta pode-se calcular a constante dielétrica pela relação:

$$\epsilon_r = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad (4.4)$$

Os dados de constante dielétrica, capacitância e fator geométrico (d/A) para os vidros x AgI $(1-x)$ AgPO₃ estão na Tabela 4.12, com $\epsilon_0 = 8,85 10^{-12}$ F m⁻¹.

Os valores foram calculados usando dados obtidos a -30 °C, uma vez que a essa temperatura as medidas de espectroscopia de impedância realizadas nas diferentes amostras formaram um semicírculo completo no diagrama de Nyquist.

Tabela 4.12 Valores de resistência, frequência de relaxação, capacitância, fator geométrico e constante dielétrica para os vidros x AgI (1-x) AgPO₃ a -30 ° C.

x em x AgI (1-x) AgPO ₃	$R (\Omega)$	$f_{max}(Hz)$	$C (F)$	$d/A (m^{-1})$	$\epsilon_r (f_{max})$
0	$2,1 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^2$	$3,84 \cdot 10^{-12}$	36,2	15,7
0,1	$1,6 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^3$	$4,03 \cdot 10^{-12}$	35,4	16,2
0,2	$7,0 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^3$	$3,94 \cdot 10^{-12}$	46,5	20,7
0,3	$8,1 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^4$	$3,91 \cdot 10^{-12}$	48,6	21,5
0,4	$5,2 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^6$	$4,87 \cdot 10^{-12}$	43,3	23,8
0,5	$5,2 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^7$	$4,84 \cdot 10^{-12}$	40,6	22,2

Para vidros com chumbo, o valor da constante dielétrica a 25 °C é de 19,0 [101], comparável com os resultados apresentados. Nos vidros x AgI (1-x) AgPO₃ os íons polarizáveis são Ag⁺ e I⁻, e é esperado um aumento da constante dielétrica com x.

Na Figura 4.14, pode-se ver a variação da constante dielétrica relativa em função da composição dos vidros, apresentada na Tabela 4.12:

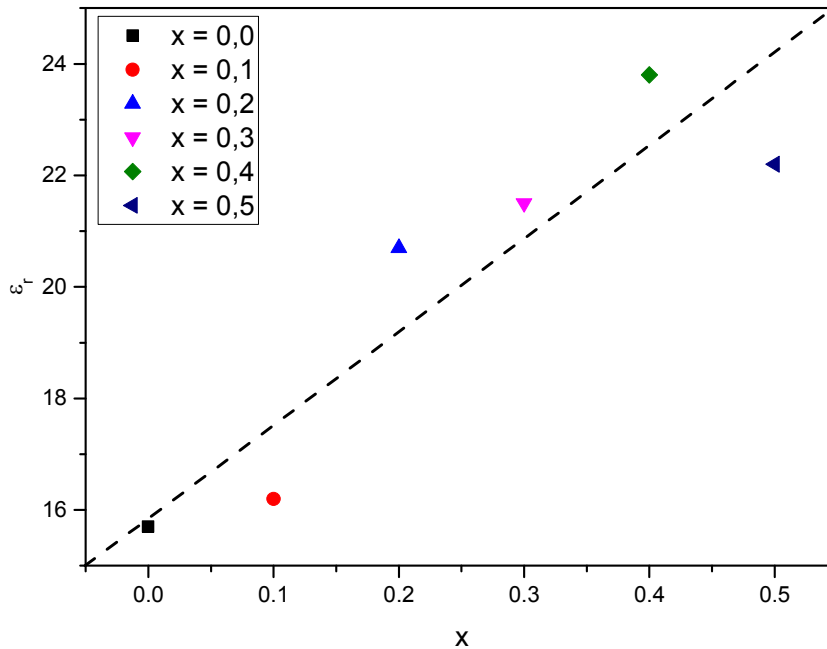


Figura 4.14 Constante dielétrica relativa em função da composição para os vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou 243 K). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Da Figura 4.14 e Tabela 4.12 pode-se observar um aumento da constante dielétrica com o aumento de x . Esse aumento da constante dielétrica, consequência do aumento da polarizabilidade do material, é devido a substituição de PO_3^- da cadeia fosfato por I^- .

4.2 Estudos de interface dos eletrodos através de espectroscopia de impedância

Para a caracterização elétrica apresentada no subcapítulo 4.1.7, foi utilizado eletrodo bloqueante de ouro. Um eletrodo bloqueante não permite a troca

de carga na interface eletrodo-eletrólito. Conforme descrito mais adiante no trabalho, para as medidas termodinâmicas, foram utilizados eletrodos de prata e de iodo. Nestes casos, existe uma transferência de carga do eletrólito condutor iônico para o eletrodo condutor eletrônico. Para os casos de eletrodos de prata e iodo, a transferência de carga ocorre através de uma reação RedOx descrita respectivamente por:



Na Figura 4.15 estão representados quatro diagramas típicos de impedância, de a) a d). O eletrólito usado nos quatro experimentos foram pequenas pastilhas de AgI cristalino com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 4 a 8 mm de altura, e diferentes eletrodos. Essas pastilhas foram obtidas através da prensagem de pó de AgI em um molde metálico com uma pressão de aproximadamente 4 Mpa. Medidas elétricas foram realizadas por espectroscopia de impedância com voltagem fixa em 500 mV e frequência variando entre 1 e 10^6 Hz. Note que a resposta da interface pode ser vista em frequências variando entre 10 kHz e 1 Hz, frequências estas menores do que as frequências que descrevem o semicírculo referente ao volume (bulk) da amostra.

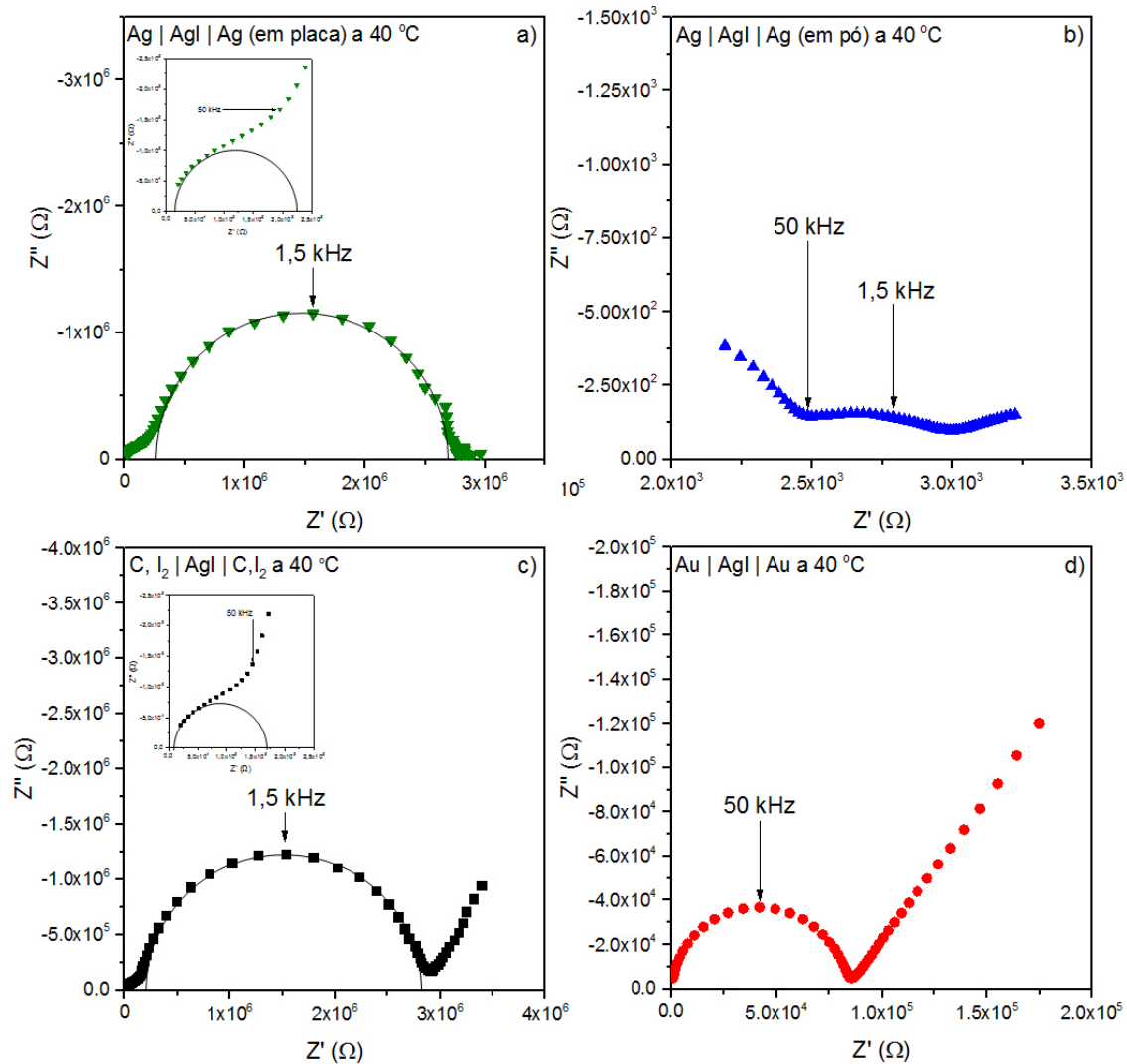


Figura 4.15 Diagramas de Nyquist de uma pastilha de AgI com os diferentes eletrodos utilizados durante os estudos neste trabalho.

Um eletrodo, em uma célula eletroquímica, é usado como o contato entre a parte não-metálica (no caso, o eletrólito sólido) e o resto do circuito. Para a eletroquímica, um eletrodo precisa de dois componentes: um par Red/Ox e um condutor eletrônico. A função do par Red/Ox é fixar o potencial do eletrodo e permitir a troca de carga entre o eletrólito e o condutor eletrônico. Quando não há troca de cargas entre a interface metal/eletrólito, o eletrodo é chamado de bloqueante.

Para as medidas de caracterizações elétricas realizadas neste trabalho, foram utilizados dois eletrodos diferentes: o primeiro feito de prata (Ag) e o segundo composto de grafite e iodo (C, I₂). No primeiro, feito de prata, temos o par Red/Ox como:



Nesse eletrodo de prata, o condutor eletrônico é a própria prata metálica. Para o eletrodo de Iodo, o par Red/Ox é:



Nesse eletrodo de C, I₂, o condutor eletrônico é o grafite.

Quando um eletrodo é associado a um eletrólito, no caso deste trabalho, os vidros x AgI (1-x) AgPO₃ ou AgI cristalino, essa interface é caracterizada por uma impedância em série com a impedância do eletrólito sólido.

No diagrama a), a medida de impedância foi realizada tendo como eletrólitos duas placas de prata. A 40 °C a impedância da pastilha de AgI é um semicírculo, que pode ser visto no aumento do gráfico. A impedância da pastilha é seguida de um grande impedância de interface definida por um semicírculo com uma frequência de 1,5 kHz no topo deste semicírculo.

Na figura b) a pastilha de AgI está entre duas camadas de uma mistura de pó de AgI e pó de prata em uma relação de volume 1:1, também preparada em um molde metálico. Nessa figura, a impedância de interface é consideravelmente menor quando em comparação com os valores obtidos para a figura a), com as mesmas frequências características. Isso ocorre devido a um aumento da interface AgI/Ag, que reduz a resistência de contato do eletrólito com o eletrodo. Esse é o tipo de eletrodo de prata que será utilizado durante as medidas

termodinâmicas.

Na figura c) o eletrodo usado é uma mistura de carbono e I_2 com uma relação de volume 1:1. De maneira similar ao diagrama a), vemos a resposta da pastilha de AgI com uma ampliação do gráfico. A resposta do eletrodo é vista como um semicírculo maior acompanhado de uma reta. Essa resposta está ligada a baixa mobilidade do íon I^- no eletrodo, que aumenta a resistência do mesmo.

Na figura d) tem-se uma pastilha de AgI com recobrimento de ouro, depositado através da técnica de *sputtering*, com uma corrente de 19 mA por 300 segundos. Esses eletrodos de ouro foram usados para as medidas de condutividade iônica de todas as amostras deste trabalho. O diagrama de Nyquist define, em altas frequências, um semicírculo que representa a resistência da pastilha de AgI. Esse semicírculo é acompanhado de uma reta, que representa interface do eletrodo/ouro.

Essa interface do eletrodo pode ser interpretada de diferentes formas. Como apresentado anteriormente, a impedância de Warburg, que corresponde a uma reação de oxirredução controlada por difusão, e que pode ser comprovada por uma dependência das partes reais e imaginárias da impedância (Z' e Z'') com a raiz quadrada da pulsação ($\omega^{1/2}$). Outro possível modelo que descreve a interface de um eletrodo é o modelo de Helmholtz, que prevê que o valor da capacitância da dupla camada de um eletrodo metálico bloqueante é dado por:

$$C_{dl} = \epsilon_0 \epsilon_r A / a_0 \quad (4.9)$$

em que ϵ_0 e ϵ_r são as constantes dielétricas do vácuo e da camada, respectivamente, A é a área da interface e a_0 é o diâmetro do íon móvel. A capacitância experimental da célula eletroquímica em questão, calculada pela equação (4.3) é de $7,9 \cdot 10^{-6}$ F, considerando ϵ_0 como $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, ϵ_r igual a 2, que é uma aproximação razoável considerando que não há contribuição rotacional de dipolo em nível atômico, A é a área do eletrodo e o raio do íon Ag^+

como $12,6 \cdot 10^{-11}$ m [29], [30]. Se a camada formada for uma dupla camada, pode-se calcular a capacitância da mesma através da dependência da parte imaginária da impedância (Z'') com o inverso da pulsação ($1/\omega$). Os testes para os dois casos podem ser vistos na Figura 4.16:

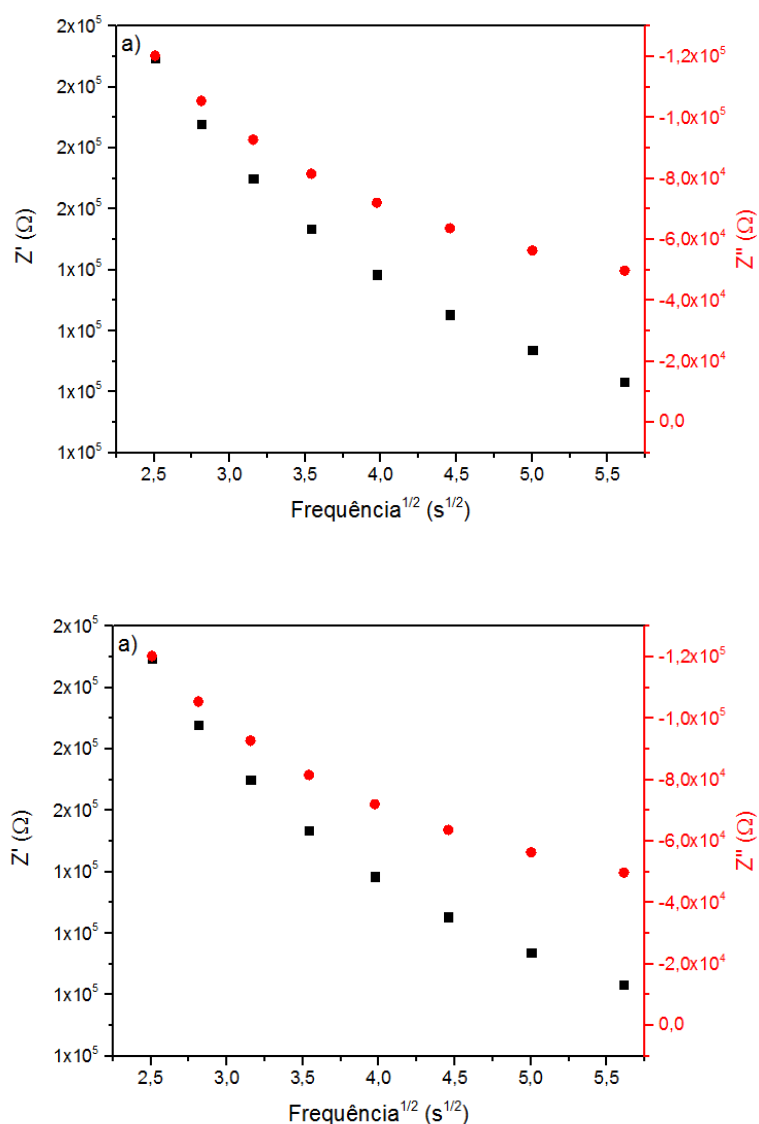


Figura 4.16 Partes reais e imaginárias da impedância interfacial de AgI/Au apresentadas no gráfico d) da Figura 4.15 em função da raiz da frequência (a) e do inverso da frequência (b).

Pode-se verificar que a dependência linear é observada no caso b). Deste, temos que a capacitância é o inverso da inclinação da reta, que nos dá um valor de $1,8 \cdot 10^{-6}$ F para as duas interfaces. Portanto, o valor da capacitância de cada interface é duas vezes esse valor, ou seja $3,6 \cdot 10^{-6}$ F. Esse valor é condizente com o valor teórico calculado anteriormente.

4.3 Condutividade iônica de prata e atividade termodinâmica de agi em vidros x agi (1-x) agpo₃

Este subcapítulo consiste em apresentar uma possível correlação da condutividade iônica com a energia parcial livre (ou atividade termodinâmica) de AgI em vidros da família x AgI (1-x) AgPO₃. No primeiro subtópico (4.3.1) define-se o que seria um portador de carga utilizando-se modelos desenvolvidos para cristais iônicos e soluções eletrolíticas. A segunda parte (4.3.2) propõe um procedimento experimental para relacionar a condutividade iônica com a atividade termodinâmica de AgI nesses vidros. Finalmente, no terceiro subcapítulo (4.3.3) é desenvolvido um modelo termodinâmico aplicado aos vidros x AgI (1-x) AgPO₃ para interpretar a grande variação da atividade termodinâmica de AgI, e conseqüentemente da condutividade iônica, com a composição.

4.3.1 Portadores de carga: mobilidade e concentração em vidros x agi (1-x) agpo₃ – o modelo de pares intersticiais

Na Figura 4.17 vemos representado no mesmo gráfico em escala logarítmica, variações da condutividade iônica à temperatura ambiente (25 °C) e a densidade atômica de cátions Ag⁺, calculada a partir da densidade experimental apresentada na Tabela 4.8, em função de x para os vidros do sistema x AgI (1-x) AgPO₃. Pode-se ver claramente que a densidade atômica dos cátions Ag⁺ se

mantém constante enquanto a condutividade iônica aumenta de 4 a 5 ordens de grandeza.

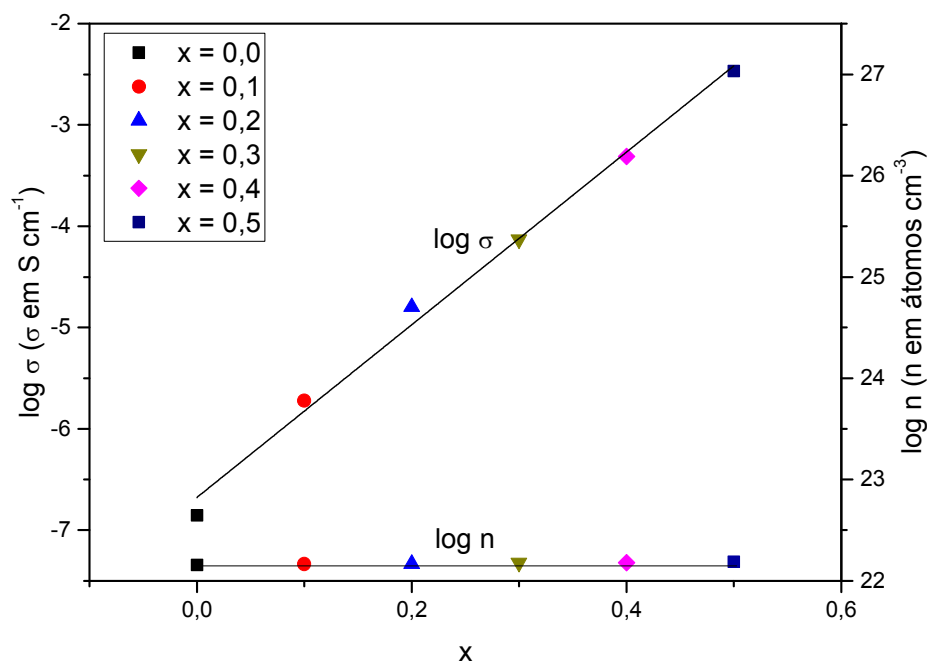


Figura 4.17 Condutividade iônica a 25 °C e da densidade atômica de Ag para vidros de composição $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. As linhas são um guia para os olhos.

Nesses vidros condutores por Ag^+ , a condutividade iônica é expressa pelo produto da densidade de portadores de carga n_+ pela mobilidade dos mesmos, μ_+ , de acordo com a relação:

$$\sigma = en_+\mu_+ \quad (4.10)$$

onde e é a carga elementar positiva.

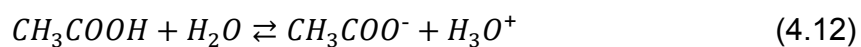
Essa forte dependência da condutividade com a composição, ilustrada na

Figura 4.17, é comum para eletrólitos vítreos e a contribuição relativa da concentração dos portadores de carga e da mobilidade dos mesmos não é conhecida, levando a uma controvérsia entre duas hipóteses limitantes.

- a) todos os cátions se movem com uma baixa mobilidade ou;
- b) uma parte dos cátions se move com uma alta mobilidade.

Para esclarecer a nossa aproximação, o primeiro passo é caracterizar o que pode ser um portador de carga efetivo e como o mesmo é produzido no eletrólito vítreo por comparação com eletrólitos comuns.

Para todos os eletrólitos, sólidos ou líquidos, o número de portadores de carga efetivos é essencialmente diferente do número total de espécies iônicas que é esperado que se movam. Em eletrólitos líquidos, portadores de carga precisam estar dissociados de espécies neutras antes de se moverem. Essa é uma descrição usual para o processo de autoionização da água ou eletrólitos fracos em um solvente, como ácido acético em água, por exemplo, que pode ser ilustrado pelos seguintes processos de dissociação convencionais, representando em ambos a conservação atômica, de massa e de cargas:



Em um eletrólito sólido cristalino, defeitos carregados são descritos como vacâncias ou pares intersticiais. Estes defeitos são necessários para permitir o movimento de íons. Por exemplo, em cerâmicas de zircônia a condução iônica por íon oxigênio acontece por vacâncias de oxigênio e em sais halogenados de prata, a condução por íon prata acontece por pares intersticiais. Esses defeitos em estruturas cristalinas são chamados de defeitos de Frenkel ou Schottky [102], [103].

Nesse caso, a denotação convencional de Kröger-Vink [104] é usada para ilustrar, por exemplo, a formação de um cátion de prata intersticial em cristais de AgCl ou AgBr, que pode ser escrito como:



Essas duas descrições não são excludentes: a dissociação parcial em um eletrólito líquido é similar à formação de um defeito em um cristal iônico. Na equação (4.11) H_3O^+ e OH^- encontram-se em menor concentração, e portanto, são defeitos, assim como Ag_i^\bullet e V'_{Ag} em um cristal.

4.3.2 Modelo microscópico de condutividade iônica em vidros

4.3.2.1 Abaixo da transição vítrea

No caso de vidros, será desenvolvido a seguir o modelo de pares intersticiais, similarmente ao que acontece em sais halogenados de prata. Esse modelo está descrito na Figura 4.18 para um vidro $AgPO_3$. De um ponto de vista microscópico, o transporte iônico de álcalis ocorre por pares de cátions intersticiais, formado por dois cátions álcalis dividindo o mesmo oxigênio não ponteante carregado negativamente. É importante esclarecer que não é o par intersticial que se movimenta, mas apenas um dos íons desse par. No entanto, a concentração de pares catiônicos é equivalente à concentração de íons móveis no vidro.

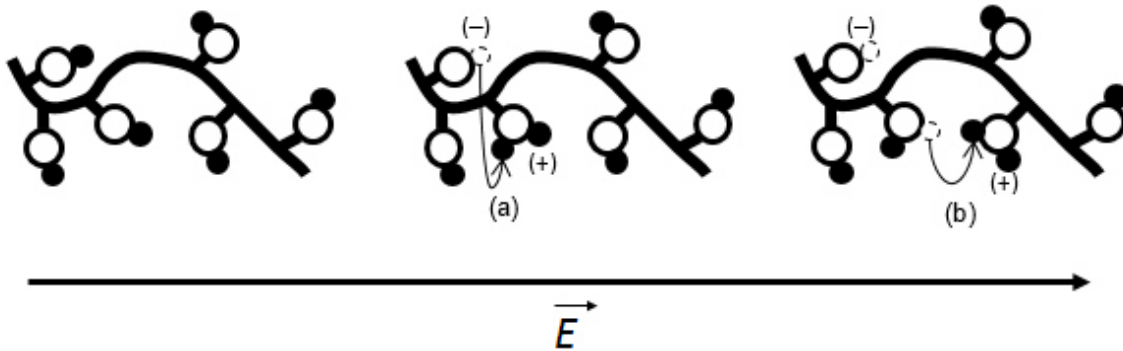
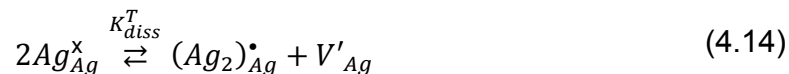


Figura 4.18 Representação esquemática da formação de um par catiônico (a) e a sua migração de um oxigênio não ponteante para outro (b), em um vidro condutor catiônico, abaixo de T_g , sem sais halogenados (por exemplo, AgPO_3). O círculo vazio representa um oxigênio ponteante e o círculo cheio um portador de carga. O círculo tracejado representa um íon que mudou de posição.

A formação de um par catiônico resulta da dissociação de um cátion da sua posição normal, permitindo que esse pule para um sítio catiônico vizinho que já está ocupado (Figura 4.18).

Já que a energia necessária para que um íon escape da sua posição normal é muito maior do que a energia térmica média, $k_B T$, a concentração desses defeitos carregados positivamente (n_+) é muito baixa em comparação com a concentração total de cátions n , no nosso caso cátions Ag^+ .

A concentração de portadores efetivos de carga n_+ pode ser deduzido de um equilíbrio de formação de defeitos similar ao de cristais iônicos.



O processo, ilustrado na Figura 4.18, pode ser descrito também pela auto-ionização do eletrólito vítreo, nesse caso o $AgPO_3$, pela expressão:



onde Ag^+ corresponde ao par intersticial e PO_3^- ao sítio vazio de prata.

Considerando a dissociação parcial descrita, o equilíbrio químico entre cátions Ag^+ em posições regulares e em interstícios fornece o número n_+ de defeitos carregados positivamente por m^3 , conforme a relação:

$$n_+ = n \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2k_B T}\right) \quad (4.16)$$

onde $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$ é a energia livre associada à formação simultânea de um par intersticial e de uma “vacância” catiônica. ΔH_f e ΔS_f são a entalpia e a entropia de formação, respectivamente. O fator 2 resulta do fato que o processo de dissociação cria, simultaneamente, um portador de carga e um espaço catiônico vazio.

Então, esse par intersticial carregado positivamente pode migrar de uma posição intersticial para a próxima quando um campo elétrico é aplicado. Esse movimento de carga é caracterizado por uma mobilidade μ_+ . Usando a relação de Nernst-Einstein, essa mobilidade pode ser descrita como função do coeficiente de

difusão D_σ do portador de carga e então como função da sua frequência de tentativas de salto (ν) e distância de salto (λ):

$$\mu_+ = \frac{eD_\sigma}{k_B T} = \frac{e\lambda^2\nu}{6k_B T} \Omega = \frac{e\lambda^2\nu}{6k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (4.17)$$

onde Ω é a probabilidade de um salto com sucesso. No caso de um mecanismo termicamente ativado, Ω é uma função da energia livre necessária para migração ΔG_m .

Finalmente, propõe-se a seguinte expressão para a condutividade catiônica:

$$\sigma = en_+\mu_+ = n \frac{e^2\lambda^2\nu}{6k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G_f/2 + \Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (4.18)$$

ou, após a separação dos termos entálpicos e entrópicos:

$$\sigma = n \frac{e^2\lambda^2\nu}{6k_B T} \exp\left(\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (4.19)$$

Essa equação pode ser associada à dependência observada experimentalmente do transporte iônico com a temperatura:

$$\sigma \cdot T = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.20)$$

em que, por identificação, a energia de ativação se escreve:

$$E_a = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m \quad (4.21)$$

e o termo pré exponencial pode ser escrito como:

$$A = n \frac{e^2 \lambda^2 \nu}{6k_B} \exp\left(\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_m}{k_B}\right) \quad (4.22)$$

Valores experimentais encontrados para a constante pré-exponencial A são próximos de 10^4 S K cm^{-1} e são da magnitude esperada para o termo $n e^2 \lambda^2 \nu / 6k_B$, para valores de n próximos a 10^{22} atm m^{-3} (Tabela 4.28) e ν igual a 10^{13} Hz. Isso significa que o termo $\exp[(\Delta S_f/2 + \Delta S_m)/k_B]$ é próximo a um e, portanto, $\Delta S_f/2 + \Delta S_m$ é próximo a 0, o que significa que a reorganização atômica local ao redor dos pares intersticiais antes e depois do movimento do par intersticial é baixa, conforme esperado para estruturas rígidas de vidros abaixo da temperatura de transição vítrea.

De acordo com esse modelo, a energia de ativação experimental E_a é a soma de dois termos entálpicos, o primeiro $\Delta H_f/2$ associado à formação do par intersticial, e o segundo ΔH_m associado à migração no campo elétrico.

4.3.2.2 Acima da transição vítrea

Acima de T_g , a condutividade iônica não segue mais um comportamento arrheniano, como mostrado na Figura 4.19:

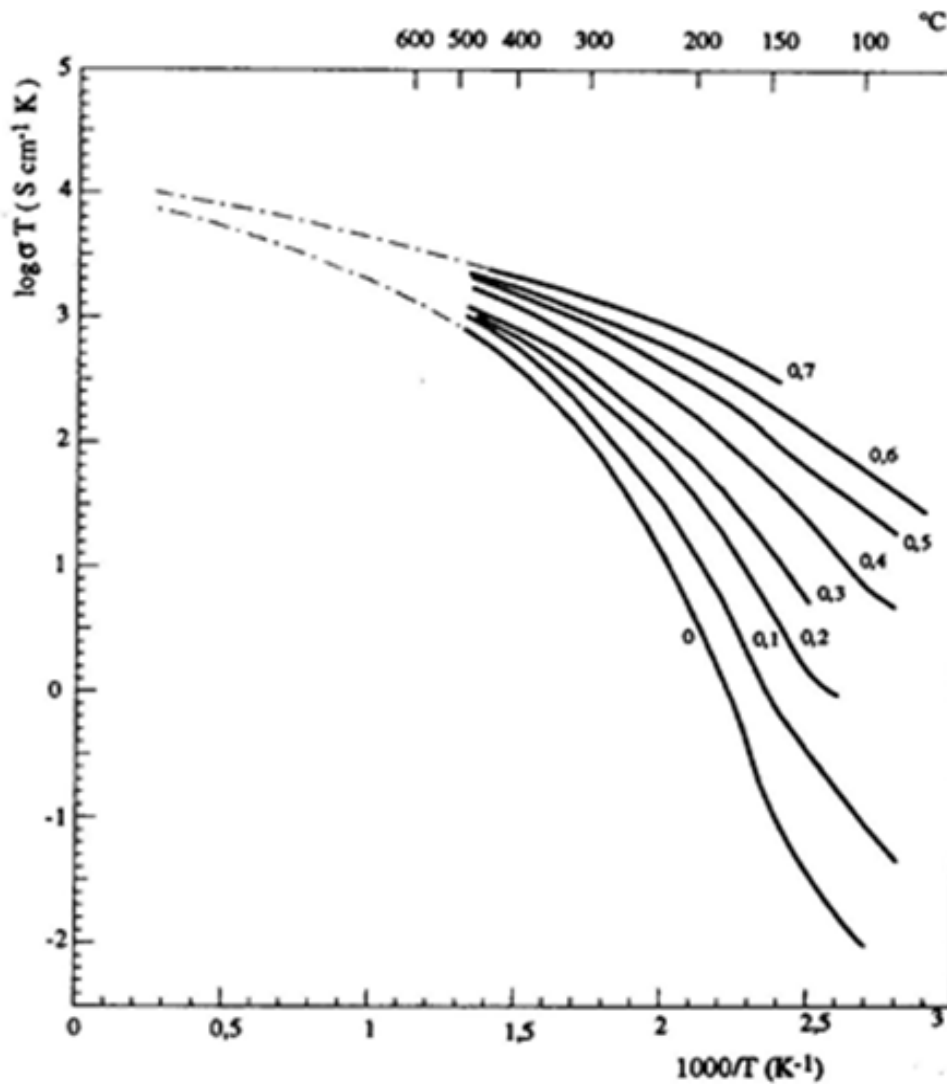


Figura 4.19 Comportamento da condutividade iônica em vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ acima da temperatura de transição vítrea. Dados obtidos por Pathmanathan e colaboradores [105]. Note que, a $1/T = 0$, valores extrapolados acima da transição vítrea convergem para o valor próximo de $10^4 \text{ S cm}^{-1} \text{ K}$.

Essa diferença pode resultar da ocorrência de um mecanismo de migração diferente, em adição ao mecanismo que ocorre também abaixo de T_g , descrito anteriormente. Esse mecanismo está ilustrado na Figura 4.20:

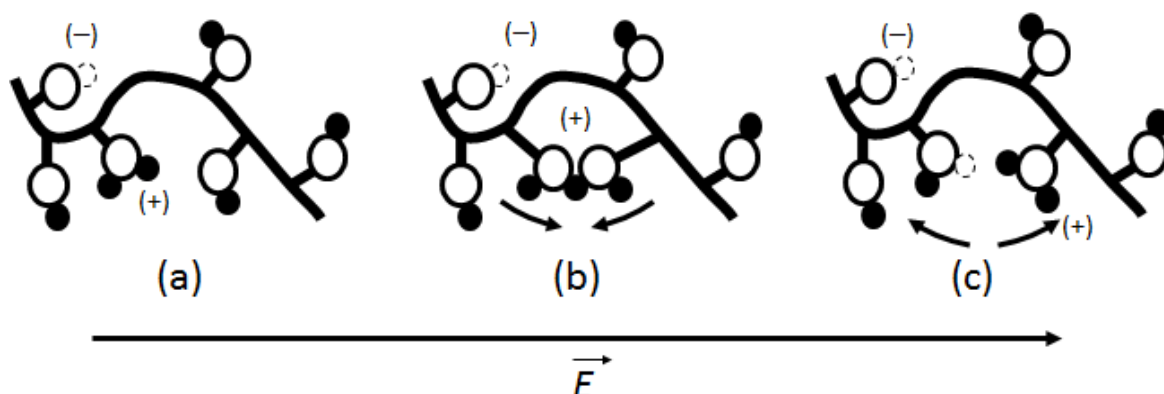


Figura 4.20 Representação esquemática da migração de um par catiônico (a) acima de T_g . O mecanismo de volume livre pode ser visto na figura (b), em que flutuações aleatórias de densidade causam o movimento da carga. O círculo vazio representa um oxigênio ponteante e o círculo cheio um portador de carga. O círculo tracejado representa um íon que mudou de posição.

O modelo de volume livre foi desenvolvido para explicar o movimento molecular cooperativo que controla a viscosidade em líquidos e vidros [106], e assume que uma espécie pode escapar dos seus vizinhos quando flutuações aleatórias de densidade atômica produzem um sítio próximo grande o suficiente para a espécie. Essas flutuações aleatórias podem ser descritas pela troca do chamado volume livre, ou seja, sem custo entálpico, entre os dois sítios vizinhos.

4.3.3 Mobilidade e concentração de portadores de carga de prata

Pela análise da mudança da dependência da condutividade com a temperatura abaixo e acima da temperatura de transição vítrea é possível calcular a entalpia de formação de portadores de carga, ΔH_f , e então, pela subtração na energia de ativação E_a , calculada experimentalmente, ter acesso à entalpia de

migração, ΔH_m ($\Delta H_m = E_a - \Delta H_f/2$). De trabalhos anteriores [45] temos que o valor de ΔH_m se mantém constante em 0,14 eV, independente de x. No entanto, esse não é o caso para entalpia de formação de portadores de carga em vidros x AgI (1-x) AgPO₃, que segue a mesma variação com x que E_a , e varia de $\Delta H_f = 0,86$ eV para x = 0 a $\Delta H_f = 0,23$ eV para x = 0,5.

Para comparação, valores de entalpia de formação de defeitos de Frenkel, próximos aos valores reportados anteriormente, para AgCl e AgBr cristalinos foram reportados por Müller como 1,25 eV e 1,06 eV [107]. Esses valores foram deduzidos da energia de ativação de condutividade nos domínios intrínseco e extrínseco.

Repetindo o valor de ΔH_m na equação:

$$\mu_+ = \frac{e\lambda^2\nu}{6k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (4.23)$$

a mobilidade dos portadores de carga pode ser, então, calculada [16]. Esse procedimento foi usado no sistema x AgI (1-x) AgPO₃ permitindo estimar a mobilidade dos portadores de carga entre 10^{-4} e 10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹ a 25 °C, independente de x, uma vez que todos os termos da equação (4.23) dependem pouco de x, isto é, a distância de salto $\lambda = \sqrt[3]{1/n}$, a frequência de tentativas de salto (10^{13} Hz).

Valores similares para a mobilidade foram encontrados por Clement et al. por medidas de efeito Hall [5]. É importante ressaltar, no entanto, que este tipo de medida, tipicamente usada em semicondutores, apresenta um sinal muito fraco quando aplicado em materiais com condutividade iônica.

Dados de mobilidade deduzidos de medidas de efeito Hall ou calculados pela descontinuidade da dependência da condutividade acima e abaixo da temperatura de transição vítrea estão representadas na Figura 4.21 e aparentam ser independentes da composição do vidro.

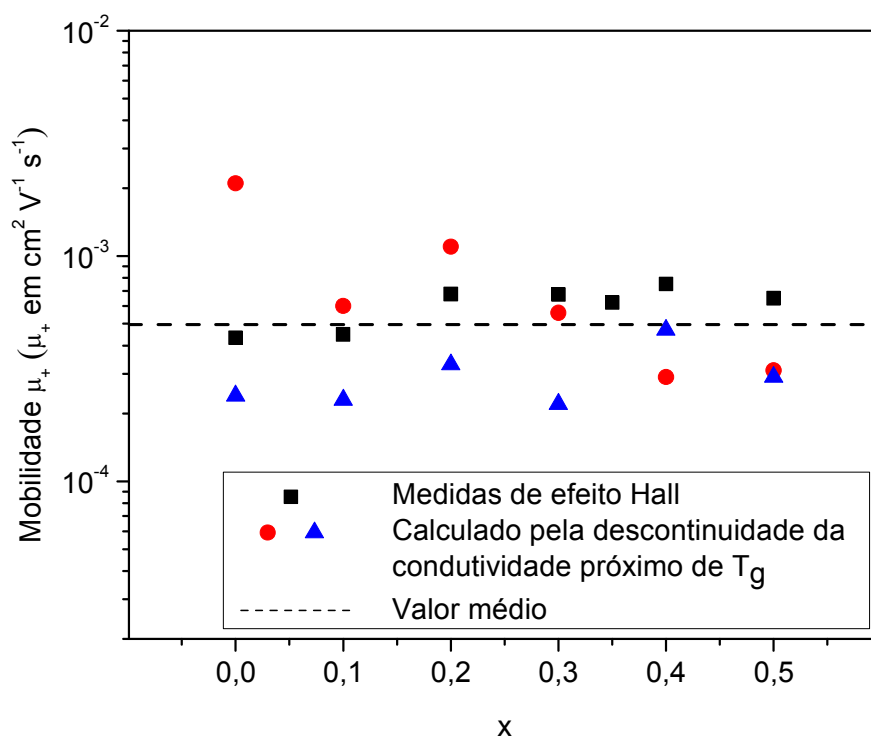


Figura 4.21 Mobilidade para vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ obtida por efeito Hall nos trabalhos de Clément [5] e calculada da descontinuidade da condutividade iônica acima e abaixo da temperatura de transição vítrea [16].

Esse valor médio de mobilidade é próximo ao valor usual de mobilidade iônica em eletrólitos líquidos e eletrólitos sólidos de prata [106]. Desses valores de mobilidade pode-se calcular a concentração de portadores efetivos de carga a

temperatura ambiente:

$$\sigma_+ = en_+\mu_+ \quad (4.24)$$

Essa concentração é muito menor do que a concentração total de cátions de prata presentes no vidro. A relação n_+/n para diferentes valores de x é apresentada na Tabela 4.13:

Tabela 4.13 Valores de condutividade, concentração de cátions Ag^+ por cm^3 e fração de portadores efetivos de carga para os vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$. Número de portadores efetivos de carga calculado com $\mu_+ = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16].

Fração molar de AgI	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
σ (S cm^{-1}) a 25 °C	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
n (átomos cm^{-3}) a 25 °C	$1,4 \cdot 10^{22}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	$1,5 \cdot 10^{22}$
n_+/n	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Novamente, para comparação, a concentração de defeitos de Frenkel em cristais de AgCl , ou seja, a relação n_+/n a temperatura ambiente (25 °C), é da ordem de 10^{-9} cm^{-3} [108], comparável com os valores descritos na Tabela 4.13.

Essa descrição derivada de defeitos pontuais em cristais não permite explicar o aumento da proporção n_+/n com a variação molar de AgI. Nos próximos parágrafos, será apresentada uma aproximação convencional para eletrólitos líquidos baseada no equilíbrio de dissociação.

4.3.4 Portadores de carga e atividade termodinâmica de agi para os vidros x agi (1-x) agpo₃

Neste trabalho, é proposta uma relação, para o sistema x AgI (1-x) AgPO₃, das variações de condutividade iônica de prata no sistema com a atividade termodinâmica de AgI determinada por células eletroquímicas. Será também proposta e descrita uma medida direta da atividade termodinâmica de AgI nesses vidros.

De acordo com resultados apresentados em 4.3.3, a grande variação isotérmica na condutividade é resultante de uma variação similar na concentração de portadores de carga efetivos. Por sua vez, o aumento do número desses portadores de carga está relacionado à dissociação de AgI na matrix vítrea AgPO₃, considerada um solvente. Possíveis equilíbrios de dissociação seriam:



A uma temperatura constante, tais equilíbrios seguem a relação:

$$K_{diss}^T = \frac{a_{Ag^+} a_{I^-}}{a_{AgI}} = \frac{\gamma_+ [Ag^+] \gamma_- [I^-]}{a_{AgI}} \quad (4.27)$$

$$K_{diss}^T = \frac{a_{Ag_2I^+} a_{I^-}}{a_{AgI}^2} = \frac{\gamma_+ [Ag_2I^+] \gamma_- [I^-]}{a_{AgI}^2} \quad (4.28)$$

onde a_{Ag^+} , $a_{Ag_2I^+}$ e a_{I^-} são as atividades termodinâmicas das espécies dissociadas, e a_{AgI} a atividade termodinâmica de AgI dissolvido em uma matriz

vítrea AgPO_3 .

Como as espécies dissociadas estão em baixa concentração, os seus coeficientes de atividade (γ_+ e γ_-) podem ser considerados como constantes e incluídos na constante de dissociação K'^T_{diss} , uma vez que os arredores das espécies dissociadas se mantêm constantes a curtas distâncias.

As atividades termodinâmicas das espécies dissociadas podem então serem substituídas por suas respectivas concentrações:

$$K'^T_{diss} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]}{a_{\text{AgI}}} \quad (4.29)$$

$$K'^T_{diss} = \frac{[\text{Ag}_2\text{I}^+][\text{I}^-]}{a_{\text{AgI}}^2} \quad (4.30)$$

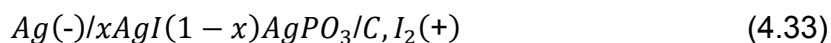
Como $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-]$ para o primeiro equilíbrio e $[\text{Ag}_2\text{I}^+] = [\text{I}^-]$ para o segundo, a concentração em portadores de carga de prata, e conseqüentemente a condutividade iônica, à temperatura constante, é proporcional a a_{AgI} :

$$\sigma \propto n_+ \propto a_{\text{AgI}}^{1/2} \quad (4.31)$$

$$\sigma \propto n_+ \propto a_{\text{AgI}} \quad (4.32)$$

Nos parágrafos seguintes, será desenvolvido e apresentado um método eletroquímico para a medida experimental de a_{AgI} . A seguir as variações de a_{AgI} deste em função de x serão comparadas com as variações da condutividade iônica.

Para tal, fizeram-se um conjunto de células eletroquímicas conforme:

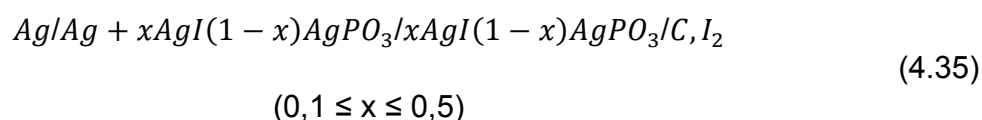


em que x varia de 0,1 a 0,5. Quando $x = 1$ o eletrólito da célula de medida é β -AgI puro.

4.3.4.1 Preparo das células eletroquímicas e caracterização elétrica

As células eletroquímicas usadas nesse experimento foram preparadas a partir de particulado de todas as matérias-primas, prensadas em uma prensa manual em forma de pastilhas com um diâmetro de aproximadamente 12 mm e altura variando entre 10 e 20 mm, dependendo da quantidade de pó utilizado.

Cada camada era pré-prensada, e para melhor contato, entre as camadas de prata e as camadas de AgI ou de x AgI (1-x) AgPO₃, foi adicionada uma camada com uma mistura desses dois pós. Portanto, as células completas podem ser descritas como:



em que a célula eletroquímica (4.34) é associada a FEM_1 e as células eletroquímicas descritas em (4.35) a FEM_2 .

As medidas de força eletromotriz foram realizadas em um forno *Buchi – Glass Oven B585*, permitindo variações de temperatura de 40 a 350 °C, sendo que as variações de temperatura foram registradas com um multímetro da marca *Fluke 180 Series* com uma ponta de platina. Para as medidas de força eletromotriz, utilizou-se um multímetro da marca *Agilent*, modelo 34461-A, com uma impedância de entrada de 10 GΩ.

As células foram feitas a partir de prensagens sucessivas: primeiro, foi prensada prata em pó (Synth, 99%), seguida da prensagem de uma mistura 1:1 em volume de prata em pó e AgI (Alfa Aesar, 99,9%) no caso da primeira célula ou uma mistura 1:1 em volume de prata em pó com o vidro x AgI (1-x) AgPO₃, com x variando de 0,1 a 0,5 (5 células no total) , seguida de uma camada de pó prensado do vidro x AgI (1-x) AgPO₃. Em contato com essa camada, uma mistura de proporção 1:1 em volume de Carbono (grafite em pó puro, Synth, 98%) e Iodo (Synth, 99,5%). A adição de grafite é importante para uma condutividade de 1 elétrons eficiente nessa camada 2 da célula eletroquímica. Um esquema de medida das células pode ser vista na Figura 4.22:

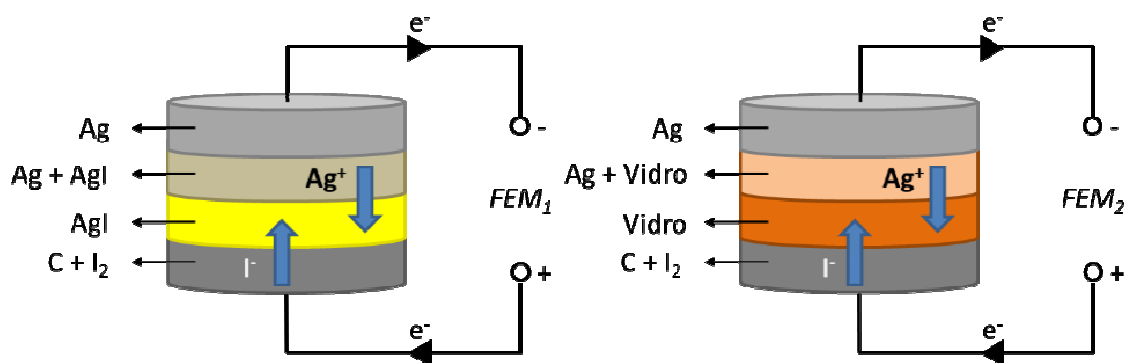


Figura 4.22 Esquema de células eletroquímicas para determinação da força eletromotriz das células padrão (FEM₁) e das células contendo o vidro (FEM₂).

Para limitar a perda de I₂ por sublimação com a variação de temperatura, as células foram envolvidas com uma fita de teflon. Para verificar a estabilidade

das células eletroquímicas com o tempo, fez-se uma medida à temperatura ambiente para verificar as variações de força eletromotriz. Os estudos foram realizados em uma célula Ag (-) / Ag + AgI / AgI / C,I₂ (+), por um tempo de aproximadamente 90 horas.

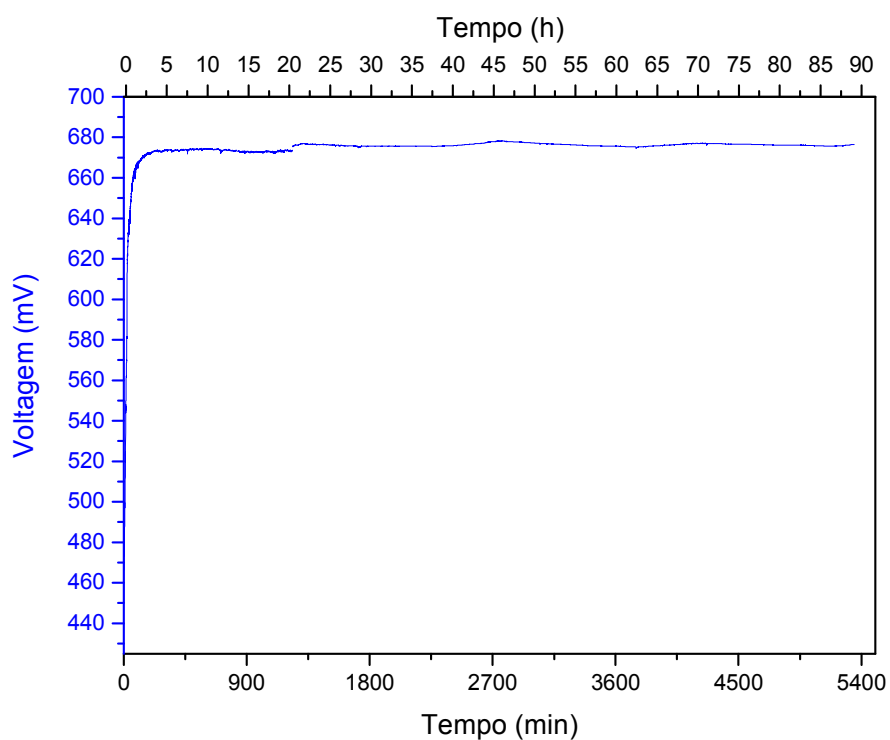


Figure 4.23 Variação da força eletromotriz com o tempo à temperatura constante de 25 °C, para a célula Ag (-) / Ag + AgI / AgI / C,I₂(+).

Para essa célula eletroquímica e as outras que utilizam eletrólitos vítreos, foram necessários tempos de equilíbrio de 2 a 3 horas para se obter um valor estável de força eletromotriz. Um exemplo de resultado pode ser visto na Figura 4.24:

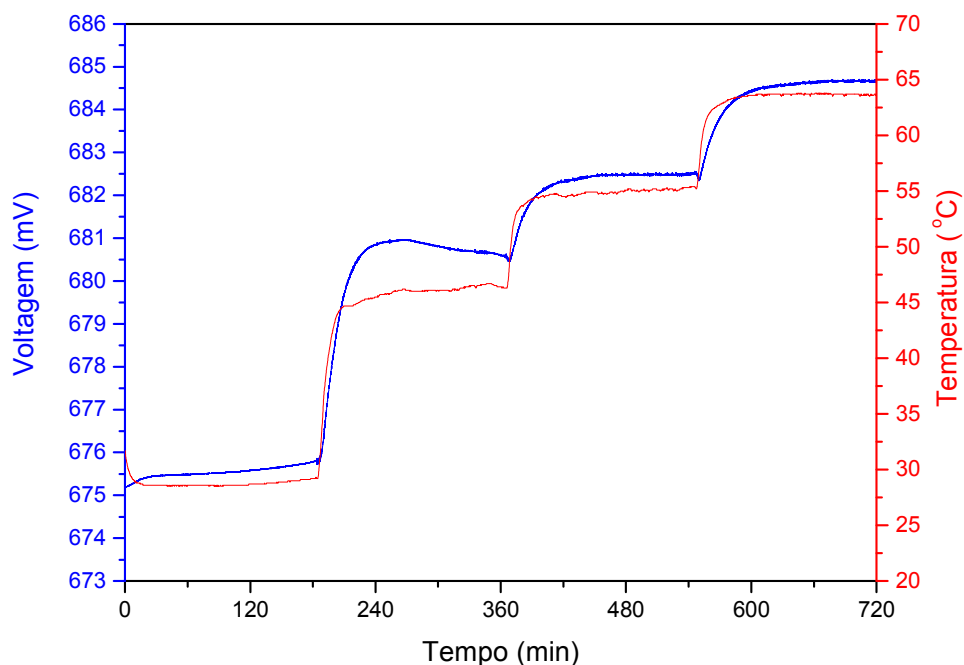


Figura 4.24 Força eletromotriz em função do tempo, para diferentes temperaturas para a célula de Ag (-) / β -AgI / C, I₂ (+). Cada patamar de temperatura durou, aproximadamente, 3 horas.

A força eletromotriz, após atingido o equilíbrio em diferentes temperaturas, encontra-se na Figura 4.25, para todas as células investigadas. No apêndice A encontram-se os resultados de FEM em função do tempo e temperatura, para as diferentes células eletroquímicas montadas durante o trabalho, utilizando como eletrólitos os vidros AgPO₃ com diferentes concentrações de AgI.

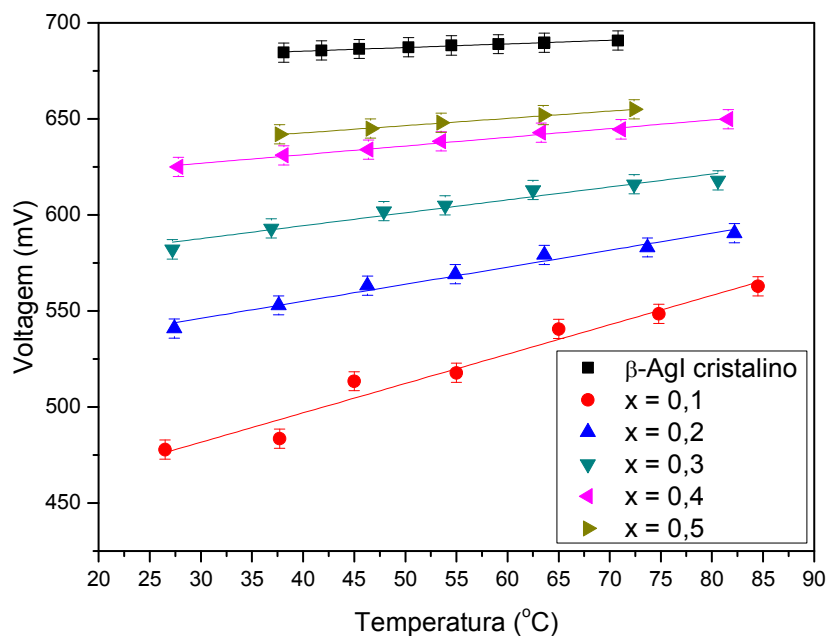


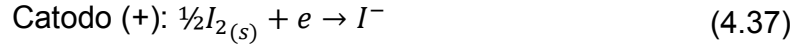
Figura 4.25 Força eletromotriz para as células eletroquímicas descritas neste parágrafo, tendo como eletrólitos β -AgI cristalino e vidros da família x AgI $(1-x)$ AgPO₃, com x entre 0,1 e 0,5.

4.3.4.2 Interpretação dos resultados de força eletromotriz

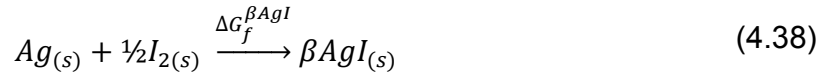
a) Célula eletroquímica Ag (-) / AgI / C, I₂ (+)

Uma célula similar a esta foi estudada por Bradley e Greene [109]. Os resultados obtidos neste trabalho apresentam resultados semelhantes aos de Bradley e Greene, na mesma faixa de temperatura. As reações de catodo e anodo são:





A reação global envolvida nessa reação é:



e a FEM_1 (descrita em 4.34) está relacionada à energia livre de formação de β -AgI a partir de prata e iodo sólidos ($\Delta G_f^{\beta AgI}$). $\Delta G_f^{\beta AgI}$ pode, por sua vez, ser calculada a partir das energias livres de β -AgI ($G_{\beta AgI}$), prata ($G_{Ag(s)}$) e iodo ($G_{I_2(s)}$) sólidos em um certo estado de referência, sendo que:

$$\Delta G_f^{\beta AgI} = G_{\beta AgI} - G_{Ag(s)} - \frac{1}{2}G_{I_2(s)} \quad (4.39)$$

Assim, no presente caso:

$$FEM_1 = -\frac{\Delta G_f^{\beta AgI}}{F} \quad (4.40)$$

Como para todas as reações químicas $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a equação (4.40) pode ser escrita como:

$$FEM_1 = -\frac{(\Delta H_f^{\beta AgI} - T\Delta S_f^{\beta AgI})}{F} \quad (4.41)$$

Em uma faixa de temperatura limitada os termos entálpicos e entrópicos não variam significativamente e portanto:

$$\left(\frac{dFEM_1}{dT}\right)_P = \frac{\Delta S_f^{\beta AgI}}{F} \quad (4.42)$$

Em um gráfico de FEM_1 em função da temperatura, o intercepto de FEM_1 com o eixo y dá acesso a $\Delta H_f^{\beta AgI}$ a $T = 0$, e a inclinação da reta fornece $\Delta S_f^{\beta AgI}$.

Com os dados de FEM_1 obtidos neste trabalho (Figura 4.25), calculou-se a

entalpia e a entropia de formação de β -Agl e então esses valores foram comparados com dados encontrados na literatura (Bradley & Greene [109] e Kubaschewski et al. [110]). Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.14 em que os valores termodinâmicos são referentes aos sólidos puros, assim como na Expressão (4.39).

Tabela 4.14 Valores termodinâmicos obtidos na literatura e neste trabalho para entropia e entalpia de formação de AgI.

	Kubaschewski et al. [110]	Bradley & Greene [109]	Este trabalho
Entropia (J K mol^{-1})	13	14,5	19,9
Entalpia (kJ mol^{-1})	-61,7	-66,5	-60,1

Os valores obtidos no tabela de Kubaschewski são referentes à temperatura ambiente (298 K). Os valores obtidos no trabalho de Bradley & Greene e neste trabalho correspondem a medidas de FEM na faixa de temperatura entre 40 e 100 °C.

b) Célula eletroquímica Ag (-) / x AgI (1-x) AgPO₃ / C, I₂ (+)

Como pode ser visto na Figura 4.25, os valores de FEM_2 em função da temperatura para as células eletroquímicas Ag / x AgI (1-x) AgPO₃ / C, I₂ estão abaixo do valor medido para FEM_1 da célula feita com β -Agl. Portanto, as células contendo vidro não podem ser representadas simplesmente pelo decréscimo da atividade termodinâmica de AgI quando dissolvido na matriz vítrea, conforme explicado a seguir:

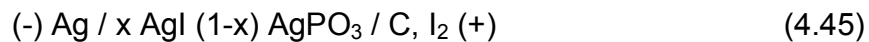
Em uma primeira análise, a FEM_2 medida seria expressa por:

$$FEM_2 = - \frac{\Delta G_{\beta AgI} + RT \ln a_{AgI}}{F} \quad (4.43)$$

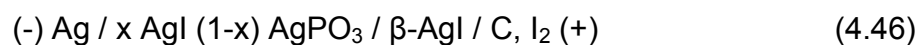
em que a_{AgI} é a atividade termodinâmica de AgI dissolvido no vidro e refere-se ao cristal de β -AgI. Na Expressão (4.43), $\Delta G_{\beta AgI}$ é negativo pois a formação de β -AgI é espontânea. O termo $RT \ln a_{AgI}$ também é negativo, pois a_{AgI} é menor do que um. Assim, devido ao sinal negativo antes da fração, a soma dos dois termos negativos deveria resultar em uma FEM_2 positiva maior do que a FEM_1 encontrada para β -AgI puro. A temperatura constante, esta FEM_2 deveria diminuir com o aumento de x (a_{AgI} aumenta com x), enquanto os resultados experimentais mostram o contrário. Portanto, as variações observadas na FEM_2 não correspondem simplesmente à reação global:



Uma interpretação alternativa pode ser a formação de uma camada de β -AgI na interface x AgI (1-x) $AgPO_3$ / C, I_2 , quando a célula está funcionando. O β -AgI formado na interface não se difunde no vidro devido ao número de transporte de I^- ser próximo a 0. Inicialmente, a célula seria:



Com o andamento da reação, a camada de β -AgI se forma na interface entre o eletrodo de C, I_2 e o vidro x AgI (1-x) $AgPO_3$, e a célula eletroquímica correspondente seria:



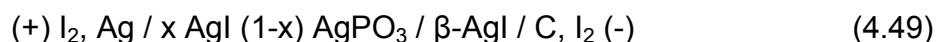
A prata agiria como uma fonte de elétrons para a reação de redução do gás I_2 presente no forno:



Formando uma célula de concentração de polaridade oposta à célula descrita na Expressão (4.45):



A associação de duas células com polaridades opostas resulta em:



com o pólo positivo no eletrodo de prata. Portanto, a FEM medida corresponderia a:

$$FEM_2 = \frac{\Delta G_{\beta AgI} - RT \ln a_{AgI}}{F} \quad (4.50)$$

De acordo com a equação (4.50), a FEM_2 medida, a uma temperatura constante, aumenta com o aumento de x até um valor limite equivalente ao valor observado para a formação de AgI em cristais de β -AgI, ou seja FEM_2 aumenta com x até o valor máximo de FEM_1 . Esse valor de FEM_1 está um pouco acima do que os valores encontrados para $x = 0,5$ que corresponde ao limite de solubilidade de AgI no sistema $x AgI (1-x) AgPO_3$, como observado pelos resultados de difração de raios X apresentados na Figura 4.9. Em outras palavras, a atividade de AgI nos vidros $x AgI (1-x) AgPO_3$ aumenta até 1, ou seja, $\ln a_{AgI} = 0$.

Finalmente, a partir da equação (4.50), para uma dada composição química do vidro, pode-se expressar $\log a_{AgI}$ referente a β -AgI puro em função da diferença entre as FEM medidas com β -AgI puro (FEM_1) e as FEM das células eletroquímicas medidas para as pilhas contendo o vidro como eletrólito (FEM_2):

$$\log a_{AgI} = F \left(\frac{FEM_2 - FEM_1}{2,3 RT} \right) \quad (4.51)$$

Na Tabela 4.15 são reportados os valores calculados de $\log a_{AgI}$ a partir dos valores de FEM_1 e FEM_2 extrapolados a 25 °C. Na mesma tabela são apresentados, para comparação, os valores de $\log a_{AgI}$ calculados por Reggiani [69] na mesma temperatura a partir de medidas calorimétricas. É importante notar que os valores de FEM a 25 °C foram obtidos por extrapolação, a partir dos dados deste trabalho medidos no intervalo de temperatura entre 45 e 85 °C.

Tabela 4.15 Valores para $\log a_{AgI}$ nos vidros x AgI (1-x) AgPO₃ obtidos por técnicas calorimétricas (Reggianni [69]) e através de medidas de força eletromotriz, realizadas neste trabalho.

x em x AgI (1-x) AgPO ₃	log a_{AgI}	
	Reggianni [69]	Este trabalho
0,1	-3.9	-3.5
0,2	-3.7	-2.4
0,3	-2.6	-1.6
0,4	-0.2	-1.0
0,5	0.5	-0.2

4.3.4.3 Relação experimental da condutividade iônica com a atividade termodinâmica

Com os resultados de condutividade apresentados no subcapítulo anterior e os dados de atividade termodinâmica a 25 °C calculados anteriormente, podemos desenhar um gráfico de $\log \sigma_{25^\circ\text{C}}$ em função de $\log a_{\text{AgI}}$ (a 25°C), conforme Figura 4.26.

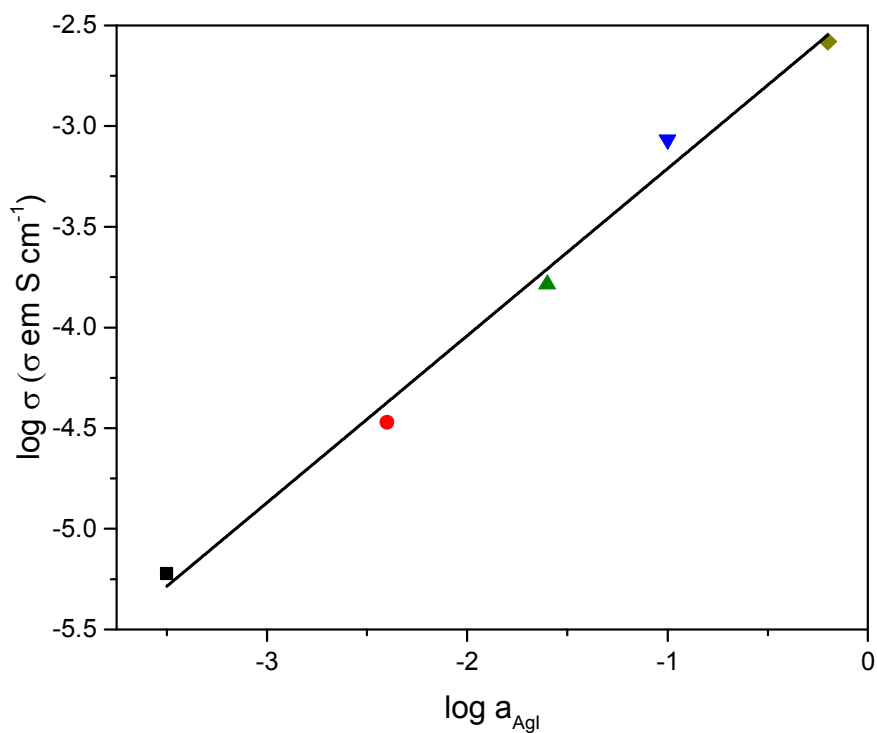


Figura 4.26 Dependência de $\log \sigma$ com $\log a_{\text{AgI}}$ nos vidros $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ a 25 °C. A inclinação da reta é igual a 0,9.

Diferentemente do trabalho de Reggiani [69], em que a dependência entre $\log \sigma$ e $\log a_{\text{AgI}}$ foi descrita através de uma reta com inclinação igual a 0,6, temos, na Figura 4.26, uma inclinação próxima a 1. Grande [70], usando relações do

diagrama de fases, encontrou resultados similares ao deste trabalho para outros materiais condutores por íon Ag^+ . O valor de 1 para a inclinação da reta que ilustra a dependência logarítmica da condutividade iônica com a atividade termodinâmica de AgI indica que:

$$\log \sigma \propto \log a_{\text{AgI}} + \text{constante} \quad (4.52)$$

Durante este estudo, a condutividade iônica dos vidros foi determinada no intervalo de temperatura entre -100 e 100 °C. A força eletromotriz e conseqüentemente a atividade termodinâmica de AgI, foi determinada entre 45 e 85 °C e extrapolada para 25 °C. Esses dois conjuntos de medidas se sobrepõem entre 25 e 85 °C. Para continuar nossa verificação, calculamos valores de $\log \sigma$ e de $\log a_{\text{AgI}}$ em quatro outras temperaturas diferentes. Os resultados estão representados em um único gráfico, na Figura 4.27:

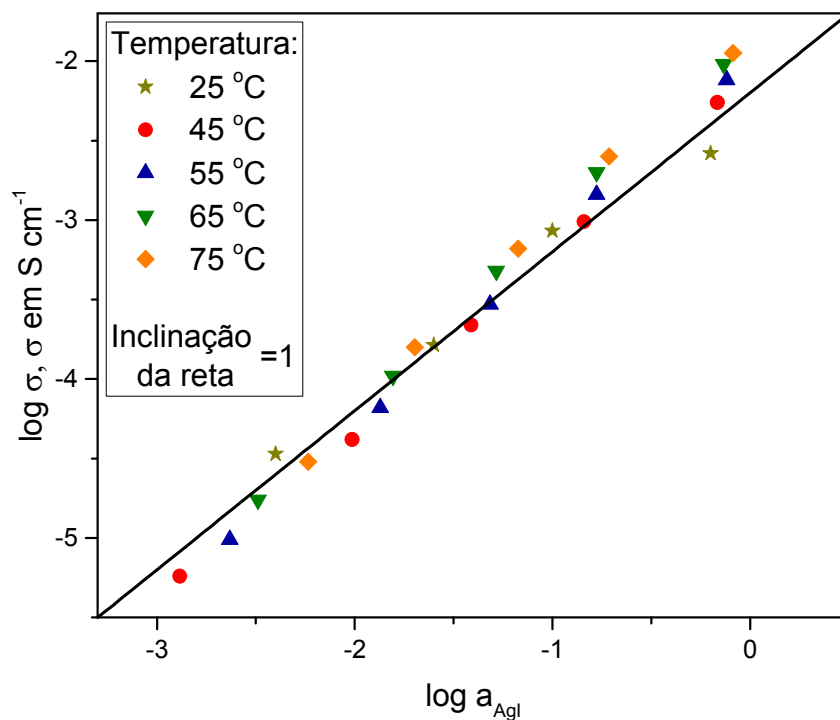
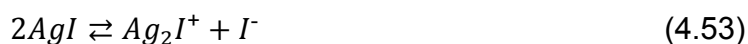


Figura 4.27 Dependência de $\log \sigma$ com $\log a_{\text{AgI}}$ para diferentes temperaturas, resultados deste trabalho. A reta com inclinação igual a 1 é um guia para os olhos.

Relembrando os dois equilíbrios de dissociação possíveis descritos nas expressões (4.25) e (4.26), e as dependências de $\log \sigma$ com $\log a_{\text{AgI}}$ possíveis para cada um dos equilíbrios, descritas em (4.31) e (4.32), podemos deduzir que o equilíbrio de dissociação é:



pois prevê uma proporcionalidade de $\log \sigma$ com $\log a_{\text{AgI}}$ com coeficiente angular igual a 1, enquanto a Expressão (4.31) prevê essa proporcionalidade com

coeficiente angular igual a 0,5.

Esse equilíbrio é semelhante ao equilíbrio de dissociação da água ($2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$), descrito anteriormente neste capítulo. Assim, a formação e migração do portador de carga descrito pelo equilíbrio em (4.53) pode ser melhor representado com a Figura 4.28:

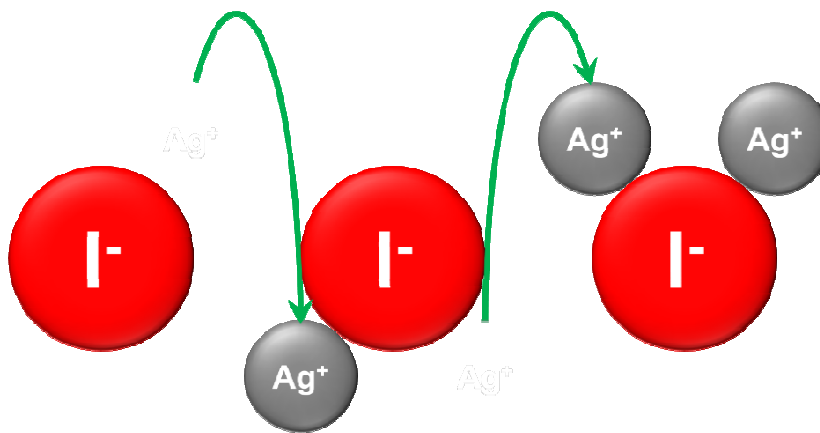


Figura 4.28 Formação e migração do par catiônico descrito pelo equilíbrio de dissociação $2 \text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{I}^+ + \text{I}^-$.

De acordo com a Figura 4.28, pode-se ver que a formação e migração de um par intersticial é favorecida quando o cátion de prata pode ser transferido de um ânion de iodo para o outro simplesmente por rotação dos grupos iônicos. Essa possibilidade se torna possível quando a distância entre dois iodos é menor do que $2r_{\text{I}^-} + 2r_{\text{Ag}^+} \approx 6,7\text{Å}$, considerando os raios iônicos de Pauling para os íons de prata e iodo, respectivamente, 1,29 e 2,06 Å. Na Tabela 4.16 tem-se a distância entre os íons de iodo, calculados a partir das medidas de densidade, e assumindo um vidro com uma distribuição homogênea de ânions de iodo.

Tabela 4.16 Valores para distância média entre os átomos de Iodo nos vidros x AgI (1-x) AgPO₃, admitindo um vidro homogêneo. Para os cálculos, utilizou-se os dados de densidade obtidos neste trabalho.

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Distância média entre átomos de Iodo (Å)	8,81	6,98	6,04	5,48	5,06

Esse resultado indica que, em altas concentrações de AgI, o vidro-base não interfere na condutividade iônica. Resultados para outros vidros contendo AgI, apresentados na Figura 2.8, apresentam o valor mais elevado de condutividade tendo ao mesmo ponto, independente do vidro base, corroborando essa hipótese.

4.3.4.4 O modelo de solução regular para os vidros x agi (1-x) agpo₃

Nos parágrafos anteriores, a atividade termodinâmica de AgI (a_{AgI}) foi calculada a partir de resultados de medidas de força eletromotriz (FEM) e constatou-se que a condutividade de íons Ag^+ é proporcional a esta atividade termodinâmica. O próximo passo é interpretar a variação dessa atividade termodinâmica com a composição do vidro. Nos parágrafos a seguir, para comodidade, tem-se a energia parcial livre de AgI (\bar{G}_{AgI}) igual a $RT \ln a_{AgI}$.

Para obter uma relação entre \bar{G}_{AgI} e a composição do vidro, assume-se que a dissolução de AgI na matriz vítrea AgPO₃ é uma solução regular, ou seja, existe uma variação de entalpia com a dissolução. Esse tipo de modelo é válido para soluções salinas de dois sais com o mesmo cátion e ânions diferentes e é usada para explicar o aumento da condutividade iônica por dissolução de sais halogenados em vidros inorgânicos.

A mistura de dois componentes resulta em uma energia livre (ΔG_{mix}), que pode ser expressa em função de x , por:

$$\Delta G_{mix} = -\alpha x(1-x) + k_B T [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4.54)$$

Nessa expressão, o primeiro termo corresponde à entalpia de mistura ($\Delta H_{mix} = -\alpha x(1-x)$), em que α é um parâmetro de interação representando o rearranjo da ligação iônica resultante da dissolução de AgI em AgPO_3 . O segundo termo é a entropia configuracional ideal de mistura, $-T\Delta S_{mix}$. Através da relação de Gibbs-Duhem, essa expressão leva à energia parcial livre de AgI com x :

$$\bar{G}_{AgI} = \Delta G_{mix} + (1+x) \frac{\delta \Delta G_{mix}}{\delta x} = k_B T \ln(x) - \alpha(1-x)^2 = RT \ln a_{AgI} \quad (4.55)$$

Logo, de acordo com as equações (4.32) e (4.55), temos:

$$\log \sigma \propto \frac{\bar{G}_{AgI}}{2,3k_B T} = \log a_{AgI} = \log x - \frac{\alpha(1-x)^2}{2,3k_B T} \quad (4.56)$$

Portanto, através de dados isotérmicos de condutividade em função de x pode-se ter acesso ao parâmetro de interação α . Pode-se ver essa determinação através dos dados da Figura 4.29:

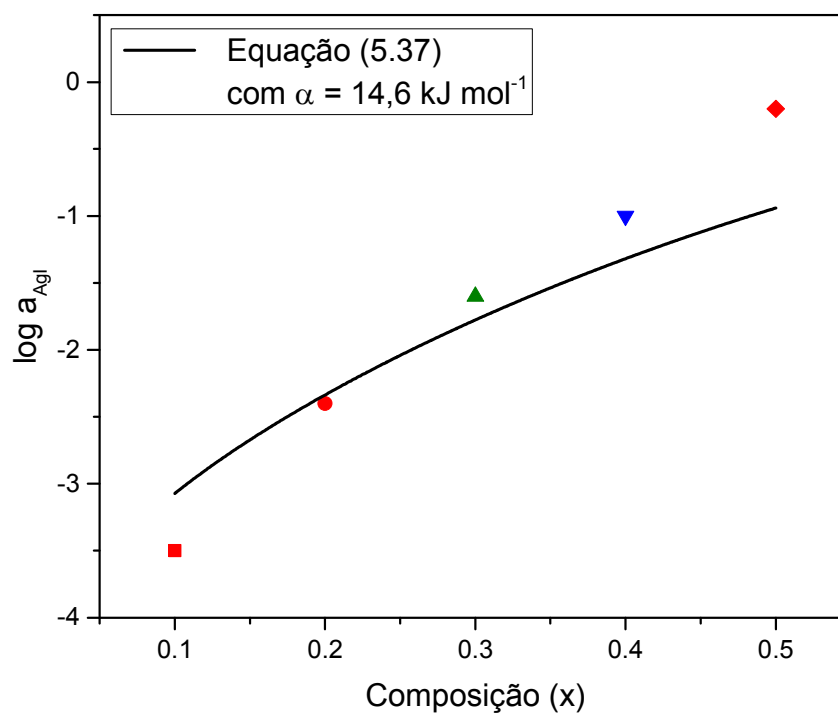


Figura 4.29 Condutividade iônica de x AgI $(1-x)$ AgPO₃ em função de x , a 25 °C. A linha representa o melhor ajuste para a equação (4.56), com $\alpha = 14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.3.5 Conclusões parciais

Neste subcapítulo 4.3 valida-se o uso do modelo de eletrólito fraco para o transporte iônico em vidros.

- A hipótese básica deste trabalho assume que a dependência do transporte iônico com a composição depende mais do número de portadores de carga efetivos do que da mobilidade dos mesmos. Essa

hipótese foi justificada anteriormente em outros trabalhos através de medidas de efeito Hall e pela descontinuidade da condutividade iônica acima e abaixo da temperatura de transição vítrea.

- A concentração dos portadores de carga representados por pares intersticiais, depende do equilíbrio de dissociação do sal de prata na matriz vítrea. Essa dissociação pode ser comparada à dissociação de equilíbrio de um eletrólito fraco em uma solução aquosa.

Usando esse equilíbrio de dissociação, o número de portadores de carga é facilmente relacionado à atividade termodinâmica das espécies dissociadas. Neste trabalho, a condutividade iônica mostrou-se proporcional à atividade termodinâmica de iodeto de prata.

- A grande variação da atividade termodinâmica com a composição é justificada com a aplicação do modelo clássico de solução regular, geralmente usada em soluções de sais fundidos [111] e em ligas metálicas.

4.4 Cinética de variação da condutividade iônica devido à mudança da temperatura fictícia

Como representado na Figura 2.2, a energia livre de um vidro (entalpia e entropia) depende da sua temperatura fictícia. Quanto maior essa temperatura fictícia, maior a energia livre do vidro. De um ponto de vista microscópico, essa energia livre é armazenada na distorção das ligações químicas.

A mudança estrutural em direção a um novo estado de equilíbrio é chamado de relaxação estrutural. Essa mudança pode ser causada por tratamentos térmicos, por exemplo. Durante esse processo de relaxação estrutural, todas as distâncias interatômicas mudam, levando a uma mudança nas propriedades físicas do vidro. É o caso de propriedades físicas como densidade e

índice de refração, propriedades mais comumente estudadas para se determinar a relaxação estrutural.

No entanto, a energia livre dos componentes do vidro também varia durante o processo. Conforme discutido no Tópico 4.3, variações de energia livre do do vidro levam a variações de condutividade iônica. Nesse sentido, medidas *in situ* de condutividade foram realizadas para se determinar a relaxação estrutural, que então serão correlacionadas a mudanças de energia livre no sistema.

Para acompanhar a variação em energia livre de um vidro $AgPO_3$, sua condutividade iônica foi medida *in situ*, durante o processo de relaxação estrutural. De acordo com a teoria do eletrólito fraco [14], [15], a formação de um portador efetivo de carga resulta de uma auto-ionização do $AgPO_3$ vítreo, de acordo com o equilíbrio de dissociação:



ao qual está associado um equilíbrio de dissociação:

$$K_{diss}^T = \frac{[Ag^+][PO_3^-]}{a_{AgPO_3}} \quad (4.58)$$

$$K_{diss}^T = \frac{[Ag^+]^2}{a_{AgPO_3}} \quad (4.59)$$

em que a_{AgPO_3} é a atividade termodinâmica de metafosfato de prata correspondente a um estado de referência arbitrário. $[Ag^+]$ representa a concentração de portadores efetivos de carga.

Por definição, a energia livre de AgPO_3 ($G_{(\text{AgPO}_3)}$) é:

$$G_{(\text{AgPO}_3)} = G^0_{(\text{AgPO}_3)} + RT \ln a_{\text{AgPO}_3} \quad (4.60)$$

Combinando as equações (4.59) e (4.60):

$$[\text{Ag}^+] \approx \exp\left(\frac{G_{(\text{AgPO}_3)}}{2 RT}\right) \quad (4.61)$$

De acordo com a expressão (4.61), a uma temperatura constante, a concentração de portadores de carga $[\text{Ag}^+]$ é uma função exponencial da energia livre de AgPO_3 . Uma diminuição em $G_{(\text{AgPO}_3)}$ causada por uma diminuição na temperatura fictícia leva a uma diminuição na concentração de portadores de carga, e conseqüentemente a uma diminuição na condutividade iônica do vidro, e vice-versa.

4.4.1 Metodologia para aquisição dos dados

As amostras de AgPO_3 utilizadas foram as mesmas descritas anteriormente. As medidas foram realizadas em um forno acoplado a um controlador, ambos da marca *Novotherm*, que possibilita uma estabilidade de temperatura de $\pm 0,1$ K no nível da amostra. A resistência (R) das amostras foi obtida pelo valor no eixo real (Z') do mínimo do eixo imaginário (Z''), na região de baixas frequências. Essa determinação pode ser melhor visualizada na Figura 4.30:

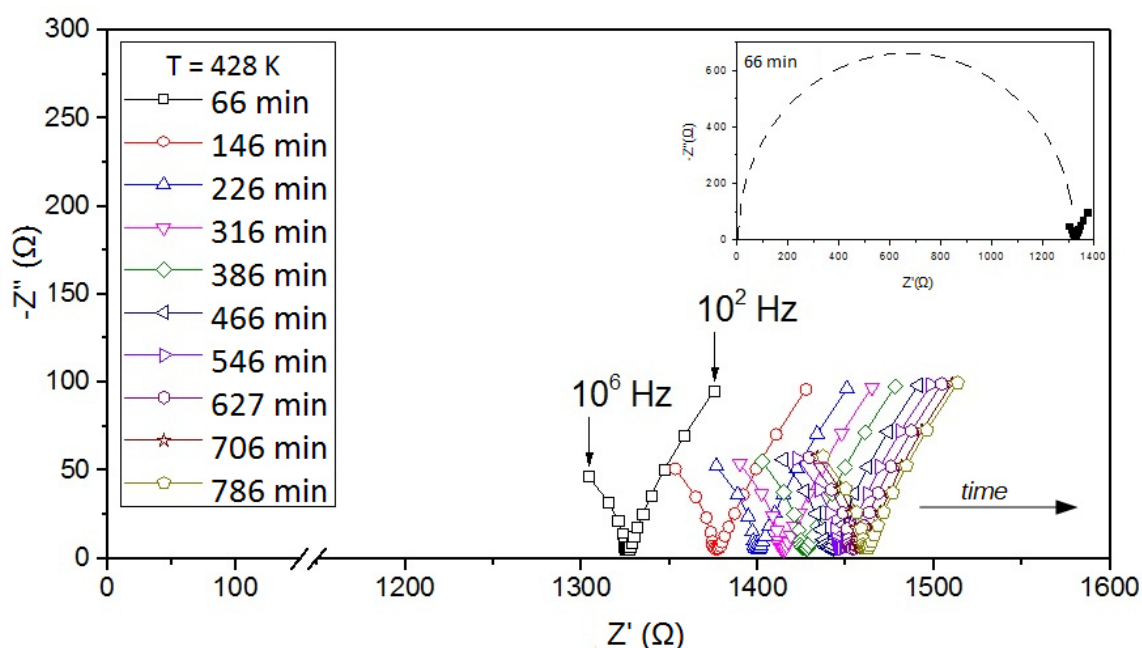


Figura 4.30 Evolução com o tempo dos dados de espectroscopia de impedância para uma amostra de AgPO_3 vítreo pré-tratada a 433 K e relaxada a 428 K. A resistência da amostra corresponde ao valor da parte real da impedância (Z') no valor mínimo da parte imaginária (Z''), e aumenta com o tempo.

Com o auxílio deste método, a condutividade iônica foi coletada continuamente *in situ* durante o processo de relaxação estrutural, com mais de 20 pontos coletados por hora. Esse método permite um resultado mais preciso do que metodologias que usam tratamentos térmicos intermitentes para detectar variações de outras propriedades, como densidade [112] ou índice de refração [113]–[115].

Para analisar amostras com diferentes temperaturas fictícias, um conjunto de amostras de AgPO_3 foi pré-tratada termicamente a 433 K (5 K abaixo da temperatura de transição vítrea determinada por DSC) por 24 horas, e outro conjunto de amostras foi pré-tratado termicamente a 418 K por 50 dias. O

propósito desses pré-tratamentos térmicos é garantir que os vidros alcancem um equilíbrio estrutural nessas temperaturas, que serão as temperaturas fictícias iniciais, $T_{f(1)}$.

Cada uma das amostras foi inserida individualmente no porta-amostra dentro do forno descrito anteriormente e conectado ao impedancímetro. Assim, variações isotérmicas da condutividade elétrica foram determinadas em diferentes temperaturas durante o processo de relaxação estrutural do vidro. O forno alcança a temperatura desejada em menos de 10 minutos. Note que um equipamento com alta precisão e estabilidade de temperatura são essenciais para esse tipo de medida, devido ao fato de que as variações de condutividade são relativamente baixas durante o processo de relaxação estrutural sobretudo quando comparadas com suas variações com a temperatura, que, como já foi assinalado, segue a expressão de Arrhenius.

4.4.2 Variação isotérmica da condutividade iônica

A Figura 4.31 mostra a variação isotérmica da condutividade iônica em função do tempo a 413, 418, 423 e 428 K, para as amostras pré-tratadas a 433 K:

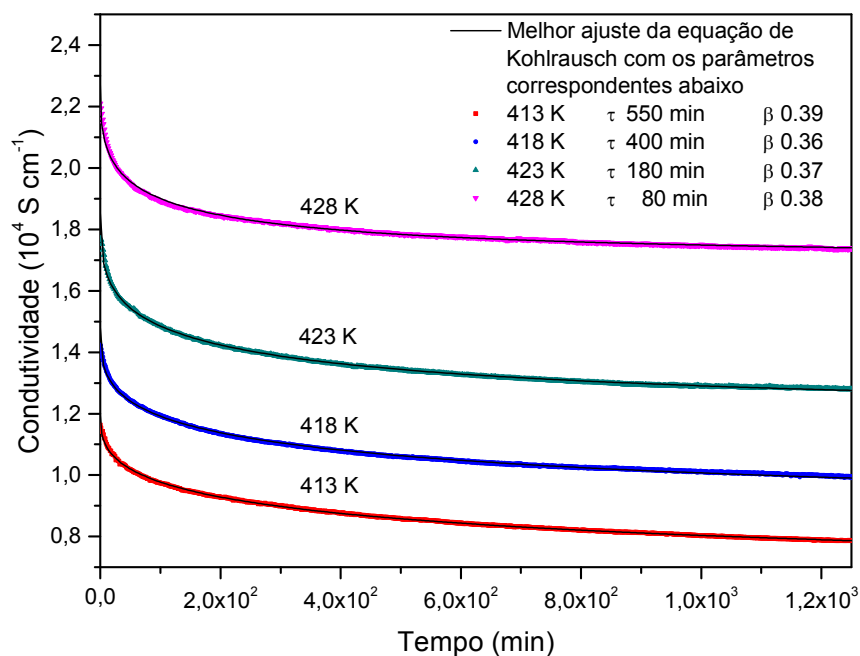


Figura 4.31 Variações isotérmicas da conduktividade em função do tempo para amostras vítreas de AgPO_3 pré-tratadas termicamente a 433 K, e então relaxadas a diferentes temperaturas, mais baixas. As linhas correspondem ao melhor ajuste matemático da função KWW. Note que os dados experimentais e a linha correspondente à função não podem ser distinguidos visualmente.

Já a Figura 4.32 mostra as variações isotérmicas de conduktividade a 423, 428 e 433 K para amostras de AgPO_3 pré-tratadas termicamente a 418 K:

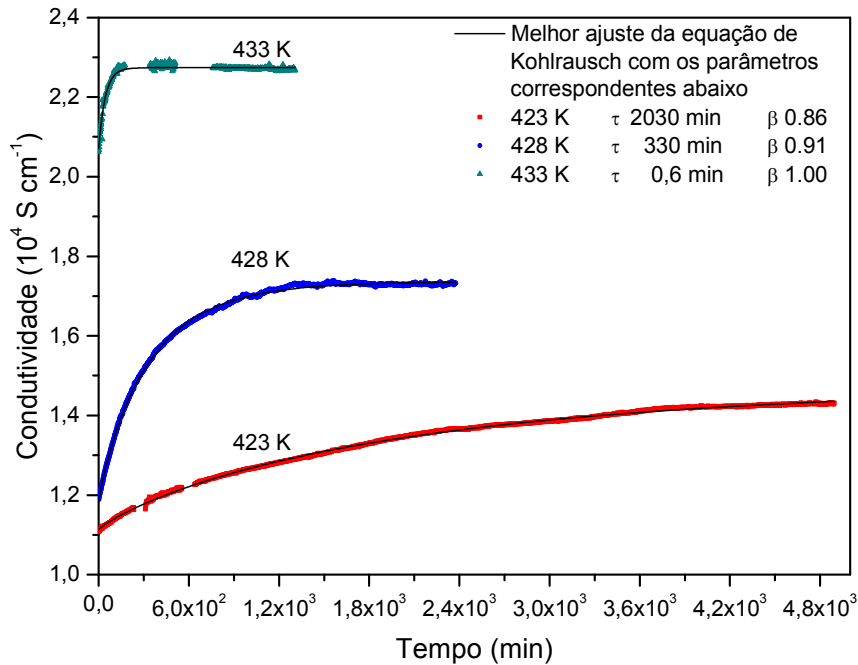


Figura 4.32 Variações isotérmicas de conduividade em função do tempo para amostras vítreas de AgPO_3 pré-tratadas termicamente a 418 K, e relaxadas em diferentes temperaturas, mais altas. As linhas correspondem ao melhor ajuste matemático para a função KWW.

Em ambos os casos, a equação KWW, descrita pela expressão (2.20), foi ajustada matematicamente às variações de conduividade. A equação utilizada foi:

$$\Phi = \frac{\sigma_t - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_\sigma^K} \right)^\beta \right] \quad (4.62)$$

em que σ_0 é a conduividade inicial (tempo 0), σ_t a conduividade em um dado tempo t , e σ_∞ a conduividade de equilíbrio, ou seja, em tempo infinito. Esse último valor pode ser estimado pelo ajuste dos pontos experimentais. A Figura 4.31 e a

Figura 4.32 também mostram o melhor ajuste matemático para a equação KWW (*OriginPro*[®] 8).

Esse ajuste matemático permite a determinação simultânea de três parâmetros: σ_{∞} , τ_{σ}^K , e β . Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.17. É importante notar que, para confirmar que a duração dos primeiros tratamentos térmicos (24 horas a 433 K e 50 dias a 418 K) foram suficientes para relaxar estruturalmente as amostras, medidas foram realizadas a 433 K e 418 K, respectivamente. Os resultados não mostraram variações significativas na condutividade iônica.

Tabela 4.17 Condutividade de equilíbrio σ_{∞} , tempo de relaxação característico τ_{σ}^K e expoente β (o erro indicado correpondente ao desvio padrão obtido pela regressão não-linear do ajuste matemático), para vidros AgPO_3 pré-tratados termicamente a 433 ou 418 K e então equilibrados novamente a uma nova temperatura. Valores foram obtidos pelo ajuste da equação de KWW (2.20) utilizando o software OriginPro 8®. O coeficiente de determinação, R^2 , também está indicado.

Primeiro tratamento térmico ($T_{f(1)}$)	Segundo tratamento térmico ($T_{f(2)}$)	σ_{∞} (S cm^{-1})	β	τ_{σ}^K (min)	R^2
433 K	413 K	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.39 ± 0.01	550 ± 15	0.999
	418 K	$2.2 \cdot 10^{-5}$	0.36 ± 0.01	400 ± 5	0.998
	423 K	$5.2 \cdot 10^{-5}$	0.37 ± 0.01	180 ± 3	0.995
	428 K	$1.75 \cdot 10^{-4}$	0.38 ± 0.01	80 ± 2	0.996
418 K	423 K	$1.45 \cdot 10^{-4}$	0.86 ± 0.01	2030 ± 9	0.999
	428 K	$1.75 \cdot 10^{-4}$	0.91 ± 0.01	330 ± 1	0.999
	433 K	$2.15 \cdot 10^{-4}$	1.07 ± 0.10	30 ± 1	0.742

Das Figuras 4.31 e 4.32 e da Tabela 4.17 fica claro que o tempo de relaxação característico τ_{σ}^K diminui drasticamente com o aumento da temperatura em que ocorre a relaxação, esteja o vidro expandindo ($T_{f(2)}$ se encontra acima de $T_{f(1)}$) ou contraindo ($T_{f(2)}$ se encontra abaixo de $T_{f(1)}$), enquanto β tem diferentes valores quando $T_{f(2)}$ se encontra acima ou abaixo de $T_{f(1)}$.

A Figura 4.33 mostra a variação isotérmica da condutividade iônica dos vidros tratados termicamente a 428 K, com diferentes temperaturas de tratamento térmico iniciais, ou seja, a mesma $T_{f(2)}$, mas diferentes $T_{f(1)}$. Quando a temperatura do segundo tratamento térmico ($T_{f(2)}$) se encontra abaixo da temperatura do

tratamento térmico inicial ($T_{f(1)}$), sua estrutura se contrai (a densidade aumenta) e portanto a condutividade diminui com o tempo. De maneira análoga, quando a temperatura do segundo tratamento térmico se encontra acima da temperatura de tratamento térmico inicial, sua estrutura expande (densidade diminui) e portanto a condutividade aumenta com o tempo. Ambas curvas convergem para o mesmo valor. Curvas assimétricas de relaxação já foram reportadas para variações de densidade [113] e de viscosidade com o tempo [114], [115].

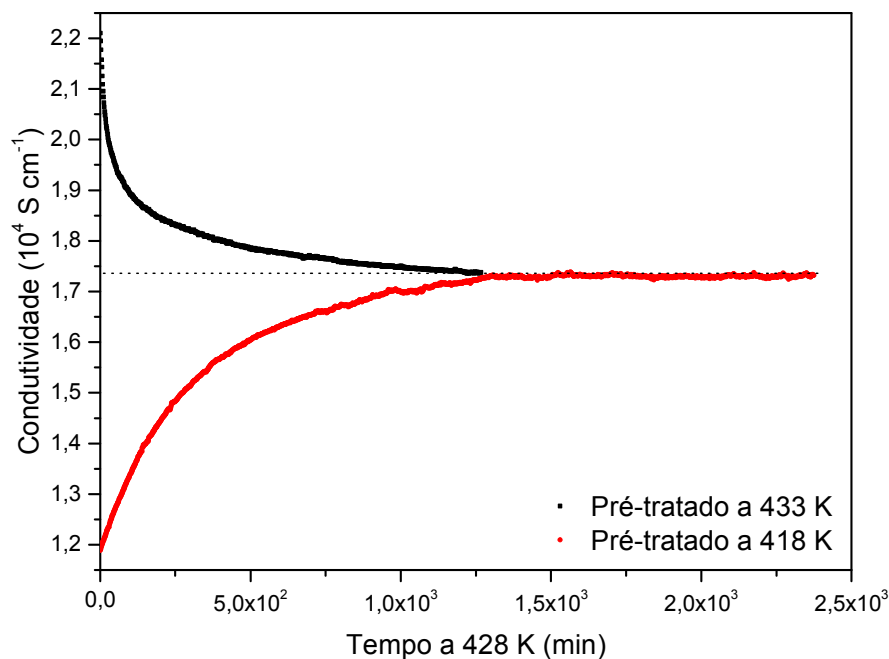


Figura 4.33 Variações da condutividade iônica a 428 K para duas amostras de AgPO_3 vítreas. As amostras foram previamente tratadas a 418 K (curva vermelha) e a 433 K (curva preta), ambas convergindo para o mesmo valor.

Pelos resultados na Figura 4.33 e Tabela 4.17, vemos que, para as mesmas temperaturas, valores dos tempos de relaxação são maiores quando a estrutura vítrea expande e menores quando ela se contrai. Por outro lado, os valores de β também são diferentes. Em expansão, são próximos de um, indicando uma relaxação estrutural isotrópica que se propaga de maneira homogênea nas três dimensões. Os valores de β próximos a 0,4 indicam uma relaxação estrutural anisotrópica e com caminhos preferenciais [116]. A Figura 4.33, assimétrica para vidros em expansão e contração, é conhecida também para variações de densidade, índice de refração e viscosidade.

4.4.3 Conclusões parciais

Neste trabalho, foi observada a variação da condutividade iônica em função da temperatura fictícia de vidros AgPO_3 . Dois conjuntos de amostras, primeiramente tratadas termicamente a 418 e 433 K, passaram por mudanças na temperatura fictícia acompanhadas por espectroscopia de impedância.

Essas mudanças de condutividade devido à temperatura fictícia já foram observadas anteriormente [117] para o conhecido vidro iônico CKN $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0,6} [\text{KNO}_3]_{0,6}$. A contribuição deste trabalho se encontra, além do acompanhamento *in situ* da condutividade em um vidro óxido, em relacionar a relaxação estrutural de um vidro condutor iônico com a energia livre do mesmo.

A interpretação dessa relaxação estrutural pela equação de Kohlrausch-Williams-Watts com as interpretações apresentadas por Phillips nos leva a um entendimento melhor dos mecanismos de expansão e contração destes vidros.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo dois pontos principais. O primeiro consistiu em explicar a grande influência da composição dos vidros na condutividade iônica e o segundo em usar esta condutividade iônica para acompanhar a cinética de relaxação estrutural *in situ* em temperaturas próximas à transição vítrea.

Para o primeiro objetivo, vidros da família $x \text{ AgI} (1-x) \text{ AgPO}_3$ com $0 \leq x \leq 0,5$ foram preparados e caracterizados. Todos os vidros foram preparados em cadinhos de borossilicato (*Pyrex*®) a uma temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, para evitar a precipitação de prata metálica ou perda de iodo que ocorre a temperaturas elevadas. Os vidros preparados por essa metodologia correspondem à composição nominal, como foi evidenciado por medidas de fluorescência de raios X e espectroscopia de emissão atômica.

Medidas de condutividade iônica feitas por espectroscopia de impedância confirmam uma forte dependência da condutividade do íon prata com a quantidade de iodeto de prata dissolvido no fosfato de prata. A temperatura ambiente, a condutividade iônica aumenta cerca de 5 ordens de grandeza quando x varia de 0 a 0,5, conforme conhecido anteriormente em literatura.

A hipótese básica deste trabalho, justificada anteriormente por valores de mobilidade medidos por efeito Hall e também calculados utilizando a mudança da condutividade iônica em T_g , consiste em assumir a mobilidade dos íons prata independente de x . A grande variação da condutividade é então atribuída a uma mudança no número de portadores de carga efetivos resultante da dissolução de AgI. Para corroborar essa hipótese, foram correlacionadas a diferentes temperaturas (entre 25 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$) a condutividade iônica e atividade termodinâmica de AgI. Essa atividade termodinâmica foi determinada por medidas eletroquímicas de força eletromotriz.

Em todas as temperaturas, para todas as composições estudadas, a seguinte relação foi encontrada:

$$\sigma_{AgI} \propto a_{AgI} \quad (5.1)$$

Essa relação linear entre condutividade iônica e atividade termodinâmica pode ser explicada pelo processo de dissociação:



A concentração de Ag_2I^+ é igual à concentração do número de portadores de carga efetivos que pode ser descrito microscopicamente como uma dupla ocupação de um sítio de prata. Essa interpretação é uma extensão para eletrólitos vítreos da descrição clássica de soluções de um eletrólito fraco. A variação experimental na atividade termodinâmica de AgI é justificada ao descrevermos a mistura AgI-AgPO₃ como uma solução regular.

Finalmente, este trabalho nos permite criar, para uma grande faixa de composição dos vidros do sistema x AgI (1-x) AgPO₃, uma ligação entre conceitos usuais de condutividade iônica em cristais (pares catiônicos intersticiais), soluções eletrolíticas (teoria do eletrólito fraco) e misturas de sais iônicos (soluções regulares).

A segunda parte do trabalho apresenta estudos sobre a cinética de relaxação estrutural em vidros AgPO₃, condutor iônico, analisada através de medidas elétricas *in situ*, sendo esta a sua principal vantagem sobre outros métodos comumente aplicados à determinação da relaxação estrutural, utilizando-se densidade ou índice de refração como propriedade medida.

A cinética experimental de relaxação estrutural dos vidros fosfatos de prata, em temperaturas próximas e abaixo da temperatura de transição vítrea,

determinada por DSC, foi bem descrita por equações do tipo KWW, permitindo determinar o tempo característico de relaxação estrutural e o expoente β , relacionado à distribuição de tempos de relaxação, de cada curva de relaxação. Dois processos relaxacionais são evidenciados. O primeiro quando a temperatura fictícia diminui é associado a uma contração do vidro; e o segundo, quando a T_f aumenta, associado a uma expansão. Pelos resultados, a expansão da estrutura vítrea é mais lenta do que a contração.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros envolvem, em primeiro plano, estudos em outros sistemas vítreos a fim de confirmar a dependência da condutividade com a atividade química do sal dissolvido, por exemplo, AgCl ou AgBr. Porém, nesses casos, não seriam eletrodos de I_2 , mas sim de Cl_2 ou Br_2 , respectivamente. Como cloro e bromo se encontram no estado gasoso à temperatura ambiente, o experimento precisa ser replanejado. Uma maneira de resolver esse problema seria fixando a pressão parcial do gás por um equilíbrio químico, por exemplo Pb com $PbCl_2$ e Pb com $PbBr_2$. Outro sistema a ser testado é o vidro AgI-Ag₂O P₂O₅ MoO₃, que também possui elevada condutividade e baixo T_g .

O trabalho pode ser estendido a outros cátions responsáveis pela condutividade, como o lítio. Vidros que apresentam condutividade de Li^+ têm um potencial para aplicação maior e, portanto, um maior interesse econômico. Vidros do sistema $x LiI (1-x) LiPO_3$ ou $x LiCl (1-x) LiPO_3$ podem ser estudados. Como eletrodos de Li são difíceis de serem usados, a atividade termodinâmica pode ser obtida por pilhas de concentração tendo uma composição específica como referência.

Pode-se pensar também em fazer pilhas de concentração em uma série de vidros que apresentem o efeito de formador misto, por exemplo borofosfatos de lítio ou de sódio, e verificar se a FEM das pilhas e conseqüentemente a atividade termodinâmica do modificador varia do mesmo modo que a condutividade iônica.

Outras sugestões seriam um trabalho mais aprofundado na área de preparo dos vidros apresentados neste trabalho e a verificação da relação da condutividade iônica com a relaxação estrutural em outros sistemas vítreos, que apresentem uma condutividade iônica significativa próximo à temperaturas em que seja possível observar a relaxação estrutural, ou seja, próximo de T_g .

A técnica de espectroscopia de impedância *in situ* pode ser utilizada para observar outras mudanças no vidro, como por exemplo a cristalização de uma fase com uma resistência ou capacitância suficientemente diferente para ser detectada pela técnica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARADAY M., Experimental Researches in Electricity. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 122, p. 125–162, 1832.
- [2] TUBANDT C., LORENZ E., Molekularzustand und elektrisches leitvermögen kristallisierter salze. *Z. Phys. Chem.*, vol. 24, p. 513–543, 1914.
- [3] RICKERT H., *Electrochemistry of solids*. Estados Unidos da América, Ed.: Springer Verlag, 1982.
- [4] WARBURG E., Über die Electrolyse des festen Glases. *Ann. Phys.*, vol. 257, n. 4, p. 622–646, 1884.
- [5] CLEMENT V., Measurement of Hall mobilities in AgPO₃-AgI glasses. *Solid State Ionics*, vol. 28–30, p. 1572–1578, 1988.
- [6] FUNKE K., AgI-type solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.*, vol. 11, p. 345–402, 1976.
- [7] NEWMAN D. S. et al., The ionic hall effect in the solid electrolyte C₅H₆NAg₅I₆ *Electrochimica Acta*, vol. 22, n. 8, pp. 811–814, 1977.
- [8] STUHRMANN C., Ionic Hall effect measured in rubidium silver iodide. *Solid State Ion.*, vol. 154–155, p. 109–112, 2002.
- [9] SWENSON J., MCGREEVY R. L., BÖRJESSON L., WICKS J. D., Relations between structure and conductivity in fast ion conducting glasses. *Solid State Ionics*, vol. 105, n. 1–4, p. 55–65, 1998.
- [10] ROUSSELOT C. et al., Characterization of intermediate-range order in superionic AgPO₃-AgX (X = I, Br, Cl) glasses by neutron diffraction. *Solid State Ionics*, vol. 44, n. 3–4, p. 151–158, 1991.
- [11] HALLBRUCKER A., JOHARI G. P., Calorimetric relaxations and glass transition in AgI-AgPO₃ glasses. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 30, n. 6, p. 211–214, 1989.
- [12] NAKAYAMA M., HANAYA M., HATATE A., OGUNI M., Glass structure and energetic environment around conducting Ag⁺ ion in AgI-based fast ion

- conducting glasses $(\text{AgI})_x (\text{AgPO}_3)_{1-x}$ studied by calorimetry and dielectric measurement. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 172–174, p. 1252–1261, 1994.
- [13] MUSTARELLI P., TOMASI C., MAGISTRIS A., LINATI L., Carrier density and mobility in AgI-AgPO₃ glasses: A NMR study. *Phys. Rev. B*, vol. 63, n. 14, 2001.
- [14] RAVAINÉ D., SOUQUET J.-L., Thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses; I, Correlation of the ionic conductivity with the chemical potential of alkali oxide in oxide glasses. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 18, n. 2, p. 27–31, 1977.
- [15] RAVAINÉ D., SOUQUET J.-L., A thermodynamic approach to ionic conductivity in oxide glasses—part 2. A statistical model for the variations of the chemical potential of the constituents in binary alkali oxide glasses. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 19, n. 5, p. 115–120, 1978.
- [16] RODRIGUES A. C. M., NASCIMENTO M. L. F., BRAGATTO C. B., SOUQUET J.-L., Charge carrier mobility and concentration as a function of composition in AgPO₃-AgI glasses. *J. Chem. Phys.*, vol. 135, n. 23, p. 234504, 2011.
- [17] VARSHNEYA A. K., *Fundamentals of inorganic glasses*. Estados Unidos da América. Ed.: Academic Press, 1994.
- [18] ANGELL C. A., Configurational Excitations in Condensed Matter, and the "Bond Lattice" Model for the Liquid-Glass Transition. *J. Chem. Phys.*, vol. 57, n. 1, p. 470, 1972.
- [19] ZACHARIASEN W. H., "The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- [20] JANSEN M., LÜER B., Refinement of the crystal structure of tetraphosphorus decaoxide. *Z. Für Krist.*, vol. 177, n. 1–2, p. 149–151, 1986.
- [21] ARBIB E.H., ELOUADI B., CHAMINADE J.P., DARRIET J., Brief Communication - New Refinement of the Crystal Structure of $\alpha\text{-P}_2\text{O}_5$. *J. Solid State Chem.*, vol. 127, n. 2, p. 350–353, 1996.

- [22] OLBERTZ A., STACHEL D., SVOBODA I., FUESS H., Nickel Ultraphosphate, $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$. *Acta Crystallogr. C*, vol. 51, n. 6, p. 1047–1049, 1995.
- [23] SUZUYA K., PRICE D. L., LOONG C.-K., MARTIN S. W., Structure of vitreous P_2O_5 and alkali phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 232–234, p. 650–657, 1998.
- [24] BROW R. K., Review: the structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 263–264, p. 1–28, 2000.
- [25] HULLIGER F., *Structural chemistry of layer-type phases*. Estados Unidos da América. Ed: Springer, 2013.
- [26] HÄGG G., The Vitreous State. *J. Chem. Phys.*, vol. 3, n. 1, p. 42, 1935.
- [27] HOPPE U. et al., The P-O bond lengths in vitreous P_2O_5 probed by neutron diffraction with high real-space resolution. *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, n. 2, p. 261–270, 1998.
- [28] BROW R. K., KIRKPATRICK R. J., TURNER G. L., The short range structure of sodium phosphate glasses I. MAS NMR studies. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 116, n. 1, p. 39–45, 1990.
- [29] NOVITA D., BOOLCHAND P., MALKI M., MICOULAUT M., Fast-Ion Conduction and Flexibility of Glassy Networks. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n. 19, 2007.
- [30] MANGION M. B. M., JOHARI G. P., Fast ionic conduction via site percolation in AgI-AgPO_3 glasses. *Phys. Rev. B*, vol. 36, n. 16, p. 8845–8846, 1987.
- [31] MANGION M. B. M., JOHARI G. P., The dielectric behaviour and conduction of AgI-AgPO_3 glasses of various compositions. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 29, n. 6, p. 225–234, 1988.
- [32] MALUGANI J. P., ROBERT G., Conductivite ionique dans les verres $\text{LiPO}_3\text{-LiX}$ (X = I, Br, Cl). *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, n. 8, p. 1075–1081, 1979.
- [33] MALUGANI J. P. et al., Conductivite ionique dans les verres $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ (X = I, Br, Cl). *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, n. 5, p. 427–433, 1978.

- [34] GRABOWSKI P., NOWINSKI J. L., KWATEK K., High and low temperature syntheses of AgI–AgPO₃ glasses: Structural and thermal studies. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 415, p. 51–56, 2015.
- [35] VAN WAZER J. R., *Phosphorus and its Compounds, Bd. 1: Chemistry*. Estados Unidos da América. Ed: Interscience Publication, 1961.
- [36] BUNKER B. C., ARNOLD G. W., WILDER J. A., Phosphate glass dissolution in aqueous solutions. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 64, n. 3, p. 291–316, 1984.
- [37] FLUCK E., *Topics in phosphorus chemistry. Vol. 10*. Estados Unidos da América. Ed: Interscience Publication, 1980.
- [38] ANGELL C. A., Entropy and fragility in supercooling liquids. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 102, n. 2, p. 171, 1997.
- [39] MATIC A., BÖRJESSON L., Structure and dynamics of phosphate glasses. *Philos. Mag. Part B*, vol. 77, n. 2, p. 357–362, 1998.
- [40] SWENSON J. et al., Structure of mixed alkali phosphate glasses by neutron diffraction and Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, vol. 58, n. 17, p. 11331–11337, 1998.
- [41] KABI S., GHOSH A., Structural investigation on silver phosphate glasses embedded with nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, vol. 520, p. 238–243, 2012.
- [42] RAO K. J., *Structural chemistry of glasses*, Estados Unidos da América. Ed: Elsevier, 2002.
- [43] BRUCE P. G., *Solid state electrochemistry*, Estados Unidos da América. Ed: Cambridge University Press, 1995.
- [44] MALKI M., MICOULAUT M., CHAIMBAULT F., VAILLS Y., Correlation between Floppy to Rigid Transitions and Non-Arrhenius Conductivity in Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n. 14, 2006.
- [45] SOUQUET J.-L., NASCIMENTO M. L. F., RODRIGUES A. C. M., Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates. *J. Chem. Phys.*, vol. 132, n. 3, p. 34704, 2010.

- [46] NEYRET M. et al., Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 410, p. 74–81, 2015.
- [47] KONE A., SOUQUET J.-L., Thermodynamic approach to ionic conductivity enhancement by dissolving halide salts in inorganic glasses. *Solid State Ion.*, vol. 18–19, p. 454–460, 1986.
- [48] SOUQUET J.-L., Thin film lithium batteries, *Solid State Ionics*, vol. 148, n. 3–4, p. 375–379, 2002.
- [49] JONES S., A microfabricated solid-state secondary Li battery. *Solid State Ionics*, vol. 86–88, p. 1291–1294, 1996.
- [50] WAKIHARA M., YAMAMOTO O., *Lithium Ion Batteries*, Alemanha. Ed: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [51] INGRAM M. D., MACKENZIE M. A., MÜLLER W., TORGE M., Cluster and pathways: a new approach to ion migration in glass, *Solid State Ionics*, vol. 28–30, p. 677–680, 1988.
- [52] RAO K. J., RAO C. N. R., Cluster model of the glass transition. *Mater. Res. Bull.*, vol. 17, n. 10, p. 1337–1340, 1982.
- [53] MINAMI T., Fast ion conducting glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 73, n. 1–3, p. 273–284, 1985.
- [54] WICKS J. D. et al., “Structure and Ionic Conduction in $(AgI)_x (AgPO_3)_{1-x}$ Glasses. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, n. 5, p. 726–729, 1995.
- [55] TACHEZ M., MERCIER R., MALUGANI J.-P., CHIEUX P., Structure determination of $AgPO_3$ and $(AgPO_3)_{0.5} (AgI)_{0.5}$ glasses by neutron diffraction and small angle neutron scattering. *Solid State Ion.*, vol. 25, n. 4, p. 263–270, 1987.
- [56] MERCIER R., TACHEZ M., MALUGANI J.-P., ROUSSELOT C., Microstructure of silver superionic glasses. *Mater. Chem. Phys.*, vol. 23, n. 1–2, p. 13–27, 1989.

- [57] ROUSSELOT C. et al., The origins of neutron-scattering prepeaks and conductivity enhancement in AgI-containing glasses. *Solid State Ion.*, vol. 78, n. 3–4, p. 211–221, 1995.
- [58] TACHEZ M., MERCIER R., MALUGANI J.-P., DIANOUX A., Quasielastic and inelastic neutron scattering from AgPO₃-AgI glass. *Solid State Ion.*, vol. 20, no. 2, p. 93–98, 1986.
- [59] SCHIRALDI A., PEZZATI E., BALDINI P., MARTIN S. W., Transport and thermodynamic properties of AgI-Ag oxysalt(s) glasses. *Solid State Ionics*, vol. 18–19, p. 426–430, 1986.
- [60] OLSEN K. K., ZWANZIGER J., HARTMANN P., JÄGER C., Short and intermediate range order in glass: Nuclear magnetic resonance probes of site connectivities and distances. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 222, n. 1–2, p. 199–205, 1997.
- [61] MALUGANI J.-P. et al., Conductivite électrique et spectres de diffusion raman des verres mixtes AgPO₃ – MI₂ avec M = Cd, Hg, Pb. Correlation entre conductivite et structure. *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, n. 10, p. 1009–1016, 1978.
- [62] VILLA M., CHIODELLI G., SCAGLIOTTI M., P₂O₅ based vitreous electrolytes: Structural characterization by ³¹P NMR and Raman spectroscopies. *Solid State Ionics*, vol. 18–19, Parte 1, p. 382–387, 1986.
- [63] KAMITSOS E. et al., Infrared study of AgI containing superionic glasses. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 36, n. 3, p. 141–149, 1995.
- [64] BORJESSON L., MARTIN S. W., TORELL L., ANGELL C. A., Brillouin scattering in AgI rich glasses. *Solid State Ionics*, vol. 18–19, p. 431–436, 1986.
- [65] MUSTARELLI P., The NMR information on phosphate glasses: a review. *Phosphorus Res. Bull.*, vol. 10, p. 25–36, 1999.
- [66] BÖRJESSON L., HOWELLS W., Intermediate range structural ordering in AgI doped superionic glasses: A neutron diffraction study. *Solid State Ionics*, vol. 40–41, p. 702–704, 1990.

- [67] TOMASI C., MUSTARELLI P., MAGISTRIS A., GARCIA M. P. I., Electric, thermodynamic and NMR evidence of anomalies in $(x)\text{AgI} (1-x)\text{AgPO}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 293–295, p. 785–791, 2001.
- [68] ELLIOTT S. R., *Physics of amorphous materials*. Estados Unidos da América. Ed: Longman Group Ltd., 1984.
- [69] REGGIANI J., MALUGANI J.-P., BERNARD J., Etude des systemes vitreux $\text{AgPO}_3\text{-AgX}$ (X= I, Br, Cl) par calorimétrie de dissolution. Correlation entre l'actvite thermodynamique de AgX et la conductivité ionique du verre. *J. Chim. Phys.*, vol. 75, n. 9, p. 849–854, 1978.
- [70] GRANDE T., On the thermodynamics of AgI based ionic glasses and melts. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 38, n. 6, p. 327–334, 1997.
- [71] KOHLRAUSCH R., Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Ann. Phys. Chem.*, vol. 167, n. 1, p. 56–82, 1854.
- [72] NEMILOV S. V., *Thermodynamic and kinetic aspects of the vitreous state*, Estados Unidos da América. Ed: CRC Press, 1995.
- [73] TAKAHASHI T., IKEDA S., YAMAMOTO O., Solid-State Ionics—Solids with High Ionic Conductivity in the Systems Silver Iodide-Silver Oxyacid Salts. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n. 4, p. 477, 1972.
- [74] ROLING B., INGRAM M. D., LANGE M., FUNKE K., Role of AgI for ionic conduction in AgI-AgPO₃ glasses. *Phys. Rev. B*, vol. 56, n. 21, p. 13619, 1997.
- [75] NOVITA D. I., BOOLCHAND P., MALKI M., MICOULAUT M., Elastic flexibility, fast-ion conduction, boson and floppy modes in AgPO₃-AgI glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n. 20, p. 205106, 2009.
- [76] OTA K., BOTTA W. J., VAUGHAN G., YAVARI A. R., Glass transition T_g , thermal expansion, and quenched-in free volume ΔV_f in pyrex glass measured by time-resolved X-ray diffraction. *J. Alloys Compd.*, vol. 388, n. 1, p. L1–L3, 2005.
- [77] PROSYČEVAS I. et al., Synthesis and characterization of silver nanoparticles. *Advanced Optical Materials, Technologies, and Devices*, p. 659601, 2006.

- [78] DOREMUS R. H., *Glass science*, Estados Unidos da América. Ed.: Wiley, 1994.
- [79] KONIDAKIS I., VARSAMIS C. P. E., KAMITSOS E. I., Effect of synthesis method on the structure and properties of AgPO₃-based glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, n. 14, p. 2684–2689, 2011.
- [80] RODRIGUES J. A., *Raios X: difração e espectroscopia, vol. 1*, Brasil. Ed.: EdUFSCar, 2005.
- [81] BEASLEY, C., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications to Battery Analysis*. Disponível em <<http://cn.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>>. Acesso em 12/2015.
- [82] BARSOUKOV E., MACDONALD J. R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Estados Unidos da América, Ed.: Wiley-Interscience, 2005.
- [83] LVOVICH V. F., *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Estados Unidos da América. Ed.: Wiley, 2012.
- [84] ROLING B., What do electrical conductivity and electrical modulus spectra tell us about the mechanisms of ion transport processes in melts, glasses, and crystals? *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 244, n. 1, p. 34–43, 1999.
- [85] FOKIN V. M., ZANOTTO E. D., YURITSYN N. S., SCHMELZER J. W. P., Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n. 26–27, p. 2681–2714, 2006.
- [86] SIDEBOTTOM D. L., Influence of cation constriction on the ac conductivity dispersion in metaphosphate glasses. *Phys. Rev. B*, vol. 61, n. 21, p. 14507, 2000.
- [87] NIIYA N., WAKAMURA K., TAKAHASHI H., Concentration and temperature dependences of infrared reflectivity spectra in glass ionic conductor AgI– and Ag₂X–AgPO₃ systems (X = S, Se, Te). *Solid State Ion.*, vol. 177, n. 7–8, p. 659–668, 2006.
- [88] LIU C., ANGELL C. A., Mechanical vs electrical relaxation in AgI-based fast ion conducting glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 83, n. 1–2, p. 162–184, 1986.

- [89] DOREAU M., EL ANOUAR A. A., ROBERT G., Domaine vitreux, structure et conductivite electrique des verres du systeme LiCl /1b Li₂O /1b P₂O₅. *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, n. 2, pp. 285–294, 1980.
- [90] TSUCHIDA J., SCHNEIDER J., DESHPANDE R. R., ECKERT H., Cation Distribution and Local Order in Mixed Sodium Metaphosphate Glasses. *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n. 46, p. 24449–24461, 2012.
- [91] BARTHOLOMEW R. F., Electrical properties of phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 12, n. 3, p. 321–332, 1973.
- [92] DOI A., Comparison of biasing effects between sodium metaphosphate and silver metaphosphate glasses. *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 110, n. 3, p. 272–279, 2004.
- [93] HIKI Y., KOBAYASHI H., TAKAHASHI H., Shear viscosity of inorganic glasses and polymers. *J. Alloys Compd.*, vol. 310, n. 1–2, p. 378–381, 2000.
- [94] KARTINI E. et al., Anomalous temperature dependence of the first diffraction peak in the superionic glass (AgI) x (AgPO₃)_{1-x}. *Phys. Rev. B*, vol. 61, n. 2, p. 1036–1042, 2000.
- [95] TAKAHASHI H., HIKI Y., KOBAYASHI H., Study on the shear viscosity of several inorganic glasses. *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n. 1, p. 213, 1998.
- [96] MAGISTRIS A., CHIODELLI G., DUCLOT M., Silver borophosphate glasses: Ion transport, thermal stability and electrochemical behaviour. *Solid State Ionics*, vol. 9–10, p. 611–615, 1983.
- [97] PASCHETO W., PARTHUN M. G., HALLBRUCKER A., JOHARI G. P., Calorimetric studies of structural relaxation in AgI-AgPO₃ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 171, n. 2, p. 182–190, 1994.
- [98] NOVITA D., BOOLCHAND P., Synthesis and structural characterization of dry AgPO₃ glass by Raman scattering, infrared reflectance, and modulated differential scanning calorimetry. *Phys. Rev. B*, vol. 76, n. 18, 2007.
- [99] JENKINS H. D. B., THAKUR K. P., Reappraisal of thermochemical radii for complex ions. *J. Chem. Educ.*, vol. 56, n. 9, p. 576, 1979.

- [100] JACOBS K. E. et al., Solid-state superionic stamping with silver iodide–silver metaphosphate glass. *Nanotechnology*, vol. 22, n. 42, p. 425301, 2011.
- [101] KINGERY W. D., BOWEN H. K., UHLMANN D. R., *Introduction to ceramics*, Estados Unidos da América. Ed.: Wiley, 1976.
- [102] KITTEL C., *Introduction to solid state physics*. Estados Unidos da América. Ed.: Wiley, 1986.
- [103] WEST A. R., *Basic solid state chemistry*, Estados Unidos da América. Ed.: John Wiley & Sons, 1999.
- [104] KRÖGER F. A., VINK H. J., Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics*, vol. 3, p. 307–435, 1956
- [105] PATHMANATHAN K., MLCÁK R., JOHARI G. P., Electrical conduction by fast ion transport in molten (AgI) x (AgPO₃) 1- x glasses. *Phys. Chem. Glas.*, vol. 30, n. 5, p. 180–185, 1989.
- [106] BARD A. J., FAULKNER L. R., BRISSET J. L., *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, França. Ed.: Masson, 1983.
- [107] MÜLLER P., Ionenleitfähigkeit von reinen und dotierten AgBr- und AgCl-Einkristallen. *Phys. Status Solidi B*, vol. 12, n. 2, p. 775–794, 1965.
- [108] MAIER J., *Physical chemistry of ionic materials ions and electrons in solids*, Estados Unidos da América. Ed.: John Wiley, 2004.
- [109] BRADLEY J. N., GREENE P. D., Potassium iodide + silver iodide phase diagram. High ionic conductivity of KAg₄I₅. *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, p. 2069, 1966.
- [110] KUBASCHEWSKI O., ALCOCK C. B., SPENCER P. J., *Materials thermochemistry*, Estados Unidos da América. Ed.: Pergamon Press, 1993.
- [111] FRASER D. G., *Thermodynamics in Geology*, Holanda. Ed.: Dordrecht, 1977.

- [112] HARA M., SUETOSHI S., Density Change of Glass in Transformation Range. *Rep. Res. Lab. Asahi Glass Co.*, vol. 5, p. 126, 1955.
- [113] LILLIE H. R., Viscosity-time-temperature relations in glass at annealing temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 16, n. 1–12, p. 619–631, 1933.
- [114] SIPP A., NEUVILLE D. R., RICHET P., Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 211, n. 3, p. 281–293, 1997.
- [115] BOTTINGA Y., P. RICHET, Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory. *Chem. Geol.*, vol. 128, n. 1–4, p. 129–141, 1996.
- [116] PHILLIPS J. C., Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses. *Rep. Prog. Phys.*, vol. 59, n. 9, p. 1133, 1996.
- [117] PALUCH M., WOJNAROWSKA Z., HENSEL-BIELOWKA S., Heterogeneous Dynamics of Prototypical Ionic Glass CKN Monitored by Physical Aging. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n. 1, 2013.

APÊNDICE A

Neste apêndice, tem-se as medidas de força eletromotriz realizadas nas células eletroquímicas descritas no Capítulo 4.3. Para cada célula eletroquímica foram realizados diversos ciclos de 10 a 20 horas. Os valores medidos foram considerados estáveis depois de 2 horas com uma variação de voltagem de ± 5 mV.

Os valores foram considerados estáveis quando a variação de voltagem não foi superior a ± 5 mV durante duas horas. Os valores de FEM estáveis foram então computados e plotados na Figura 4.25. Nota-se que, para cobrir a variação de temperatura da ambiente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, com 7 pontos, os valores de FEM foram tirados de diferentes gráficos com apenas tres ou quatro patamares de temperatura. Por um problema de memória de armazenamento do milivoltímetro Fluke, não foi possível registrar todos os patamares de temperatura em um só gráfico.

Assim, para cada composição estudada, os valores de FEM da Figura 4.25 encontram-se em mais de um gráfico deste apêndice. As setas pretas assinalam os valores de FEM utilizados.

Muitos outros ensaios foram realizados, cujos resultados não são mostrados aqui. Esses ensaios prévios foram necessários para que se conseguisse pilhas estáveis. As variáveis estudadas incluíram: compactação dos pós, quantidade de pós, proporção volumétrica entre carbono grafite e iodo, no eletrodo de iodo, proporção volumétrica entre eletrólito em pós do eletrodo (C, I_2 ou pó de prata), pressão utilizada na compactação das camadas do eletrodos e eletrólito, volume e espessura dessas camadas.

Para evitar qualquer resíduo de metal nas pastilhas que constituem as pilhas, o que poderia comprometer a FEM medidas, tentou-se utilizar um molde de teflon para a compactação dos pós. No entanto, o molde de teflon não permite o

uso de pressão elevada, pois o material teflon se deforma nessas condições. Assim, optou-se, para compactação das sucessivas pastilhas, pelo uso de molde de aço inox.

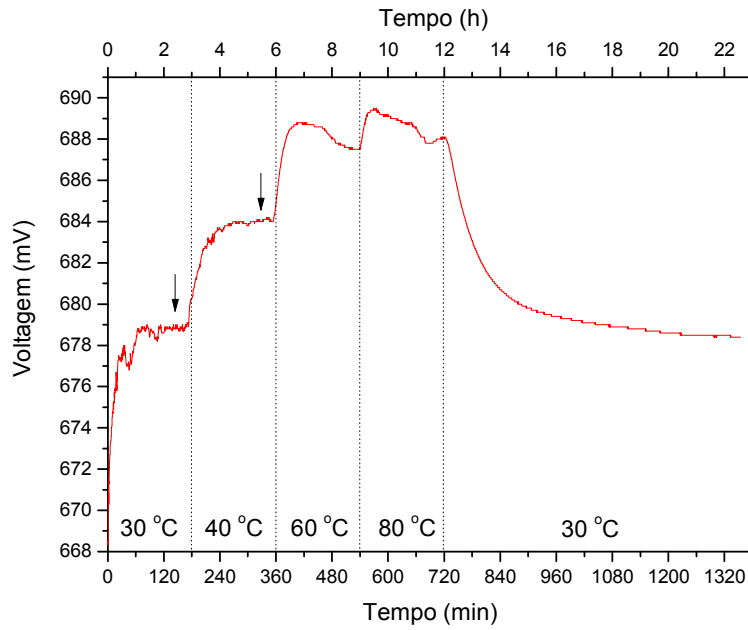


Figura A.1 Primeiro ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica $C, I_2 / AgI / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

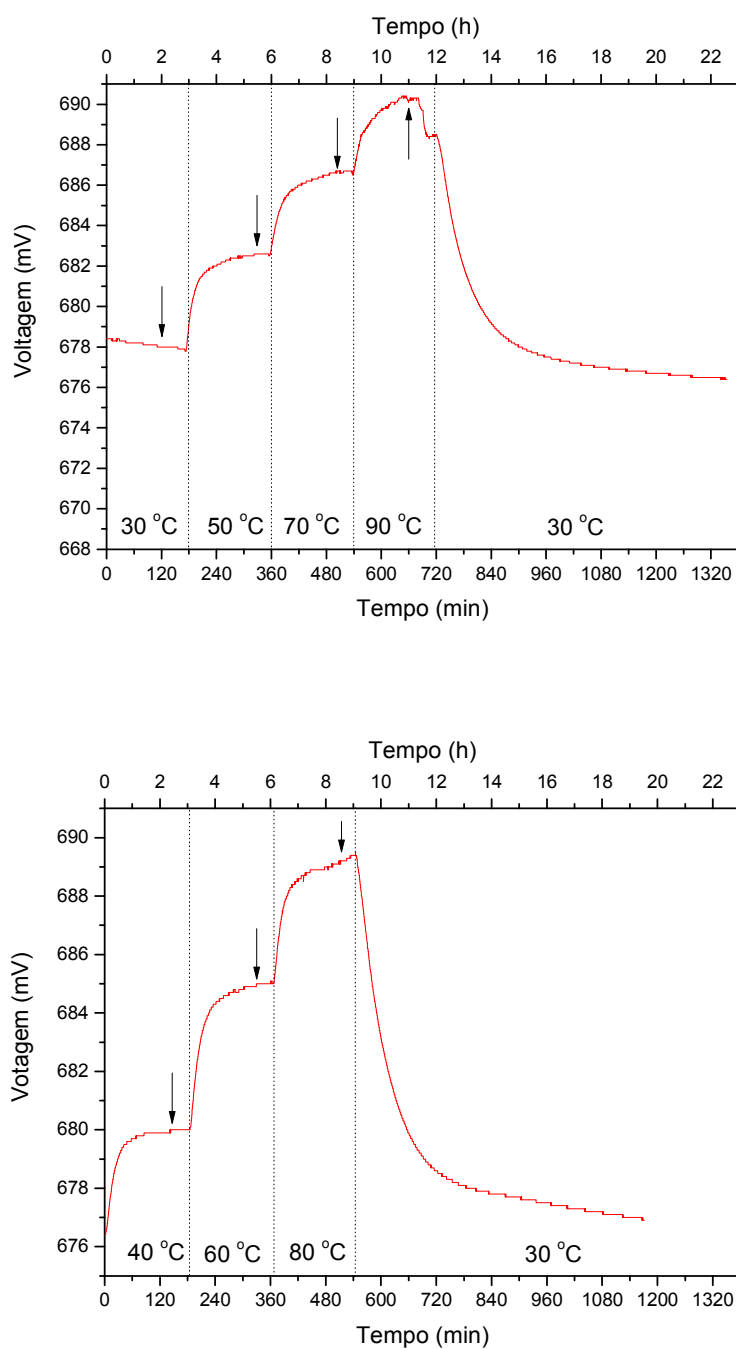


Figura A.2 Segundo (acima) e terceiro (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica C, I₂ / AgI / Ag. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

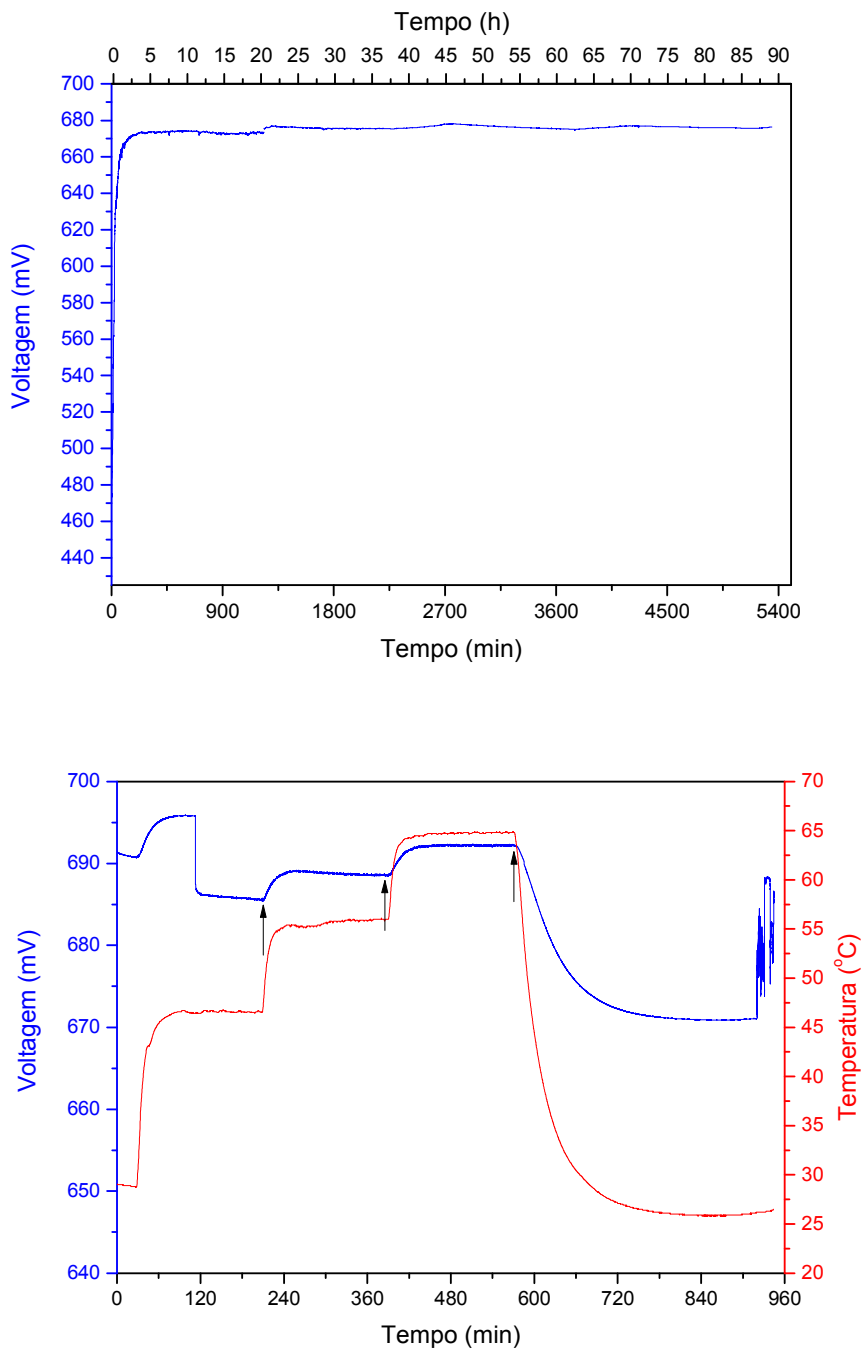


Figura A.3 Primeiro (acima) e segundo (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a segunda célula eletroquímica $C, I_2 / AgI / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

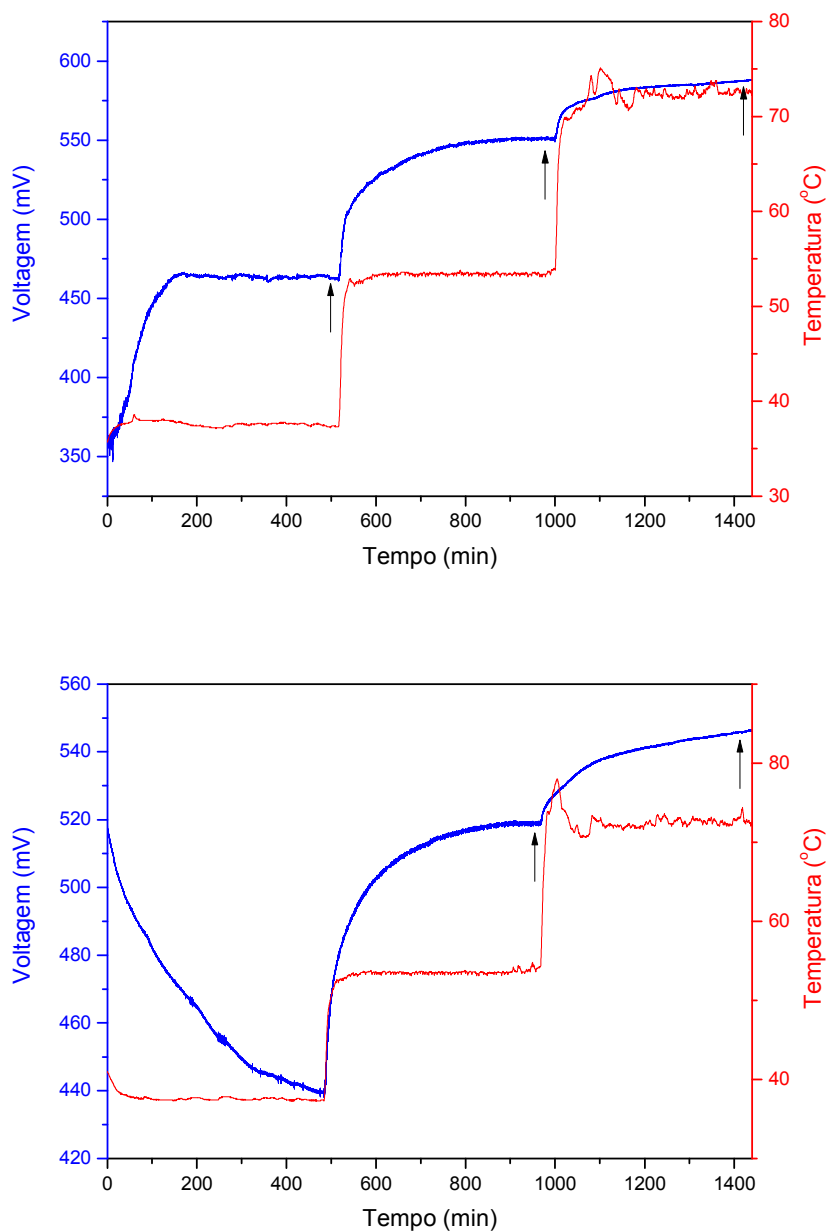


Figura A.4 Primeiro (acima) e segundo (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica $C, I_2 / 0,1 AgI 0,9 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

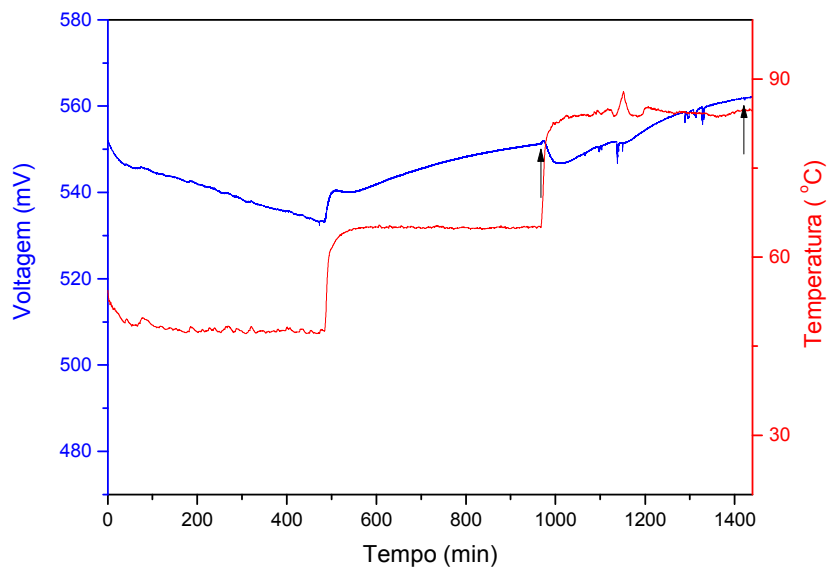


Figura A.5 Primeiro ciclo de medidas de força eletromotriz para a segunda célula eletroquímica C, $I_2 / 0,1 AgI 0,9 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

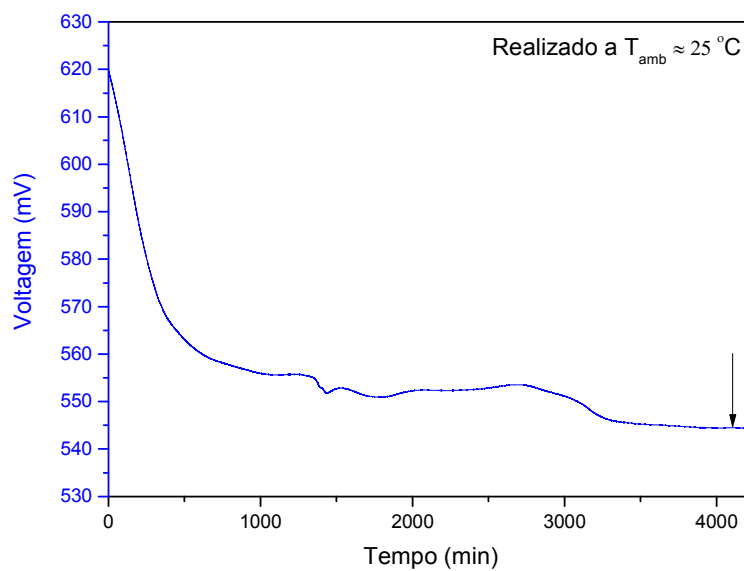


Figura A.6 Primeiro ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica $C, I_2 / 0,2 AgI 0,8 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

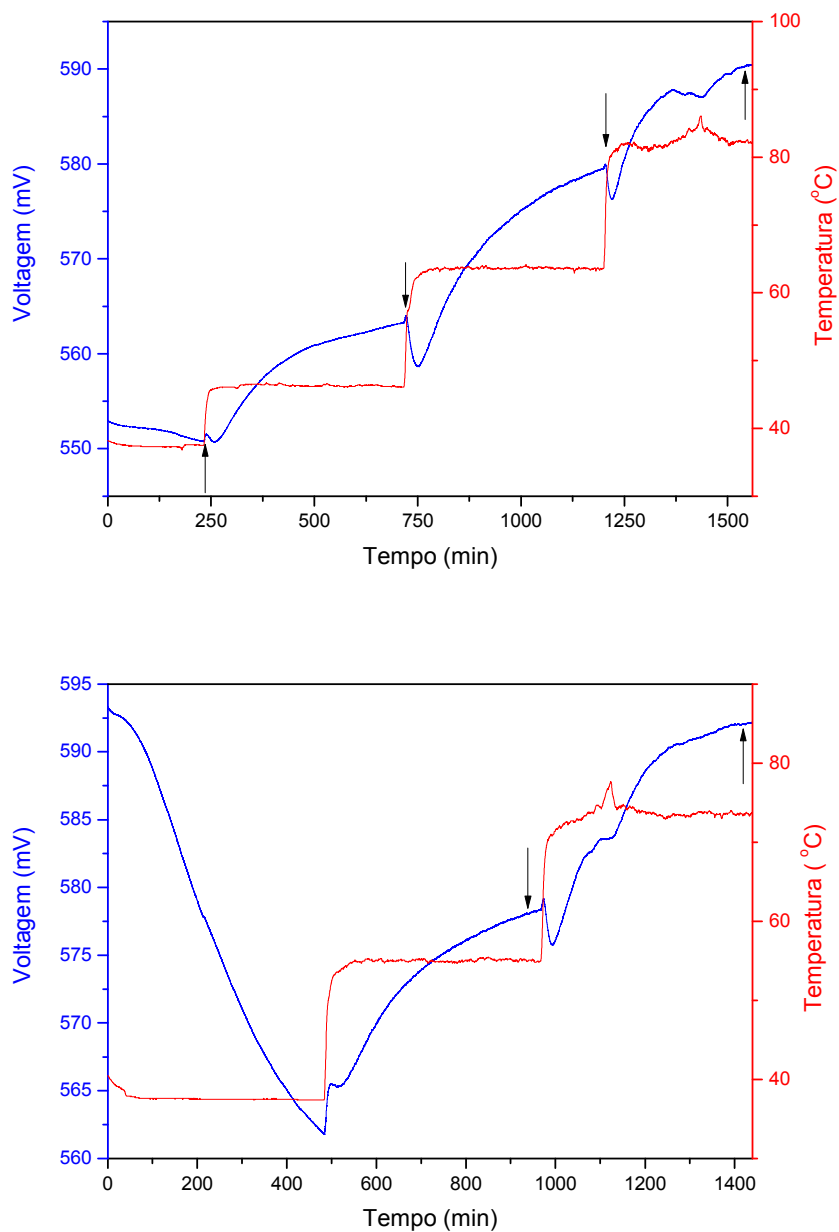


Figura A.7 Primeiro (acima) e segundo (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a segunda célula eletroquímica $C, I_2 / 0,2 AgI / 0,8 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

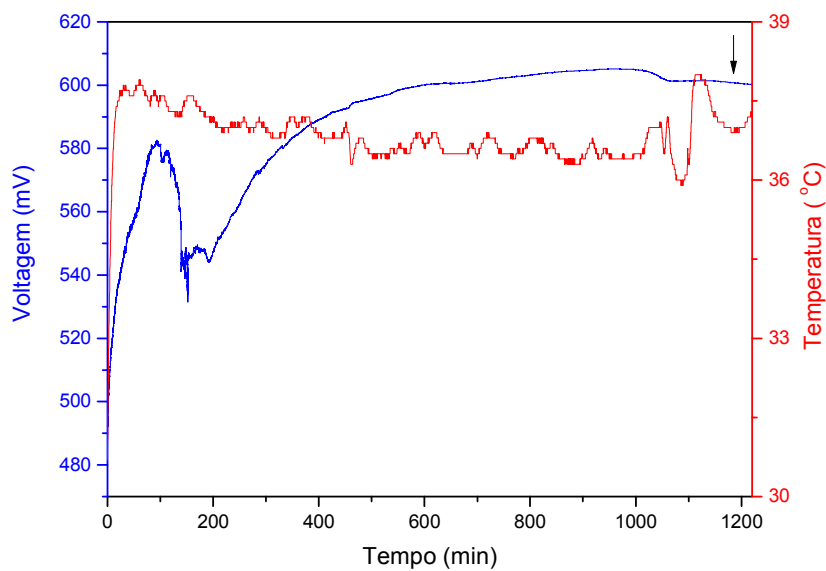


Figura A.8 Primeiro ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica $C, I_2 / 0,3 AgI 0,7 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

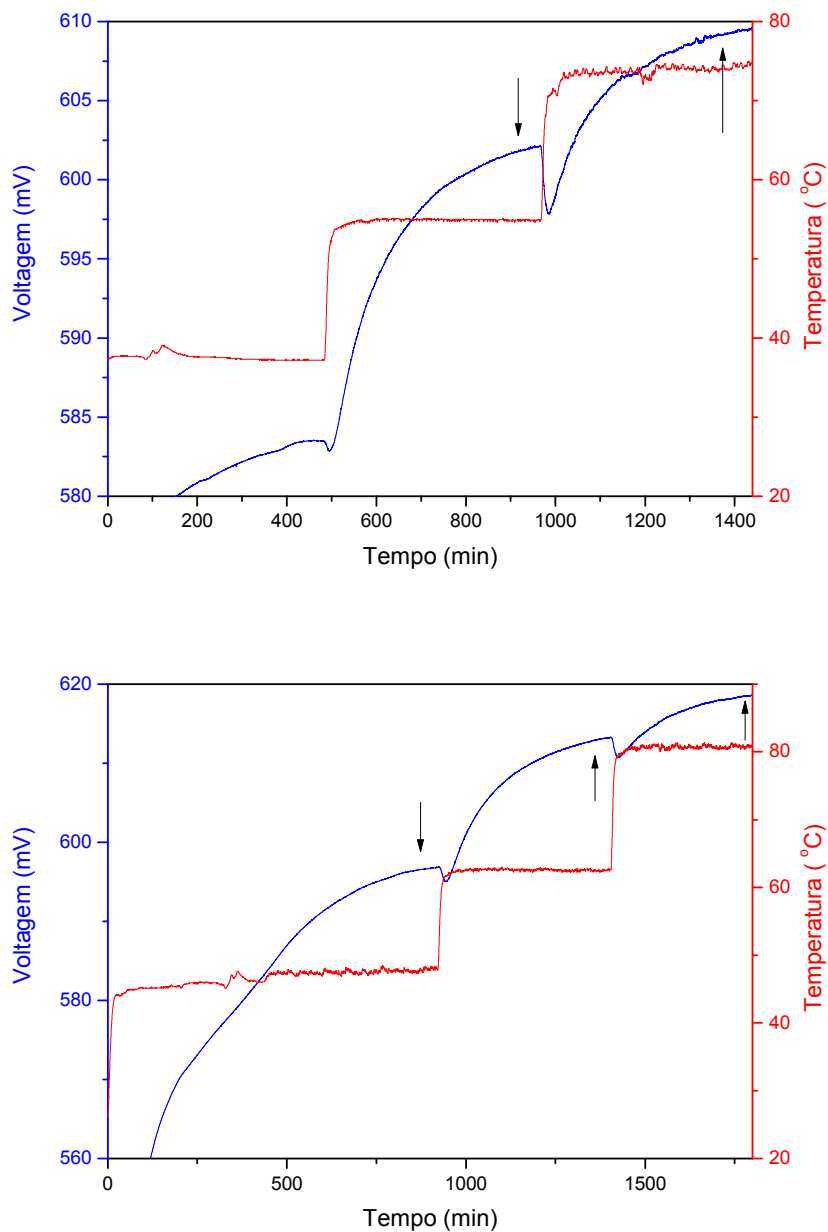


Figura A.9 Primeiro (acima) e segundo (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a segunda célula eletroquímica $C, I_2 / 0,3 AgI / 0,7 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

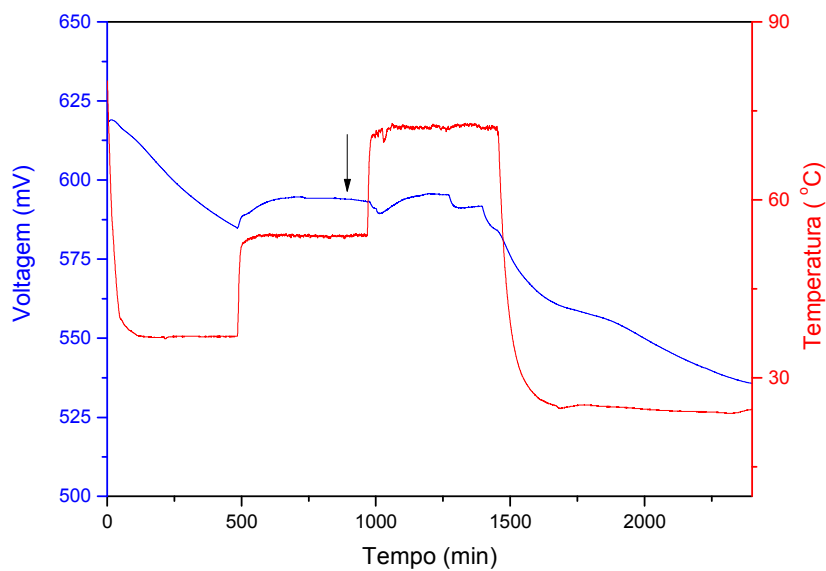


Figura A.10 Terceiro ciclo de medidas de força eletromotriz para a segunda célula eletroquímica C, I₂ / 0,3 AgI 0,7 AgPO₃ / Ag. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

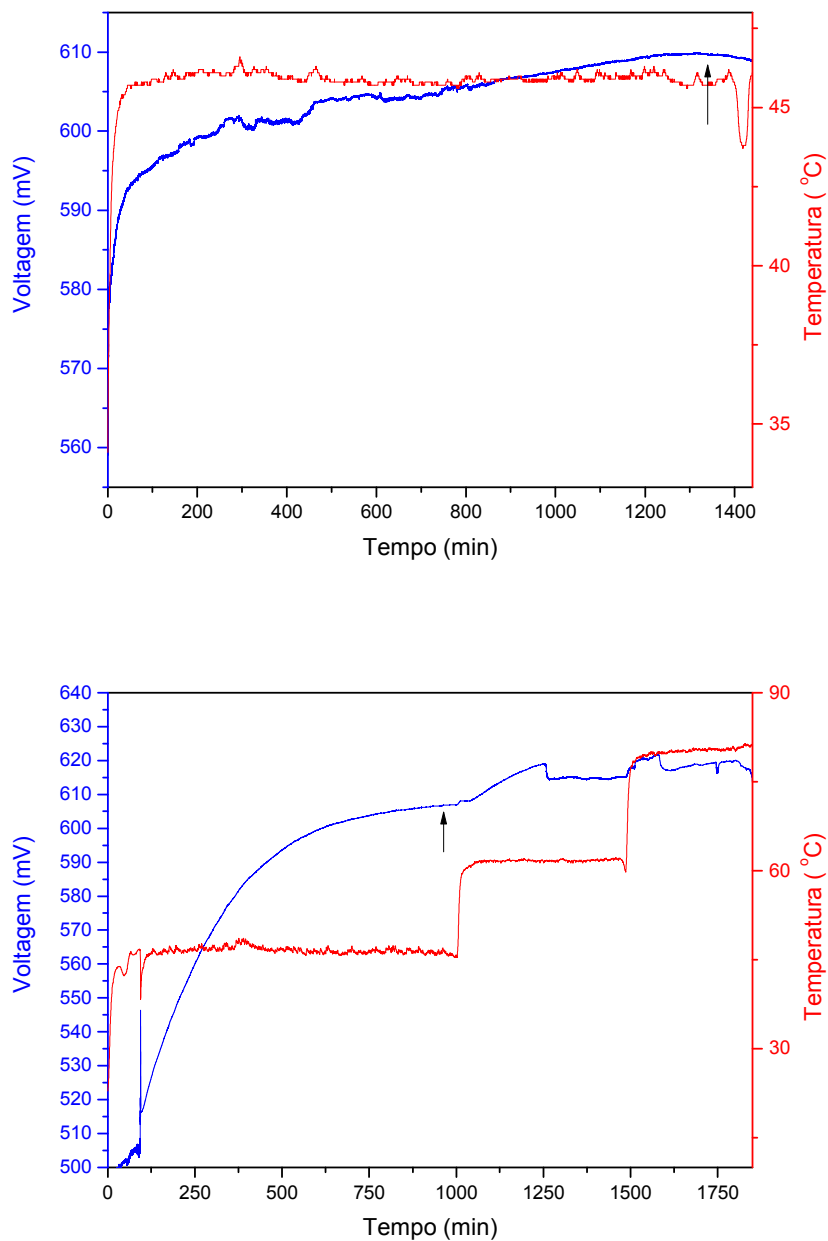


Figura A.11 Primeiro (acima) e segundo (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica $C, I_2 / 0,4 AgI / 0,6 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

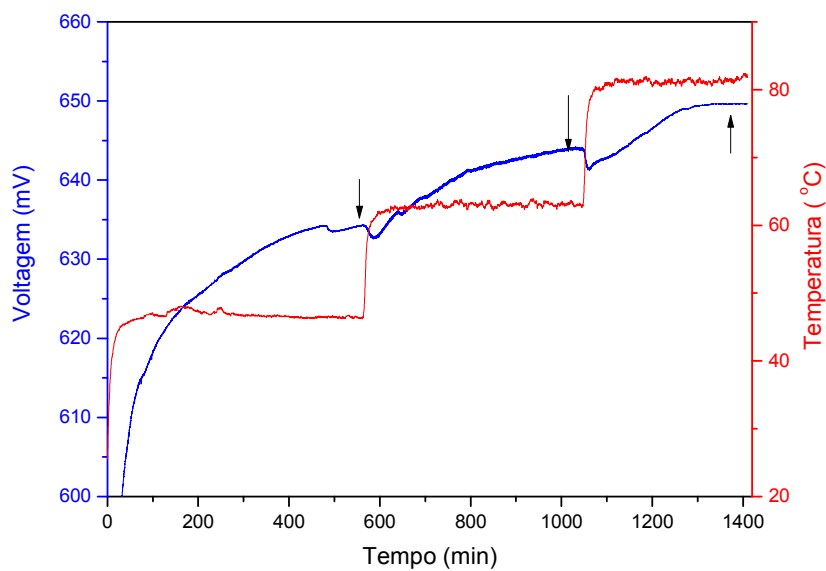


Figura A.12 Primeiro ciclo de medidas de força eletromotriz para a segunda célula eletroquímica C, I₂ / 0,4 AgI 0,6 AgPO₃ / Ag. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

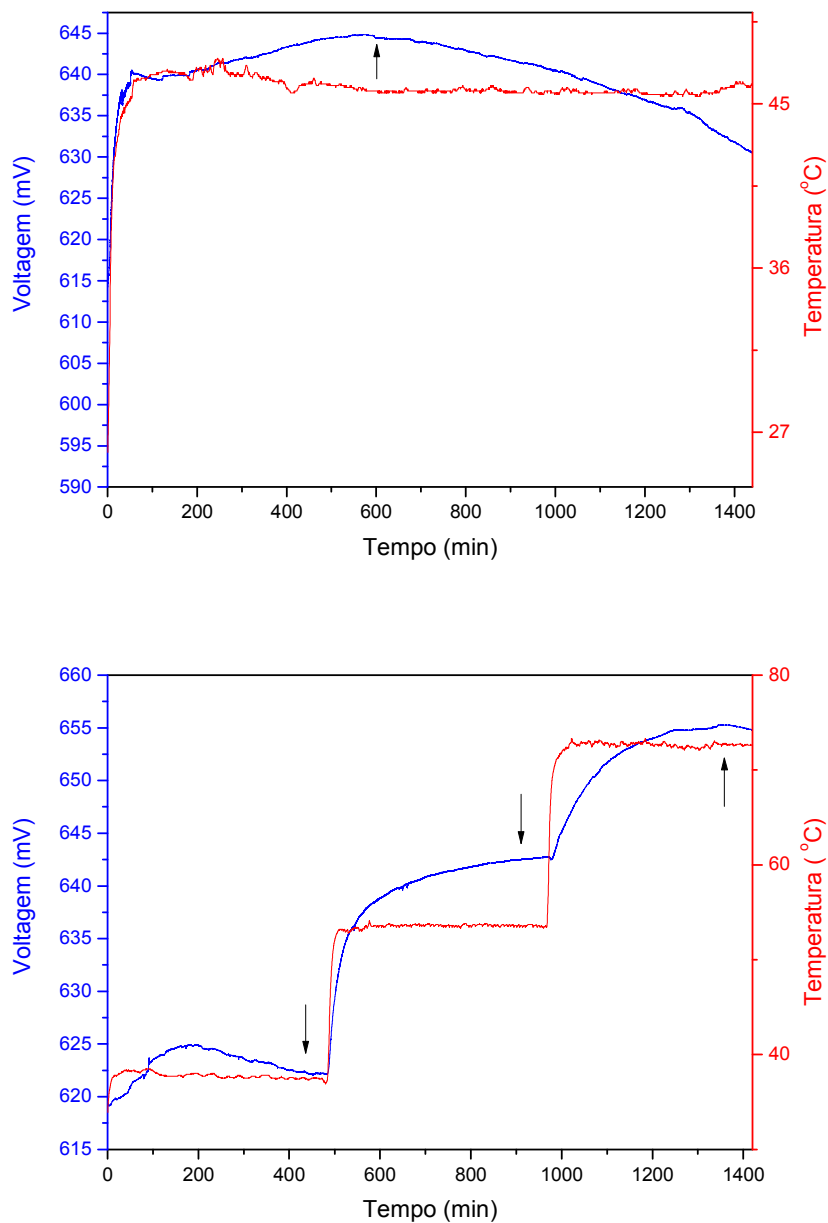


Figura A.13 Primeiro (acima) e segundo (abaixo) ciclo de medidas de força eletromotriz para a primeira célula eletroquímica $C, I_2 / 0,5 AgI / 0,5 AgPO_3 / Ag$. Os valores indicados foram usados na Figura 4.25.

Como vemos nas figuras apresentadas neste apêndice, o desenvolvimento e medida das diferentes células eletroquímicas não foi trivial. Durante as medidas, as principais dificuldades encontradas estão relacionadas à integridade física da célula eletroquímica e evaporação de iodo durante a medida.

O problema da integridade física da célula eletroquímica vem do método de preparo. A quantidade de material usada em cada camada da célula eletroquímica e o tempo e pressão utilizados durante a prensagem da célula alteram a resistência da célula. Portanto, muitas células eletroquímicas nem chegaram a ter sua voltagem registrada, uma vez que as mesmas rachavam, quebravam ou se desfaziam logo após serem retiradas do molde de prensagem. E mesmo algumas que chegavam a ter sua voltagem registrada não suportavam as mudanças de temperatura do forno e se quebravam após algumas horas de medida.

A segunda dificuldade encontrada, relacionada à evaporação de iodo durante a medida, está ligada principalmente à deposição desse em pontos de contato. Com o aumento da pressão parcial de iodo dentro do forno, este se deposita principalmente nos pontos de contato entre a célula eletroquímica e os fios para medida da força eletromotriz, causando mudanças no sinal e perda de contato durante a medida. A melhor maneira encontrada pelo autor para prolongar a eficiência da célula e o tempo de medida foi envolver a célula eletroquímica com alguma barreira física, no caso fita de teflon. A barreira física não impedia totalmente, mas reduzia a perda de iodo e a consequente deposição do mesmo nos contatos de medida.