



**Bruno Miguel  
Gonçalves Melo**

**Vidros fosfatos funcionais para absorção de  
hidrogénio: preparação e caracterização**



**Bruno Miguel  
Gonçalves Melo**

## **Vidros fosfatos funcionais para absorção de hidrogénio: preparação e caracterização**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e coorientação do Professor Doutor Manuel Almeida Valente, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro através da bolsa de Mestrado da ANICT com a referência ANICT-14-ET-1.



Associação Nacional  
de Investigadores em  
Ciência e Tecnologia

Apoio financeiro através de:  
RECI/FIS-NAN/0183/2012  
(FCOMP-01-124-FEDER-027494),  
e Pest-C/CTM/LA0025/2013-14.



GOVERNO DE PORTUGAL  
UNião EUROPEIA  
Fundo Social Europeu



Dedico este trabalho aos meus pais.

## O júri

Presidente	Prof. <sup>a</sup> Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro
Arguente	Prof. Doutor Henrique Leonel Gomes Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Eletrónica e Informática da Universidade do Algarve
Orientador	Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro
Coorientador	Prof. Doutor Manuel Almeida Valente Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## agradecimentos

Gostaria de endereçar em primeiro lugar, a minha gratidão aos meus orientadores Prof. Dr. Manuel Graça e Prof. Dr. Manuel Valente que foram as pessoas com uma contribuição mais direta na realização desta dissertação. Além da motivação e exímia orientação que recebi, agradeço a confiança que me foi depositada para ter alguma autonomia na parte experimental do trabalho, e adquirir competências também no manuseamento dos equipamentos.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosário Soares do Laboratório Central de Análises, pelo auxílio e disponibilidade prestada no tratamento dos resultados de difração de raios-X.

Quero também salientar que foi com enorme prazer que fiz parte do grupo de trabalho do Laboratório de Sólidos Não Cristalinos (LNC) onde coexiste um ambiente amigável e produtivo. Aos elementos deste grupo agradeço o bom ambiente e a ajuda que me disponibilizaram durante este trabalho.

Agradeço também a todos os brilhantes amigos que tive o prazer de criar ao longo desta minha jornada académica, não só pelo apoio e pelos momentos de lazer, mas também pelas horas de estudo e partilha de ideias que existiram neste percurso.

A todos os meus amigos de Ílhavo, que estão presentes "desde sempre" e que também contribuíram para que esta caminhada fosse realizada com boa disposição, incentivo e ambição para chegar ao fim.

Por fim, uma palavra de agradecimento especial para os meus pais, por me proporcionarem a oportunidade de prosseguir a minha formação académica, por acreditarem em mim e acima de tudo por serem excelentes exemplos na minha vida.

palavras-chave

Vidros fosfatos, absorção de hidrogénio, eletrólitos, espectroscopia de Raman, análise térmica diferencial, difração de raios-X, condutividade iónica, condutividade eletrónica, microscópio eletrónico de varrimento

resumo

Os vidros fosfatos têm potencial para atuar como catalisadores na dissociação de vapor de água em hidrogénio e oxigénio, possibilitando a adsorção de hidrogénio na sua superfície. A adição dos óxidos de nióbio e de sódio na sua composição, provoca uma despolimerização das ligações P-O-P características da rede dos vidros fosfatos, aumentando assim o número de oxigénios não ponte disponíveis para formar ligações O-H. A inclusão do óxido de tungsténio nestes sistemas vítreos, promove a oxidação dos átomos de hidrogénio em  $H^+$ , que são absorvidos ao formarem ligações com os oxigénios não ponte. No presente trabalho, foram preparados vidros com as composições  $30PO_{\frac{5}{2}} - 25NbO_{\frac{5}{2}} - 10WO_3 - 25Na_2O - 10[(1-x)BaO - xSrO]$  ( $0 < x < 1$ ) e  $30PO_{\frac{5}{2}} - 25NbO_{\frac{5}{2}} - 10WO_3 - 25A_2O - 10B_2O_3$  (com  $A=Li, Na$  e  $K$ ), através do método de fusão. Os vidros preparados foram tratados termicamente num forno a ar, a temperaturas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C durante 4 horas com base nos resultados da análise térmica diferencial. A análise estrutural dos vidros obtidos foi realizada através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de Raman, e pela determinação da densidade das amostras. Este estudo foi complementado pela observação da morfologia dos vidros pela técnica de microscopia eletrónica de varrimento. A análise da condutividade dc ( $\sigma_{dc}$ ), condutividade ac ( $\sigma_{ac}$ ) e propriedades dielétricas dos vidros (na gama de frequências 100-1MHz), foi realizada em função da temperatura na gama 200-370 K e relacionada com a microestrutura das amostras.

keywords

Phosphate glasses, hydrogen absorption, electrolytes, X-ray powder diffraction, raman spectroscopy, differential thermal analysis, scanning electron microscope

abstract

Phosphate glasses have potential to act as catalyst to dissociate water vapor into hydrogen and oxygen, and thus be able to capture hydrogen in its surface. The addition of sodium and niobium oxides to the glass composition, contributes to the depolymerization of the P-O-P chains increasing the number of non-bridging oxygen in the glass structure, whereas the tungsten plays a major role in the ability of dissociate and form hydrogen protons to bound with the non-bridging oxygen, and thus form OH groups. In the present work, glasses with a composition of  $30\text{PO}_{\frac{5}{2}} - 25\text{NbO}_{\frac{5}{2}} - 10\text{WO}_3 - 25\text{Na}_2\text{O} - 10[(1-x)\text{BaO} - x\text{SrO}]$  ( $0 < x < 1$ ) and  $30\text{PO}_{\frac{5}{2}} - 25\text{NbO}_{\frac{5}{2}} - 10\text{WO}_3 - 25\text{A}_2\text{O} - 10\text{B}_2\text{O}_3$  where A=Li, Na and K were prepared by the melt-quenching method. The as-prepared glasses were heat-treated in air, at 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C and 1000 °C for 4 hours based on the results from differential thermal analysis. The structure of these glasses was analyzed in function of the molar ratio between barium and strontium oxides. Structural studies were conducted by X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy, and density measurements, whereas the bulk and fracture morphology was analyzed by scanning electron microscopy. dc ( $\sigma_{dc}$ ), ac ( $\sigma_{ac}$ ) conductivity and dielectric spectroscopy (100-1MHz) measurements were performed in function of the temperature (200-370 K) and related with their microstructure.





# Conteúdo

---

Lista de siglas e acrónimos .....	iii
Lista de figuras.....	v
Lista de tabelas .....	vii
Capítulo 1 Introdução teórica.....	1
1.1. Motivação .....	1
1.2. Definição de um vidro .....	1
1.3. Princípios para formação de vidros.....	2
1.4. Vidros fosfatos.....	4
1.5. Aplicações dos vidros fosfatos .....	5
1.6. Propriedades elétricas dos vidros .....	8
1.7. Efeito alcalino misto .....	12
Capítulo 2 Técnicas experimentais .....	13
2.1. Preparação das amostras .....	13
2.1.1. Polimento dos vidros .....	14
2.2. Difração de raios-X.....	14
2.3. Medidas de densidade dos vidros.....	15
2.4. Análise térmica diferencial .....	16
2.5. Espectroscopia de Raman .....	17
2.6. Técnicas de caracterização elétrica.....	19
2.6.1. Condutividade D.C.....	19
2.6.2. Condutividade A.C.....	19
2.7. Microscópio eletrónico de varrimento .....	19
Capítulo 3 Discussão experimental.....	21
3.1. Análise térmica diferencial .....	21
3.2. Tratamento térmico dos vidros .....	22
3.3. Difração de raios-X.....	22
3.3.1. Vidros “as-grown” .....	22
3.3.2. Vidros A-(Li, Na, K) tratados termicamente .....	23
3.3.3. Vidros Sr tratados termicamente .....	24

3.4.	Microscopia eletrônica de varrimento.....	25
3.5.	Espectroscopia de Raman .....	27
3.5.1.	Vidros “as-grown” .....	27
3.5.2.	Vidros A-(Li, Na, K) tratados termicamente .....	30
3.5.3.	Vidros Sr tratados termicamente .....	32
3.6.	Medidas de densidade dos vidros.....	34
3.6.1.	Vidros “as-grown” .....	34
3.6.2.	Vidros A-(Li, Na, K) tratados termicamente .....	34
3.6.3.	Vidros Sr tratados termicamente .....	35
3.7.	Caracterização elétrica .....	36
3.7.1.	Vidros A-(Li, Na, K) “as-grown” .....	36
3.7.2.	Vidros Sr “as-grown” .....	40
3.7.3.	Vidros A-(Li, Na, K) tratados termicamente .....	42
3.7.4.	Vidros Sr tratados termicamente .....	45
	Capítulo 4 Conclusões.....	47
	Referências .....	49

## Lista de siglas e acrónimos

---

Tf	Temperatura de solidificação	Freezing temperature
Tg	Temperatura de transição vítrea	Glass transition temperature
BO/BOs	Oxigénio(s) ponte	Bridging oxygen
NBO/NBOs	Oxigénio(s) terminais/não ponte	Non Bridging Oxygen
FCs	Células de combustível	Fuel Cells
PEM	Membrana eletrolítica polimérica	Polymer Electrolyte Membrane
SOFCs	Células de combustível de óxido sólido	Solid Oxide Fuel Cell
D.C./dc	Corrente contínua	Direct Current
A.C./ac	Corrente alternada	Alternating Current
MAE	Efeito alcalino misto	Mixed Alkali Effect
DRX	Difração de raios-X	X-ray diffraction
ATD	Análise Térmica Diferencial	Differential thermal analysis
Tc	Temperatura de cristalização	Crystallization temperature
Tm	Temperatura de fusão	Melting point
REM	Radiação eletromagnética	Electromagnetic radiation
SEM	Microscópio eletrônico de varrimento	Scanning Electron Microscope
EDS	Espectroscopia dispersiva de raios-X	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
TT/TTs	Tratamento(s) Térmico(s)	Heat treatment
RIR	Razão das intensidades de referência	Reference Intensity Ratio
TTB	Tetragonal Tungsténio Bronze	Tetragonal Tungsten Bronze
SNB	Niobato de bário e estrôncio	Strontium Barium Nionate



# Lista de figuras

---

FIGURA 1.1 – REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL: A) ARRANJO SIMÉTRICO E PERIÓDICO DE UM MATERIAL CRISTALINO FORMADO POR UM ÓXIDO COMO $\text{SiO}_2$ B) REDE IRREGULAR TÍPICA DE UM VIDRO SILICATO [3].	2
FIGURA 1.2 – VOLUME ESPECÍFICO VERSUS TEMPERATURA. ADAPTADO DE [2].	2
FIGURA 1.3 – ORGANIZAÇÃO DOS IÕES NUM SILICATO DE SÓDIO. QUANTO MAIOR A PROPORÇÃO DE $\text{Na}_2\text{O}$ INCORPORADO, MAIOR SERÁ O NÚMERO DE PONTOS DE RUTURA NA REDE DE SÍLICA, E CONSEQUENTEMENTE MAIS SE DEBILITARÁ A REDE. A ADIÇÃO DO MODIFICADOR DE REDE PROVOCA A EXISTÊNCIA DE IÕES DE OXIGÊNIO NA REDE VÍTREA COM NÚMEROS DE COORDENAÇÃO DIFERENTES [3].	4
FIGURA 1.4 – TETRAEDRO $\text{PO}_4$ ASSOCIADO À ESTRUTURA DOS VIDROS FOSFATOS [17].	5
FIGURA 1.5 – REPRESENTAÇÃO DA TERMINOLOGIA $Q^n$ [16].	5
FIGURA 1.6 – ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL [19].	6
FIGURA 1.7 – ESQUEMA DA TÉCNICA DE SUBSTITUIÇÃO ELETROQUÍMICA DE IÕES DE SÓDIO POR PROTÕES. ADAPTADO DE [18]. i) DISSOLUÇÃO DO HIDROGÊNIO NO ÂNODO. ii) OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE H NO ÂNODO (Pd) E SUCESSIVA IMPLANTAÇÃO NO VIDRO. VERIFICA-SE TAMBÉM A MIGRAÇÃO DOS $\text{H}^+$ E DOS IÕES DE SÓDIO PARA O CÁTODO (Sn), ONDE OCORRE A REDUÇÃO DO IÃO ALCALINO. iii) EJEÇÃO DOS IÕES PARA FORA DO VIDRO, COMPENSADO POR UMA NOVA IMPLANTAÇÃO DE PROTÕES, REPETINDO O PROCESSO DE I-III. iv) REMOÇÃO COMPLETA DOS IÕES DE SÓDIO, COM A SUA SUBSTITUIÇÃO POR $\text{H}^+$ .	7
FIGURA 1.8 – ALTERAÇÃO DO POTENCIAL ELÉTRICO AO APLICAR UM CAMPO EXTERNO (A) E ESQUEMA DO POTENCIAL ALEATÓRIO (B) [25].	9
FIGURA 1.9 – VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE UM SISTEMA VÍTREO	12
FIGURA 2.1 – FOTOGRAFIA DE PEDAÇOS DE CADA VIDRO “AS-GROWN” ESCOLHIDOS E SUBMETIDOS A UM POLIMENTO, PARA REALIZAR AS MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.	13
FIGURA 2.2 – ILUSTRAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NOS PLANOS ATÔMICOS DE UM CRISTAL [31].	15
FIGURA 2.3 – ESQUEMA DE UM BLOCO EXISTENTE NUM EQUIPAMENTO DE ATD, ONDE É COLOCADA A AMOSTRA E O MATERIAL DE REFERÊNCIA. ADAPTADO DE [33].	16
FIGURA 2.4 – GRÁFICO DE ATD TÍPICO DE UM VIDRO. ADAPTADO DE [33].	16
FIGURA 2.5 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DISPERSÃO DE RAYLEIGH E DE RAMAN. ADAPTADO DE [36].	18
FIGURA 2.6 – ESQUEMA COM REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM DIAGRAMA DE ENERGIAS, ILUSTRANDO A DIFERENÇA ENTRE A DISPERSÃO DE RAMAN RESSONANTE E A FLUORESCÊNCIA [35].	18
FIGURA 3.1 – ATD DOS VIDROS Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100) “AS-GROWN” COM UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN.	21
FIGURA 3.2 – ATD DOS VIDROS A-(Li, Na, K) “AS-GROWN” COM UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 10 °C/MIN.	22
FIGURA 3.3 – DIFRATOGRAMA REALIZADO À TEMP. AMBIENTE AOS VIDROS “AS-GROWN”: A) A-(Li, Na, K) B) Sr-(0, 50, 100).	23
FIGURA 3.4 – DIFRATOGRAMA REALIZADO À TEMPERATURA AMBIENTE AOS VIDROS: A) A-Li TRATADO TERMICAMENTE A 700, 800 E 1000 °C B) A-Na TRATADO TERMICAMENTE A 800 E 1000 °C C) A-K TRATADO TERMICAMENTE A 800 °C.	24
FIGURA 3.5 – DIFRATOGRAMA REALIZADO À TEMPERATURA AMBIENTE AO VIDRO Sr-80 COM TT A: A) 800 °C B) 1000 °C.	25
FIGURA 3.6 – MICROGRAFIA DE SEM DA SUPERFÍCIE DO VIDRO A-Li “AS-GROWN” COM AMPLIAÇÃO DE: A) 10 <sup>4</sup> x B) 2000x.	25
FIGURA 3.7 – MICROGRAFIA DE SEM DA SUPERFÍCIE DO VIDRO A-Na “AS-GROWN”, COM UMA AMPLIAÇÃO DE 10 <sup>4</sup> x.	26
FIGURA 3.8 – MICROGRAFIA DE SEM DA SUPERFÍCIE DO VIDRO A-K “AS-GROWN”, COM UMA AMPLIAÇÃO DE 10 <sup>4</sup> x.	26
FIGURA 3.9 – MICROGRAFIA DE SEM NUMA ZONA DE FRATURA DAS AMOSTRAS “AS-GROWN”: A) Sr-0 B) Sr-20 C) Sr-50 D) Sr-60 E) Sr-80 F) Sr-100.	27
FIGURA 3.10 – DECONVOLUÇÕES DOS ESPECTROS DE RAMAN REALIZADOS À TEMPERATURA AMBIENTE, AOS VIDROS “AS-GROWN”: A) A-K B) A-Na C) A-Li.	27

FIGURA 3.11 – ESPECTROS DE RAMAN REALIZADOS À TEMPERATURA AMBIENTE, AOS VIDROS “AS-GROWN”: A) SR-0 COM DECONVOLUÇÕES B) SR-60 COM DECONVOLUÇÕES C) SR-80 COM DECONVOLUÇÕES D) SR-(0, 20, 50, 60, 80, 100).	29
FIGURA 3.12 – ÁREA DAS BANDAS OBTIDAS NAS DECONVOLUÇÕES DOS ESPECTROS DE RAMAN DOS VIDROS	30
FIGURA 3.13 – ESPECTROS DE RAMAN REALIZADOS À TEMPERATURA AMBIENTE, AOS VIDROS TRATADOS TERMICAMENTE: A) A-K B) A-NA C) A-Li	31
FIGURA 3.14 – ESPECTROS DE RAMAN REALIZADOS À TAMB AOS VIDROS SR TRATADOS TERMICAMENTE:	33
FIGURA 3.15 – VALORES EXPERIMENTAIS DA DENSIDADE DOS VIDROS A) A-(Li, Na, K) B) SR-(0, 20, 50, 60, 80, 100).	34
FIGURA 3.16 – VALORES EXPERIMENTAIS DA DENSIDADE DOS VIDROS A-(Li, Na, K) TRATADOS TERMICAMENTE.	35
FIGURA 3.17 – VALORES EXPERIMENTAIS DA DENSIDADE DOS VIDROS SR-(0, 20, 50, 60, 80, 100) TRATADOS TERMICAMENTE.	36
FIGURA 3.18 – LOGARITMO DA CONDUTIVIDADE DC EM FUNÇÃO DE $1000/T$ PARA OS VIDROS A-(Li, Na, K). <i>INSET</i> DO LOGARITMO NEPERIANO DA $\Sigma_{DC}$ EM FUNÇÃO DE $1000/T$ , USADO PARA CALCULAR A EA PELA LEI DE ARRHENIUS.	37
FIGURA 3.19 – LOGARITMO DA CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DE $1000/T$ PARA OS VIDROS A-(Li, Na, K). <i>INSET</i> DO LOGARITMO NEPERIANO DA $\Sigma_{AC}$ EM FUNÇÃO DE $1000/T$ , USADO PARA CALCULAR A EA PELA LEI DE ARRHENIUS.	38
FIGURA 3.20 – A) CONSTANTE DIELETRICA B) PERDAS DIELETRICAS C) FATOR DE PERDAS, EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA D) MÓDULO DIELETRICO, PARA AS AMOSTRAS A-(Li, Na, K) À TEMPERATURA 300 K.	39
FIGURA 3.21 – $M''$ VS. FREQUÊNCIA, PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DAS AMOSTRAS: A) A-Li B) A-NA.	39
FIGURA 3.22 – LOGARITMO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO ( $\tau$ ), DETERMINADOS NO SOFTWARE WINFIT PELO AJUSTE AO MODELO HAVRILIAK-NEGAMI, EM FUNÇÃO EM FUNÇÃO DE $1000/T$ , PARA AS AMOSTRAS: A) A-Li B) A-NA.	40
FIGURA 3.23 – LOGARITMO DA CONDUTIVIDADE DC EM FUNÇÃO DE $1000/T$ PARA OS VIDROS SR. <i>INSET</i> DO LOGARITMO NEPERIANO DA $\Sigma_{DC}$ EM FUNÇÃO DE $1000/T$ , USADO PARA CALCULAR A EA PELA LEI DE ARRHENIUS.	40
FIGURA 3.24 – LOGARITMO DA CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DE $1000/T$ PARA OS VIDROS SR. <i>INSET</i> DO LOGARITMO NEPERIANO DA $\Sigma_{AC}$ EM FUNÇÃO DE $1000/T$ , USADO PARA CALCULAR A EA PELA LEI DE ARRHENIUS.	41
FIGURA 3.25 – CONDUTIVIDADE E EA (DC E AC) DOS VIDROS SR “AS-GROWN” EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SR/(SR+BA).	42
FIGURA 3.26 – A) CONSTANTE DIELETRICA B) PERDAS DIELETRICAS C) MÓDULO DIELETRICO D) FATOR DE PERDAS, EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA AS AMOSTRAS SR À TEMPERATURA 300 K.	42
FIGURA 3.27 – MEDIDA REALIZADA À TAMB DO MÓDULO DIELETRICO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA AS AMOSTRAS A-(Li, Na, K) TRATADAS TERMICAMENTE A 500°C.	43
FIGURA 3.28 – VALORES DE $E'$ (A), $\Sigma_{AC}$ (B) E $TAN(\Delta)$ (C) À TEMPERATURA AMBIENTE E FREQUÊNCIA DE 10 KHZ DOS VIDROS A-(Li, Na, K), EM FUNÇÃO DE CADA TEMPERATURA DE TRATAMENTO.	44
FIGURA 3.29 – REPRESENTAÇÃO DE: A) CONSTANTE DIELETRICA B) CONDUTIVIDADE AC C) FATOR DE PERDAS, À TEMPERATURA AMBIENTE E EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA AS AMOSTRAS A-(Li, Na, K) TRATADAS TERMICAMENTE A 800°C.	44
FIGURA 3.30 – VALORES DE $E'$ (A), $\Sigma_{AC}$ (B) E $TAN(\Delta)$ (C) À TEMPERATURA AMBIENTE E FREQUÊNCIA DE 10 KHZ DOS VIDROS SR-(0, 20, 50, 60, 80, 100), EM FUNÇÃO DE CADA TEMPERATURA DE TRATAMENTO.	46
FIGURA 3.31 – A) $E'$ B) $\Sigma_{AC}$ , À TAMB E EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, PARA AS AMOSTRAS SR COM TT A 800°C.	46

# Lista de tabelas

---

TABELA 2.1 – COMPOSIÇÃO MOLAR E DENOMINAÇÃO ESCOLHIDA PARA AS AMOSTRAS COM ÓXIDOS ALCALINOS. ....	13
TABELA 2.2 – COMPOSIÇÃO MOLAR E DENOMINAÇÃO ESCOLHIDA PARA AS AMOSTRAS COM SrO E BaO. ....	13
TABELA 3.1 – VALORES OBTIDOS PELA ATD DA $T_g$ , TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO E GRAU DE ESTABILIDADE TÉRMICA DOS VIDROS SR “AS-GROWN”.....	21
TABELA 3.2 – VALORES OBTIDOS PELA ATD, PARA A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA, TEMPERATURA(S) DE CRISTALIZAÇÃO E GRAU DE ESTABILIDADE TÉRMICA DOS VIDROS A-(Li, Na, K) “AS-GROWN”.....	22
TABELA 3.3 – POSIÇÃO (EM $cm^{-1}$ ) DOS MODOS VIBRACIONAIS DOS ESPECTROS DE RAMAN DOS VIDROS A-(Na, K) “AS- GROWN”, E A SUA RESPECTIVA ATRIBUIÇÃO. COM $\nu$ =ESTIRAMENTOS, S=SIMÉTRICO E $\Delta$ =DEFORMAÇÕES. ....	28
TABELA 3.4 – POSIÇÃO (EM $cm^{-1}$ ) DOS MODOS VIBRACIONAIS DOS ESPECTROS DE RAMAN DO VIDRO A-Li “AS-GROWN”, E A SUA RESPECTIVA ATRIBUIÇÃO. COM $\nu$ =ESTIRAMENTOS, S=SIMÉTRICO E $\Delta$ =DEFORMAÇÕES. ....	28
TABELA 3.5 – POSIÇÃO (EM $cm^{-1}$ ) DOS MODOS VIBRACIONAIS DOS ESPECTROS DE RAMAN DOS VIDROS SR “AS-GROWN”, E A SUA RESPECTIVA ATRIBUIÇÃO. COM $\nu$ =ESTIRAMENTOS, S=SIMÉTRICO E $\Delta$ =DEFORMAÇÕES. ....	30
TABELA 3.6 – VALORES DA $\Sigma$ E $E_a$ (DC E AC), $E'$ E $TAN(\Delta)$ DOS VIDROS A-(Li, Na, K) “AS-GROWN” A 300 K. E 10 KHZ	37
TABELA 3.7 – VALORES DA $\Sigma$ E $E_a$ (DC E AC), $E'$ E $TAN(\Delta)$ PARA OS VIDROS SR “AS-GROWN” À TEMPERATURA 300 K E 10 KHZ.....	41
TABELA 3.8 – VALORES DE $\Sigma_{AC}$ E $TAN \Delta$ OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE ( $T_{AMB}$ ) E À FREQUÊNCIA 10 KHZ. OS VIDROS ASSINALADOS COM * NO FATOR DE PERDAS MANIFESTARAM A PRESENÇA DE UMA RELAXAÇÃO SEGUNDO O FORMALISMO M”.....	43
TABELA 3.9 – VALORES DE $\Sigma_{AC}$ E $TAN \Delta$ OBTIDOS À TEMPERATURA AMBIENTE ( $T_{AMB}$ ) E À FREQUÊNCIA 10 KHZ. OS VIDROS ASSINALADOS COM * NO FATOR DE PERDAS MANIFESTARAM A PRESENÇA DE UMA RELAXAÇÃO SEGUNDO O FORMALISMO M”.....	45





# CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

## 1.1. MOTIVAÇÃO

O presente trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização, estrutural, morfológica, elétrica e térmica de vidros fosfatos funcionais com potencial para adsorver prótons de hidrogénio na sua superfície e posterior difusão para os oxigénios não ponte da rede com os quais ficam ligados. Este género de vidros permitem alcançar elevada condutividade protónica, característica essencial para a sua inclusão e utilização em eletrólitos de células de combustíveis. Foram estudadas duas composições de vidros diferentes, sendo no entanto, a sua base vítrea idêntica. Esta é constituída por pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) e dois óxidos de metais de transição, o trióxido de tungsténio ( $WO_3$ ) e o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ). Numa das composições examinaram-se as propriedades conferidas pela adição de óxidos alcalinos ( $Li_2O$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$ ) e de trióxido de boro ( $B_2O_3$ ). Na segunda composição, a base vítrea foi dopada com óxido de sódio e dois óxidos de metais alcalino-terrosos ( $SrO$  e  $BaO$ ) em diferentes percentagens molares.

A estrutura desta dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos. No primeiro capítulo será apresentado o estado de arte, as aplicações e estrutura constituinte dos vidros fosfatos. O segundo capítulo aborda a preparação das amostras e a descrição das técnicas experimentais utilizadas. A apresentação e discussão de dados é feita no terceiro capítulo. Por fim, no quarto capítulo apresentam-se as conclusões depreendidas pelo trabalho realizado, e algumas sugestões para trabalho futuro.

## 1.2. DEFINIÇÃO DE UM VIDRO

A definição de um vidro pode ser apresentada segundo várias interpretações. No entanto, entre todos os vidros encontrados até à data, existem duas características comuns que podem ser utilizadas para a sua definição: Um vidro é um sólido amorfo, caracterizado pela ausência de periodicidade de longo alcance na sua estrutura atómica (Figura 1.1) e que adicionalmente apresenta um fenómeno de transição vítrea [1]. Este fenómeno de relaxação atómica a curta distância, ocorre numa gama de temperaturas designada por região de transição vítrea, na qual, o material passa de um estado líquido para sólido, preservando um arranjo estrutural desordenado. Verifica-se igualmente, que nesta região as propriedades mecânicas e térmicas do material tornam-se dependentes do tempo. Qualquer material orgânico, inorgânico ou metálico, independentemente do seu processo de síntese, se exibir uma transição vítrea, é considerado um vidro [1].

Para uma melhor compreensão do fenómeno de transição vítrea, este processo é normalmente discutido através de um gráfico de entalpia ou volume específico em função da temperatura. Analisando a figura 1.2, verifica-se que ao arrefecer um líquido de um estado inicial  $A$ , o seu volume diminui continuamente ao longo de  $\overline{AB}$ . Se a taxa de arrefecimento for lenta, ocorrerá a cristalização a uma determinada temperatura de solidificação  $T_f$ . Nesta temperatura, o volume do material decresce abruptamente de  $B$  para  $C$ , e a partir desse ponto o sólido sofre uma contração à medida que se reduz a temperatura ao longo de  $\overline{CB}$ . Contrariamente, se a taxa de arrefecimento for rápida, o líquido pode ser arrefecido a uma temperatura inferior a  $T_f$  sem que ocorra a cristalização. Nestas condições é obtido um líquido sobrearrefecido, cujo volume diminui ao longo de  $\overline{BE}$  com o arrefecimento. A uma dada temperatura,  $T_g$ , o declive do gráfico do volume

específico em função da temperatura sofre uma alteração significativa e passa a ser representado por uma reta praticamente paralela à reta  $\overline{CD}$  da contração sofrida pelo cristal.  $T_g$  é designada por temperatura de transição vítrea e apenas para valores abaixo desta é obtido um vidro. O ponto  $E$  do gráfico onde se verifica a  $T_g$  varia com a taxa de arrefecimento do material fundido, sendo mais apropriado falar numa região de transição vítrea do que num ponto fixo [2]. Embora a formação de um vidro ocorra numa determinada gama de temperaturas, a  $T_g$  é ainda assim um indicador útil da temperatura aproximada em que ao arrefecer o líquido sobrearrefecido, este fica sólido [1]. À medida que a temperatura do líquido sobrearrefecido é diminuída, a sua viscosidade aumenta até um ponto em que os átomos do líquido ficam incapacitados de se ordenarem para a sua estrutura de equilíbrio durante o tempo disponível do processo [1]. No ponto  $T_g$  a viscosidade do material tem um valor bastante elevado, sensivelmente  $10^{13}$  poise [2].

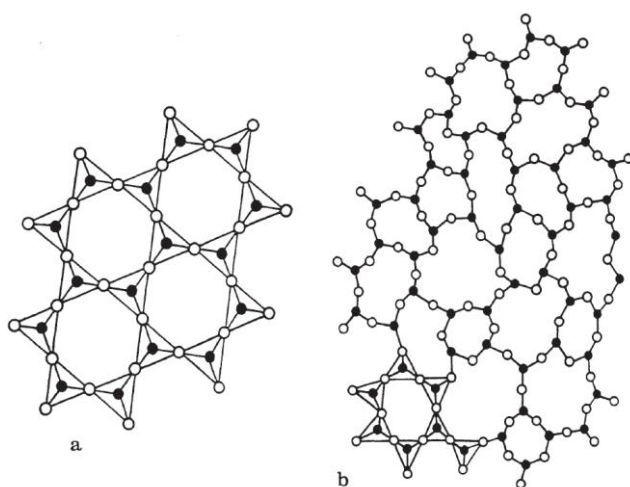


FIGURA 1.1 – Representação bidimensional: a) Arranjo simétrico e periódico de um material cristalino formado por um óxido como  $\text{SiO}_2$  b) Rede irregular típica de um vidro silicato [3].

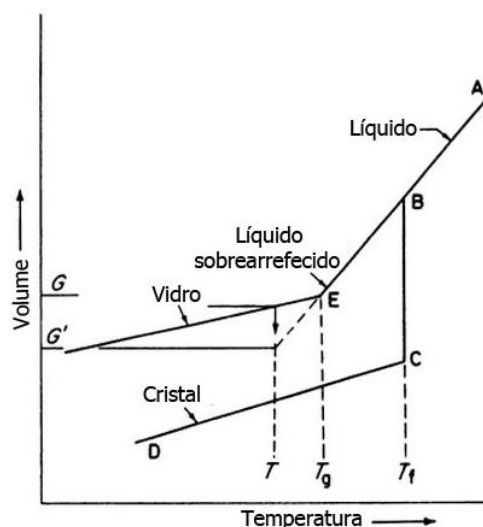


FIGURA 1.2 – Volume específico versus Temperatura. Adaptado de [2].

Os vidros são tradicionalmente formados através do processo descrito de arrefecimento brusco de um material fundido. A fusão do material pode ser obtida pelo aquecimento em diferentes tipos de fornos como, elétricos, de radio frequências ou de micro-ondas. No entanto, existem outras técnicas para a síntese de vidros, como deposição química em fase vapor, processamento sol-gel de soluções ou ainda irradiação de neutrões em materiais cristalinos [1].

#### 1.3. PRINCÍPIOS PARA FORMAÇÃO DE VIDROS

O primeiro cientista a investigar a constituição dos vidros considerando-os como líquidos sobrearrefecidos foi Tamman [4-6]. Apesar de o seu modelo da imobilização de uma estrutura atómica semelhante à dos líquidos ter sido um pouco genérico, foi historicamente significativo uma vez que marcou o início do estudo deste tema [3].

O trabalho de Goldschmidt (1926) [7] permitiu concluir que materiais com uma fórmula geral  $R_nO_m$  têm maior facilidade em vitrificar quando a razão entre o raio iónico do cátion  $R$ , e do anião (oxigénio) está entre 0,2 e 0,4. Uma vez que estes óxidos têm tendência a formar cátions ligados a quatro iões de oxigénio numa forma tetraédrica, Goldschmidt acreditou que uma configuração tetraédrica do óxido seria um pré-requisito para a formação de um vidro [1, 2].

Uns anos mais tarde, Zachariasen [8] propôs algumas regras empíricas que os óxidos devem satisfazer em ordem a serem formadores de vidros.

- 1) O número de átomos de oxigénio que circundam o catião (designado por número de coordenação), deve ser pequeno.
- 2) Cada átomo de oxigénio pode ser compartilhado no máximo por dois catiões.
- 3) Os poliedros de coordenação devem estar interligados por vértices, e nunca por arestas ou faces.
- 4) Cada poliedro de coordenação deve compartilhar pelo menos três vértices com outros poliedros.

As primeiras três condições permitem que sejam formadas redes livres de orientações, enquanto a última regra garante a extensão tridimensional da rede.

Zachariasen, estabeleceu ainda uma classificação para os catiões dos vidros óxidos, que permitiu caracterizar os elementos constituintes dos vidros em três categorias [2, 3]:

1) Formadores de rede, por ex.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Formam a estrutura fundamental do vidro, na medida em que podem formar vidros por si só, ou combinados com outros compostos. Os catiões destas moléculas possuem um número de coordenação geralmente igual a três ou quatro. Existem ainda alguns óxidos como  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  designados por formadores de rede condicionais, que apesar de não formarem um vidro isoladamente, são capazes de o fazer quando são fundidos com uma quantidade apropriada de um segundo óxido.

2) Modificadores de rede (exemplo os óxidos alcalinos (exceto o óxido frâncio)) não formam isoladamente um vidro, contudo, quando fundidos com uma quantidade adequada de um formador de rede é possível a formação do vidro. Os elementos desta categoria têm tipicamente um número de coordenação entre seis e oito. A adição de modificadores de rede a um sistema vítreo (Figura 1.3) visa diminuir a estabilidade da rede e conseqüentemente baixar a temperatura de amolecimento. Provoca, também, uma diminuição da rigidez mecânica, um aumento do coeficiente de expansão térmica, um deterioramento da resistência ao choque térmico e um maior risco de desvitrificação [9].

3) Intermediários, são elementos que podem-se comportar como formadores ou modificadores de rede, uma vez que, ainda que não formem isoladamente um vidro, podem completar a composição das estruturas vítreas.

Os critérios para a formação de um vidro relativamente às suas ligações químicas, foram discutidos por Smekal [10]. Segundo este, os vidros podem ser formados por compostos que contêm ligações atômicas com um carácter intermédio entre ligações puramente covalentes e puramente iónicas [1]. Uma vez que nas ligações iónicas os iões mantêm-se unidos pela atração coulombiana não direcional, compostos altamente iónicos não têm propensão em formar estruturas periódicas [1]. Contrariamente, as ligações covalentes têm ângulos e comprimentos bem definidos que são incompatíveis com o arranjo aleatório dos átomos de um vidro [1]. Os formadores de vidros podem ser categorizados em três classes: os inorgânicos com ligações atômicas parcialmente iónicas e covalentes; os elementos (por exemplo S, Se) quando se formam redes com ligações intramoleculares covalentes e ligações intermoleculares de Van der Waals. E podem-se ainda definir os compostos orgânicos, que são classificados por promoverem a formação de moléculas volumosas, partilhando igualmente ligações intramoleculares do tipo covalente, e ligações entre as cadeias intermoleculares Van der Waals [1, 2].

Atendendo a que o rearranjo estrutural que ocorre durante o processo de cristalização de um material envolve a dissociação e a formação de ligações interatômicas, antecipar uma relação entre a força dessas ligações e a aptidão de um material formar um vidro não será descabido [2]. Esta ligação foi investigada por Sun *et al.* [11] comprovando que os óxidos formadores de vidros têm de facto uma energia de ligação elevada.

No presente documento têm sido discutidos e apresentados vidros formados por óxidos, no entanto, também podem ser sintetizados vidros calcogenetos ou vidros fluoretos. Os vidros calcogenetos são baseados nos elementos S, Se e Te e podem ser obtidos através da sua combinação com outros elementos como por ex. Ge, Si, As, Sb e P, originando ligações essencialmente covalentes.

Este tipo de vidros possui elevada transmissão na zona do infravermelho e absorvem em toda a gama do visível, pelo que tipicamente apresentam uma cor preta opaca, com exceção do  $\text{GeS}_2$  (cor amarela) e do  $\text{As}_2\text{S}_3$  (cor vermelha) [12]. Destacam-se as suas aplicações na área das fibras óticas, em materiais fotoelétricos ou ainda em câmaras de visão noturna [12].

Existe igualmente interesse na investigação dos vidros fluoretos, especialmente os que incorporam metais pesados. Estes sistemas vítreos possuem propriedades óticas promissoras para a sua inclusão em aplicações na área das telecomunicações (fibras óticas) e são transparentes na região intermédia do infravermelho [13]. Alguns exemplos são ZBLAN ( $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$ ), CLAP ( $\text{CdF}_2 - \text{LiF} - \text{AlF}_3 - \text{PbF}_2$ ) ou BZnYbT ( $\text{BaF}_2 - \text{ZnF}_2 - \text{YbF}_3 - \text{ThF}_4$ ) em que fluoretos como  $\text{AlF}_3$  ou  $\text{NaF}$  são adicionados para aumentar a resistência destes vidros à desvitrificação [13, 14].

#### 1.4. VIDROS FOSFATOS

A seguir à sílica e ao trióxido de boro, o pentóxido de fósforo ocupa o terceiro lugar na ordem de importância dos óxidos formadores de rede [9].

Como nos vidros silicatos, a estrutura de um vidro fosfato não apresenta periodicidade da rede a longo alcance, mas possui periodicidade numa curta distância. O componente formador de rede neste tipo de vidros é o  $\text{P}_2\text{O}_5$ , e a sua base estrutural é um tetraedro (Figura 1.4) constituído por um átomo de fósforo no centro, ligado a quatro átomos de oxigénio localizados nos vértices (o grupo simples é o  $(\text{PO}_4)^{-3}$  intitulado por ortofosfato) [9]. Atendendo a que um dos átomos de oxigénio está ligado ao átomo de fósforo através duma ligação dupla, apenas três átomos de oxigénio podem atuar como pontes de oxigénio do tipo P-O-P para estabelecer ligações entre tetraedros  $(\text{PO}_4)^{-3}$  [15]. Os átomos de oxigénio destas ligações P-O-P são designados por oxigénios ponte, ou BO (sigla de "Bridging Oxygen"). Os tetraedros são classificados usando uma terminologia  $Q^n$ , onde o expoente n representa o número de BO por tetraedro (Figura 1.5). Além dos ortofosfatos ( $Q^0$ ), podem-se encontrar tetraedros classificados como  $Q^1$  (denominados por pirofosfatos, com carga elétrica -2),  $Q^2$  (metafosfatos, carga elétrica -1) ou  $Q^3$  (ultrafosfatos,

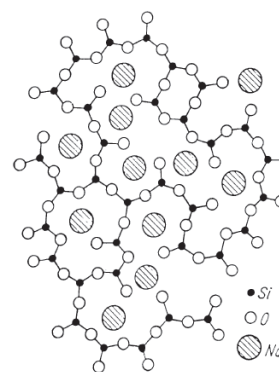


FIGURA 1.3 – Organização dos íons num silicato de sódio. Quanto maior a proporção de  $\text{Na}_2\text{O}$  incorporado, maior será o número de pontos de rutura na rede de sílica, e consequentemente mais se debilitará a rede. A adição do modificador de rede provoca a existência de íons de oxigénio na rede vítrea com números de coordenação diferentes [3].

carga elétrica neutra). A estrutura dos vidros fosfatos pode assim ser descrita como uma rede de poliedros  $PO_4$  interligados por ligações covalentes com os oxigénios ponte [16]. A adição de óxidos modificadores de rede como  $Na_2O$  ou  $CaO$  provoca a despolimerização da rede referida anteriormente, representada neste caso pela rutura das ligações P-BO-P e pela formação de oxigénios terminais/não ponte (NBOs). Como consequência, a estrutura do vidro sofre disrupção e deixa de ser constituída exclusivamente por ligações covalentes P-O-P, passando a se verificar ligações iônicas com NBOs [15].

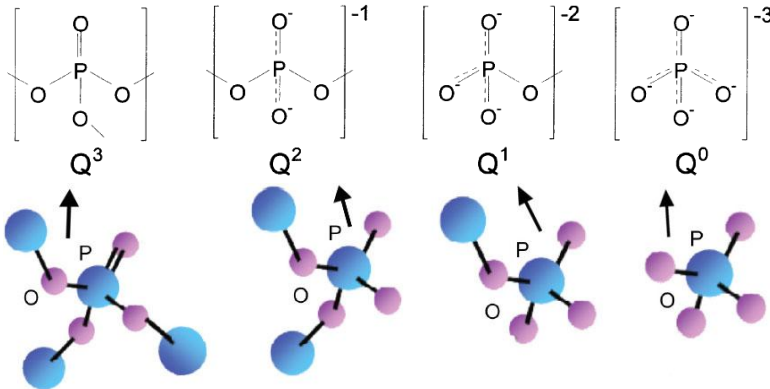


FIGURA 1.4 - Tetraedro  $PO_4$  associado à estrutura dos vidros fosfatos [17].

FIGURA 1.5 - Representação da terminologia  $Q^n$  [16].

### 1.5. APLICAÇÕES DOS VIDROS FOSFATOS

Um dos maiores desafios XXI será certamente, a obtenção de fontes de energia limpas e sustentáveis, com uma eficiência suficiente para eliminar a necessidade da utilização de combustíveis fósseis. Uma das soluções mais promissoras é utilização do hidrogénio como combustível substituinte do petróleo, sendo uma das aplicações de maior destaque desta área, as células de combustível (FCs "Fuel cells"). Independentemente de existirem sistemas mais complexos, uma FC é tipicamente constituída por um ânodo, um cátodo e um eletrólito posicionado entre estes (Figura 1.6). A dissociação do gás de hidrogénio é feita pelo catalisador existente no ânodo, donde resulta a formação de  $H^+$  que serão difundidos pelo eletrólito e elétrões que, ao circular do ânodo para o cátodo através dum sistema externo, originam uma corrente elétrica. Como a função de um eletrólito é promover a condução protónica do hidrogénio do ânodo para o cátodo, os materiais utilizados devem possuir elevada condutividade protónica e uma condutividade eletrónica mínima. Da reação dos  $H^+$  com as moléculas de oxigénio que se encontram no cátodo, resulta a formação e emissão de vapor de água.

Existem dois tipos de FCs atualmente comercializadas, as de troca de prótons ou de membrana eletrolítica polimérica (PEM) que funcionam a baixas temperaturas ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) e as FCs de óxido sólido ou SOFCs (do Inglês "Solid Oxide Fuel Cell") que operam a temperaturas entre  $800$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [18]. Ambos os tipos de FCs apresentam limitações como serem dispendiosas, fraca estabilidade a longo prazo, ou baixa eficiência energética [18]. Neste contexto, existe uma necessidade em desenvolver eletrólitos otimizados para uma utilização a temperaturas intermédias ( $300$ - $500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ainda que existam diversos materiais candidatos para o desenvolvimento destes novos eletrólitos, os materiais vítreos possuem diversas vantagens comparativamente aos materiais cristalinos.



São estáveis numa gama de temperatura intermédias como 200-500 °C, dispõem de estabilidade eletroquímica, durabilidade química, facilidade de manipulação da sua composição, isotropia, ausência de fronteiras de grão e podem ainda ser formados com geometrias complexas [13, 18, 20]. O facto de os vidros possuírem uma estrutura atómica aberta/porosa e livre de fronteiras de grão, favorece a condutividade iónica, podendo inclusivamente apresentar valores superiores aos dos materiais cristalinos [20]. Entre os diferentes géneros de vidros, os vidros fosfatos despertam especial interesse para o desenvolvimento de novos eletrólitos de estado sólido, uma vez que estes têm uma estrutura na qual os protões têm grande mobilidade [20]. No entanto, devido à vaporização inerente às altas temperaturas de fusão dos vidros óxidos (> 1000 °C), a concentração de hidroxilos (radicais OH<sup>-</sup>) não é suficiente para alcançar uma condutividade protónica elevada, essencial para a inclusão em FCs [18]. Uma forma de colmatar esta problemática será através da implantação de H<sup>+</sup> no vidro após a sua síntese.

De acordo com o trabalho de Nagata *et al.* [20, 21], vidros fosfatos dopados com óxidos de tungsténio e de nióbio têm potencial para atuar como catalisadores na decomposição de vapor de água, e adsorver protões de hidrogénio na sua superfície. Este comportamento advém da capacidade que o W e o Nb possuem em absorver e dissociar H<sub>2</sub>O nas moléculas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Quando o poder de absorção dos iões W<sup>6+</sup> e Nb<sup>5+</sup> é superior à força de ligação das moléculas de vapor de água, a sua dissociação é promovida na superfície do vidro, sendo uma percentagem das moléculas de H<sub>2</sub> posteriormente dissociada em átomos de H. A indução de um ião W<sup>5+</sup> é provocada quando um eletrão dum átomo de hidrogénio é capturado por um ião W<sup>6+</sup>, tendo subjacente, além da redução do ião, a difusão de protões H<sup>+</sup> para a superfície do vidro (adsorção) promovida pela partilha do eletrão do H com os iões W<sup>6+</sup> [20, 21].

A introdução do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na composição dos vidros, com a conseqüente formação de octaedros NbO<sub>6</sub> na estrutura do vidro, contribui para a despolimerização das cadeias -P-O-P- e a formação de estruturas Q<sup>1</sup> e Q<sup>0</sup>. Esta alteração estrutural é de extrema importância na medida em que os protões H<sup>+</sup> são capturados pelos NBOs das cadeias P-O-P dos vidros fosfatos, penetrando na rede vítrea (absorção) e formando grupos hidroxilos [20]. Usualmente, devido à elevada energia de ligação dos grupos O-H, os H<sup>+</sup> não têm grande mobilidade, no entanto, quando estes formam ligações com NBOs, a energia de ligação característica é bastante inferior, o que permite a mobilidade dos protões [20]. Os autores [20, 21] verificaram que quando se utilizam diferentes óxidos metálicos como MoO<sub>3</sub>, o desempenho dos vidros como catalisador é suprimido em 1/3 comparativamente à composição com óxido de nióbio. Os vidros preparados em [20], com composição 30Na<sub>2</sub>O-10BaO-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(30-x)WO<sub>3</sub>-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0 ≤ x ≤ 30), apresentaram um rendimento máximo de absorção de hidrogénio a temperaturas de 500 °C quando x=15%.

Outro estudo interessante relativo à implantação de H<sup>+</sup> em vidros fosfatos, foi conduzido por Omata *et al.* [18, 22], no qual foi desenvolvido uma técnica para injetar

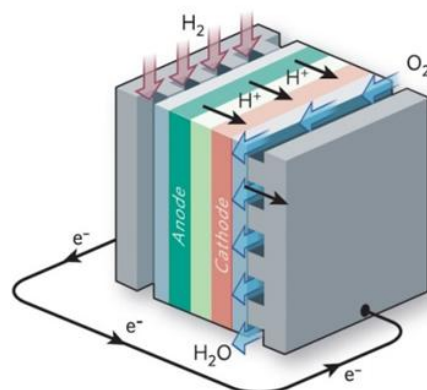


FIGURA 1.6 – Esquema do funcionamento de uma célula de combustível [19].

protões de hidrogénio em vidros óxidos, através duma substituição eletroquímica dos iões alcalinos por  $H^+$ . O funcionamento desta técnica encontra-se esquematizado na [figura 1.7](#). Os autores [18, 22] conseguiram com a técnica apresentada, preparar vidros com condução puramente protónica, obtendo valores de condutividade de  $4,0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  a uma temperatura de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores prepararam vidros com uma pequena percentagem de  $\text{WO}_3$  (1 e 8 %) e de  $\text{NbO}_{5/2}$  (8%), para tentar minimizar a contribuição eletrónica intrínseca à adição de  $\text{WO}_3$ , causada pelo mecanismo de *polaronic hopping* entre os estados  $W^{6+}$  e  $W^{5+}$  [23]. A composição com menor % de  $\text{WO}_3$  teve associada uma diminuição na concentração de iões  $W^{5+}$ , que além diminuir a contribuição eletrónica na condutividade, permitiu afirmar que nestes vidros, a absorção protónica deveu-se à substituição dos iões de sódio, e não à redução dos iões  $W^{6+}$  [18]. Neste caso, o papel do  $\text{WO}_3$  foi aumentar a  $T_g$  e a estabilidade química do vidro após a substituição eletroquímica. No entanto, a redução da percentagem molar de  $\text{WO}_3$  para valores tão reduzidos como 1%, teve como implicação a formação de um vidro com  $T_g$  baixa ( $\approx 210 \text{ }^\circ\text{C}$  para o vidro obtido após a substituição eletroquímica) [18], diminuindo a estabilidade térmica do vidro o que limita a gama de temperaturas admissível para as medições de condutividade.

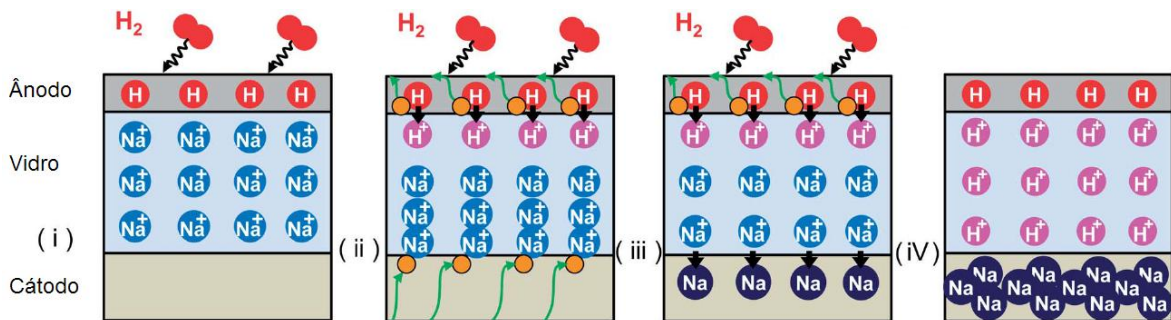


FIGURA 1.7 – Esquema da técnica de substituição eletroquímica de iões de sódio por protões. Adaptado de [18].  
 i) Dissolução do hidrogénio no ânodo. ii) Oxidação eletroquímica de H no ânodo (Pd) e sucessiva implantação no vidro. Verifica-se também a migração dos  $H^+$  e dos iões de sódio para o cátodo (Sn), onde ocorre a redução do ião alcalino. iii) Ejeção dos iões para fora do vidro, compensado por uma nova implantação de protões, repetindo o processo de i-iii. iv) Remoção completa dos iões de sódio, com a sua substituição por  $H^+$ .

A dinâmica destes mecanismos deve ser considerada na preparação de uma composição vítrea para que se possa obter um vidro com simultaneamente, elevada estabilidade térmica, baixa condutividade eletrónica e elevada condutividade protónica, características preponderantes para o seu sucesso nas FCs.

Além do desenvolvimento para aplicações como eletrólitos, as suas propriedades óticas, aliadas ao seu baixo ponto de fusão e elevado coeficiente de expansão térmica, tornam os vidros fosfatos candidatos para aplicações em sistemas de selagem hermética, elétrodos, fibras e lentes óticas [24]. A inclusão desta classe de vidros em materiais com fins biomédicos merece igualmente destaque, e resulta da sua solubilidade poder ser manipulada em várias ordens de grandeza através da variação da sua composição [15]. Existe um elevado interesse no desenvolvimento de polímeros com vidros fosfatos degradáveis, para a sua aplicação na reparação de fraturas ósseas e regeneração de tecidos duros [15]. Outras das suas aplicações podem ser encontradas em vidros absorvedores de calor, vidros resistentes a altas frequências, hospedeiros de iões de terras raras para vidros lasers ou ainda em vidros concebidos para medir radiação altamente energética [3].

### 1.6. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS VIDROS

Um vasto conjunto das propriedades dos vidros são controladas pela difusão, ou transporte dos seus átomos e iões pela rede vítrea. A condutividade elétrica de praticamente todos os vidros inorgânicos contendo iões monovalentes, é moderada pela difusão destes iões aquando submetidos à ação de um campo elétrico externo [13]. O estudo da condutividade elétrica dos vidros é frequentemente categorizado em dois géneros, a condutividade D.C. e as propriedades dielétricas.

#### CONDUTIVIDADE D.C.

A resistência elétrica ( $R$ ) que um material oferece à passagem de uma corrente elétrica é dada pela seguinte equação [9]:

$$R = \rho d/A \quad (1.1)$$

onde  $d$  define a espessura da amostra,  $A$  a sua área de secção e  $\rho$  a resistividade elétrica. Esta grandeza ( $\rho$ ) relaciona-se com a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) segundo a equação [9]:

$$\sigma = 1/\rho \quad (1.2)$$

Para quantificar a difusão atômica, algumas variáveis devem ser consideradas, como por exemplo, o coeficiente de difusão  $D$ , definido pela primeira lei de Fick [1, 13]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3)$$

onde  $\frac{\partial c}{\partial x}$  é o gradiente de densidade, e  $J$  a densidade de corrente molecular que representa o fluxo total de partículas por unidade de área por unidade de tempo.

Para o caso em que a condutividade elétrica resulta da difusão de uma determinada espécie iónica induzida por um campo externo aplicado, a condutividade  $\sigma$ , relaciona-se com o coeficiente de difusão segundo a lei de Nernst-Einstein [13]:

$$D = \frac{\sigma K_B T}{n(Ze)^2} \quad (1.4)$$

sendo  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $n$  e  $Ze$  a concentração e a carga da espécie iónica, respetivamente.

A difusão é um processo ativado termicamente, sendo possível relacionar a dependência do coeficiente  $D$  com a temperatura, através da equação de Arrhenius [1]:

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_D/RT) \quad (1.5)$$

onde  $D_0$  é uma constante,  $\Delta H_D$  a entalpia da difusão e  $R$  a constante dos gases ideais. Relacionando (1.4) com (1.5), obtém-se a expressão (1.6) [1, 13]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (1.6)$$

que descreve a dependência da condutividade iónica com a temperatura. A influência de  $T$  no termo pré-exponencial ( $\sigma_0$ ) de (1.6) é bastante inferior à do termo exponencial, e em alguns casos, a eliminação do termo  $T$  da constante, permite um melhor ajuste aos dados experimentais. Outra aproximação considerada é  $\Delta H_D = \Delta E_D \equiv E_a$  (energia de ativação) uma vez que o termo  $P\Delta V_D \cong 0$  na equação  $\Delta H_D = \Delta E_D + P\Delta V_D$ . Após estas considerações, resulta a equação (1.7) [1, 13]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.7)$$



A linearização desta equação permite a determinação da energia de ativação. E por isso a dependência da condutividade com a temperatura é uma das análises experimentais mais importantes no estudo da condutividade elétrica.

O cálculo da  $\sigma_{dc}$  pode ser realizado manipulando a lei de Ohm ( $V=RI$ , onde  $V$  é a tensão medida entre os terminais da resistência  $R$ , e  $I$  a intensidade de corrente elétrica que a atravessa) com a equação (1.1), o que resulta:

$$\sigma_{dc} = \frac{I d}{V A} \quad (1.8)$$

Considerando uma aproximação unidimensional, a condução D.C. em vidros pode ser entendida como o movimento dos iões por agitação térmica, onde estes têm de superar diferentes barreiras de potencial para se deslocarem para novos sítios vizinhos (Figura 1.8-b) [25, 26]. Ao se aplicar um campo elétrico externo, promove-se uma diminuição da profundidade do poço de potencial (Figura 1.8-a), o que provoca a alteração da frequência de vibração do ião, aumentando a sua probabilidade de salto na direção do campo [25, 26]. Desta forma, pode-se interpretar a ação do campo elétrico aplicado, como uma alteração da distribuição do potencial.

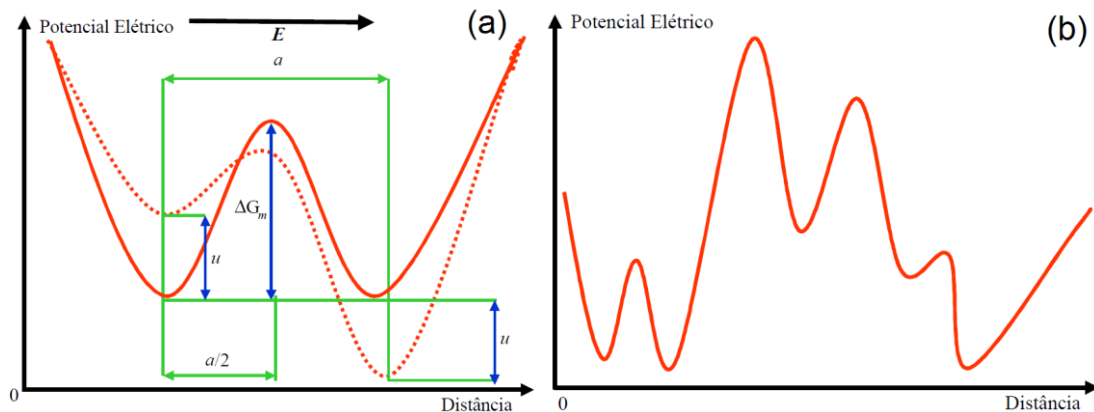


FIGURA 1.8—Alteração do potencial elétrico ao aplicar um campo externo (a) e esquema do potencial aleatório (b) [25].

O mecanismo de transporte em vidros condutores iónicos, ainda não é completamente conhecido devido principalmente à complexidade da sua estrutura desordenada, tanto na sua disposição atómica como na vizinhança dos iões [25]. Existem diversos modelos teóricos para a sua explicação, donde se destacam os modelos Anderson-Stuart, vacancy, weak electrolyte e cluster bypass, discutidos com maior detalhe em [13, 25].

A condutividade total dos vidros é determinada, não só pela contribuição da condutividade iónica mas também pela sua condutividade eletrónica. A maioria dos vidros óxidos silicatos, boratos, germanatos e grande parte dos fosfatos são condutores iónicos [1]. Como os portadores de carga destes vidros são iões, a sua condutividade elétrica está diretamente relacionada com a mobilidade destas “cargas”, e a contribuição eletrónica acaba por ser negligenciada, uma vez que durante o movimento do ião este desloca consigo a nuvem eletrónica, tornando a condutividade eletrónica desprezável.

Existem no entanto, sistemas vítreos como os vidros calcogenetos e alguns fosfatos que são condutores predominantemente eletrónicos [1]. Exemplos destes vidros são os sistemas que contêm óxidos de metais de transição. Os iões destes óxidos possuem diferentes estados de oxidação (como  $W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$  ou  $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$ ), o que provoca uma transferência eletrónica entre estes estados [23, 27]. O mecanismo da condução eletrónica

nestes vidros, pode ser interpretado como um processo de saltos dos eletrões, termicamente ativados entre estados bem localizados (estados de oxidação dos iões), ou por um processo de efeito de túnel assistido por fonões [23, 27]. A energia de ativação associada a este tipo de condutividade é bastante inferior à energia de ativação característica dum vidro condutor iónico.

Deve-se ainda salientar que o impacto da cristalização dos vidros na sua condutividade elétrica, depende da composição e das fases cristalinas. Se as fases crescidas contiverem iões alcalinos na sua estrutura, a condutividade do vidro irá diminuir uma vez que o número de iões móveis é reduzido [1]. Contrariamente, quando as fases cristalinas criadas não incluem iões alcalinos, a condutividade dos vidros cerâmicos criados pode aumentar.

### PROPRIEDADES DIELÉTRICAS CONDUTIVIDADE A.C.

Um campo elétrico aplicado a um sólido pode produzir dois efeitos no material, uma polarização ou condução. A condução resulta do movimento de translação dos portadores de carga (que podem ser lacunas, iões intersticiais, etc). A polarização resultante por sua vez, pode ser de diversos tipos, como seguidamente enunciado [13, 28].

1) Polarização por deformação que se divide em dois tipos:

Polarização eletrónica – Quando se verifica o deslocamento do núcleo ou dos eletrões dum átomo pela ação do campo elétrico aplicado. Como os eletrões são partículas muito leves, têm curtos tempos de resposta à variação do campo aplicado.

Polarização atómica – Associada ao deslocamento de um átomo ou de um conjunto de átomos numa molécula.

2) Polarização de orientação – O campo elétrico aplicado promove a orientação dos dipolos elétricos dos átomos do material segundo a direção do campo externo. No entanto, a rotação dos átomos é contrariada pela agitação térmica das moléculas, tornando este tipo de polarização dependente da frequência do campo elétrico e da temperatura.

3) Polarização iónica – Numa rede com portadores de carga iónicos, os catiões deslocam-se segundo a direção do campo aplicado, e os aniões na direção oposta. Este movimento dos iões cria um determinado momento dipolar no material.

Quando se aplica um campo externo ( $E$ ) a um material como um vidro, que é um dielétrico isotrópico, e considerando o caso uniforme, a polarização induzida ( $P$ ) pode-se relacionar com o campo elétrico segundo (1.9) [13, 28]:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (1.9)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\chi$  a susceptibilidade elétrica.

O vetor de deslocamento elétrico ( $D$ ), é dado por (1.10) [28]:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1.10)$$

e considerando uma vez mais a aproximação do movimento uniforme, vem que  $D$ ,  $E$  e  $P$  têm a mesma direção, pelo que [28]:

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon E \quad (1.11)$$

onde  $\epsilon_0 \times \epsilon$  é a permissividade absoluta e  $\epsilon_r = (1 + \chi)$  é a permissividade relativa (frequentemente denominada por constante dielétrica) que representa o aumento de capacidade ou de carga armazenada pelo material comparativamente ao vácuo. Isto é [9]:

$$\epsilon_r = C/C_0 \quad (1.12)$$

sendo  $C$  a capacidade de um condensador constituído pelo material dielétrico, e  $C_0$  a capacidade de um condensador com as mesmas dimensões onde o dielétrico é o vazio.

O campo externo A.C. aplicado é um parâmetro controlável, no qual se pode manipular a amplitude e frequência do campo.  $D$  e  $\mathcal{E}$  são dependentes da resposta do material e nem sempre  $D$  está em fase com  $E$ , o que implica que a permitividade é uma variável complexa dependente da frequência do campo dada por (1.13) [13]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1.13)$$

$\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  são respetivamente, a constante dielétrica e as perdas dielétricas que representam a magnitude da dissipação (perdas) de energia quando o campo externo é aplicado. Usando a relação  $\varepsilon'' = \sigma/(w\varepsilon_0)$  resulta a equação (1.14) [13]:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\left(\frac{\sigma}{w\varepsilon_0}\right) \quad (1.14)$$

onde  $\sigma = \sigma(w)$  é a condutividade ac.

Numa representação vetorial de  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon''$  e  $\varepsilon'$  são ortogonais. O fator de perdas ( $\text{tg}(\delta)$ ) surge então definido como a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada, e determina-se pela relação (1.15) [9]:

$$\text{tg}(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1.15)$$

A relaxação dielétrica pode ser entendida da seguinte forma: quando um o campo externo é aplicado num dielétrico, a dada altura a sua polarização atinge um valor de equilíbrio, não instantaneamente mas sim após um determinado intervalo de tempo [28, 29]. Analogamente, quando se dá a cessação do campo aplicado, a relaxação dielétrica segue o mesmo comportamento manifestado pela polarização. Este fenómeno foi introduzido por Debye em 1912, que desenvolveu o chamado modelo de Debye, onde se considera um decaimento exponencial de relaxação dielétrica (1.16) [28, 29]:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + iw\tau} \quad (1.16)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_\infty$  são respetivamente, o limite de baixas e altas frequências da permitividade. Contudo, a maioria dos materiais amorfos não manifestam uma relaxação dielétrica exponencial, pelo que os dados experimentais são melhor ajustados a modelos que não o de Debye. Contrariamente ao modelo de Debye, os modelos mais recentes consideram uma relaxação descrita em função de uma distribuição contínua de tempos de relaxação. Na generalidade dos casos, a relaxação dos materiais dielétricos pode ser descrita com sucesso pelo modelo de Havriliak-Negami [28, 29]:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (iw\tau)^\alpha]^\beta} \quad (1.17)$$

sendo  $\alpha$  e  $\beta$  expoentes empíricos associados à largura da distribuição dos tempos de relaxação, e à descentralização do semicírculo que resulta quando se representa a relaxação num diagrama de Cole-Cole. A medição da impedância dielétrica ( $Z^* = Z' + iZ$ ) em função da frequência, permite efetuar um estudo de  $Z^*(w)$  e também inferir o seu efeito na  $\sigma_{ac}$ , constante dielétrica, bem como nas perdas e nos fenómenos de relaxação.

O formalismo do módulo dielétrico complexo  $M^*$ , considera [13]:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} + \frac{i\varepsilon''}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (1.18)$$

que pode também ser adotado para determinar o tempo de relaxação ( $\tau$ ). Este formalismo minimiza tanto a contribuição da interface capacitiva do eletrodo, como outros efeitos interfaciais. A representação de  $M''$  em função da frequência (em escala logarítmica) revela frequentemente picos associados, com pequenas capacidades. O tempo de relaxação é definido como  $\tau = 1/(w_{\text{pico}})$ , onde  $w_{\text{pico}}$  é a frequência angular dos picos de  $M''$ .

### 1.7. EFEITO ALCALINO MISTO

A investigação conduzida nos últimos anos a diferentes composições de vidros, permitiu reportar que sistemas vítreos que tenham mais que um óxido alcalino na composição, exibem um fenômeno particular quando se varia a % molar destes óxidos. A substituição da % de um destes óxidos promove uma variação não linear de algumas das propriedades físicas do vidro (Figura 1.9). Entre estas, são enfatizadas alterações na densidade, viscosidade, volume molar, módulo elástico, ou ainda na condutividade elétrica, fator de perdas, ou outras propriedades que envolvam difusão iônica [3, 13, 30]. Este fenômeno denominado efeito alcalino misto (MAE “*Mixed Alkali Effect*”), tem sido alvo de estudo durante os últimos anos, no entanto ainda não se descobriu um mecanismo consensual para a sua origem. Existem diversas teorias para explicação do MAE, algumas das quais podem ser descritas com maior detalhe em [13, 30].

Apesar de não existir consenso relativamente à sua origem, existem diversas conclusões que foram verificadas experimentalmente. Para o MAE se manifestar, a percentagem molar combinada dos dois óxidos alcalinos terá de ser igual ou superior a 10% [3]. E verifica-se também, que este efeito é mais evidenciado quando os íons alcalinos do vidro têm *field strengths*  $F$  (razão entre o número atômico e o raio iônico) similares, como o caso da combinação de Na/K onde o valor de  $\Delta F$  é baixo [3]. A presença do MAE já foi igualmente registada em vidros cuja composição inclui metais alcalinos e alcalino-terrosos [3]. A substituição de  $\text{Na}_2\text{O}$  por um metal alcalino-terroso, mantendo a % molar de sílica constante, diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro, e provoca um reforço da rede vítrea devido à substituição dos íons de sódio por íons com um “*field strength*” maior [1]. O coeficiente de expansão térmica de vidros silicatos contendo alcalino terrosos varia consoante o óxido alcalino terroso incluído, e aumenta na seguinte ordem  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$  [1].

A adição de um óxido alcalino terroso a um vidro contendo íons alcalinos, diminui também a condutividade elétrica e a difusão do ião alcalino. Este comportamento pode ser causado pela imobilização dos íons divalentes (íons alcalino-terrosos), que ocupam os interstícios da rede e impedem a difusão dos íons alcalinos. Outra explicação é que este comportamento se trata de mais uma manifestação do mecanismo que origina o MAE [1].

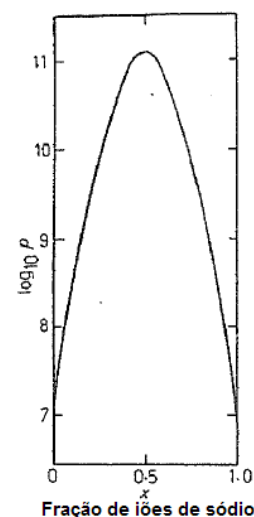


FIGURA 1.9 – Variação da resistividade elétrica de um sistema vítreo  $(26-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-74\text{SiO}_2$ . Adaptado de [2].

# CAPÍTULO 2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

## 2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os vidros preparados no presente trabalho (Figura 2.1) foram obtidos por fusão num forno elétrico. Uma das composições estudadas foi  $30\text{PO}_{5/2} - 25\text{NbO}_{5/2} - 10\text{WO}_3 - 25\text{A}_2\text{O} - 10\text{B}_2\text{O}_3$  (% mol) onde A=Li, Na e K. Para facilitar os cálculos estequiométricos, esta composição foi manipulada por forma a obter uma composição equivalente, em que todos os compostos constituintes sejam comercializados ou facilmente obtidos através da calcinação de carbonatos. Na tabela 2.1 encontra-se a designação atribuída às amostras com a referida composição alternativa  $20,69\text{P}_2\text{O}_5 - 17,24\text{Nb}_2\text{O}_5 - 13,79\text{WO}_3 - 34,48\text{A}_2\text{O} - 13,79\text{B}_2\text{O}_3$  (% mol) com A=Li, Na e K.

TABELA 2.1 – Composição molar e denominação escolhida para as amostras com óxidos alcalinos.

	Composição molar das amostras (%)						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Vidro A-Li	20,69	17,24	13,79	13,79	34,48	0	0
Vidro A-Na	20,69	17,24	13,79	13,79	0	34,48	0
Vidro A-K	20,69	17,24	13,79	13,79	0	0	34,48

A segunda composição estudada foi  $30\text{PO}_{5/2} - 25\text{NbO}_{5/2} - 10\text{WO}_3 - 25\text{Na}_2\text{O} - 10[(1-x)\text{BaO} - x\text{SrO}]$  (% mol) com diferentes percentagens molares para os óxidos de estrôncio e de bário. Pelas mesmas razões descritas anteriormente, foi utilizada a composição equivalente  $20,69\text{P}_2\text{O}_5 - 17,24\text{Nb}_2\text{O}_5 - 13,79\text{WO}_3 - 34,48\text{Na}_2\text{O} - 13,79[(1-x)\text{BaO} - x\text{SrO}]$  (% mol). Os nomes atribuídos a estas amostras estão apresentados na tabela 2.2, e são elucidativos dos valores de x (0, 20, 50, 60, 80 e 100).

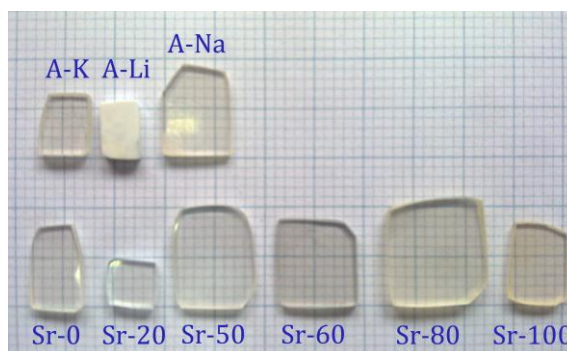


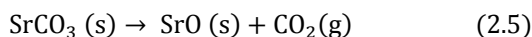
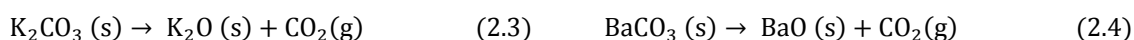
FIGURA 2.1 – Fotografia de pedaços de cada vidro “as-grown” escolhidos e submetidos a um polimento, para realizar as medidas de condutividade elétrica.

TABELA 2.2 – Composição molar e denominação escolhida para as amostras com SrO e BaO.

	Composição molar das amostras (%)					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	BaO	SrO
Vidro Sr-0	20,69	17,24	13,79	34,48	13,79	0
Vidro Sr-20	20,69	17,24	13,79	34,48	11,03	2,76
Vidro Sr-50	20,69	17,24	13,79	34,48	6,90	6,90
Vidro Sr-60	20,69	17,24	13,79	34,48	5,52	8,28
Vidro Sr-80	20,69	17,24	13,79	34,48	2,76	11,03
Vidro Sr-100	20,69	17,24	13,79	34,48	0	13,79

Foram determinadas as frações mássicas dos compostos de cada vidro para posteriormente, sintetizar amostras com uma massa de 5 g, utilizando reagentes químicos com elevado grau de pureza na forma de pó. Nas amostras A-(Li, Na, K) os óxidos

alcalinos foram obtidos a partir de reações de decomposição dos carbonatos. Além do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para as amostras Sr foram ainda utilizados os carbonatos de Ba e de Sr.



Para homogeneizar as misturas estas foram colocadas num vaso de ágata, contendo também esferas de ágata, num moinho planetário *Fritsch Pulverisette 5* durante 20 minutos a uma velocidade de 365 rpm. De seguida, as amostras foram colocadas num cadinho de alumina e fundidas num forno elétrico da *TermoLab MLR* durante 15 minutos a uma temperatura de 1150 °C para as amostras A-(Li, Na, K) e 1350 °C para os vidros Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100). Para garantir a homogeneidade da mistura fundida, o fundido foi manualmente agitado após sensivelmente 7 minutos do início do aquecimento. O arrefecimento do material fundido foi feito vertendo-o rapidamente para uma placa de aço inoxidável pré-aquecida a 300 °C com um molde circular, e seguidamente pressionando-o com uma segunda placa. Posteriormente foi realizado um tratamento térmico dos vidros num forno elétrico durante cerca de 12 horas a uma temperatura de 300 °C. Este tratamento térmico tem como finalidade melhorar as propriedades mecânicas dos vidros, diminuindo ou eliminando eventuais tensões internas criadas na vitrificação. O vidro A-K quando foi inserido no forno de recozimento estilhaçou, pelo que, após colocar os pedaços estilhaçados no cadinho de alumina, foi novamente procedido à sua fusão e formação do vidro. A síntese de vidros com as composições apresentadas, resultou na formação de um vidro transparente para todas as amostras, exceto para o vidro A-Li onde se registou a formação de um vidro opaco com uma cor verde-claro. Os vidros com maior percentagem de óxido de estrôncio, Sr-(80, 100), apresentaram uma tonalidade ligeiramente amarela.

### 2.1.1. POLIMENTO DOS VIDROS

Para realizar medidas de caracterização elétrica, é necessário polir a superfície dos vidros. As amostras devem ter, preferencialmente, uma espessura de 1-2 mm, e as suas faces devem ser paralelas. Para tal, inicialmente realizou-se um polimento mais agressivo com uma lixa de água de grau 120, e de seguida, para obter um polimento mais fino, usaram-se lixas de graus 1200 e 2500 para eliminar as irregularidades remanescentes na superfície dos vidros.

## 2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O fenómeno de difração de raios-X por cristais, foi observado pela primeira vez em 1912 por Laue, sendo que a verificação de um padrão de interferência permitiu comprovar a natureza ondulatória dos raios-X, e demonstrar que o seu comprimento de onda (0,5–2,5 Å) é da ordem de grandeza do espaçamento entre átomos num cristal [31, 32]. Enquanto técnica experimental, a difração de raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural para materiais cristalinos, que conta ainda com o benefício de ser uma técnica não destrutiva. Para o desenvolvimento desta técnica, foi crucial o trabalho de W. H. Bragg e de W. L. Bragg, contemplando cristais como arranjos periódicos de planos de átomos, capazes de refletir raios-X quando o comprimento de onda dos fótons é aproximadamente igual à distância entre estes planos [31, 32]. Quando se analisam diferentes planos de uma determinada estrutura cristalina ([Figura 2.2](#)), as



condições para que se verifique interferência construtiva entre os feixes de raios-X, são dadas pela equação (2.6), que ficou conhecida como a lei de Bragg [32].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (2.6)$$

Nesta equação,  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é um número inteiro associado à ordem da difração,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e  $\theta$  o ângulo de incidência, que é medido entre os planos cristalinos e o feixe incidente.

Geometricamente, a interferência construtiva entre a radiação eletromagnética incidente nos planos cristalinos, advém duma diferença de percurso entre os feixes refletidos ( $\overline{DE} + \overline{EC'}$  na figura 2.2) igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Nestas condições, verifica-se um pico no espectro de DRX (difratograma), cuja intensidade depende da densidade de átomos em cada plano [31].

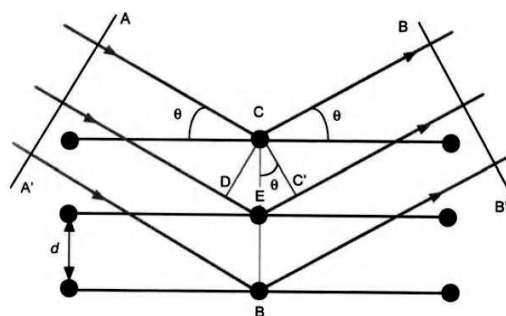


FIGURA 2.2 – Ilustração da difração de raios-X nos planos atômicos de um cristal [31].

A distância interplanar e a densidade de átomos nos diferentes planos de difração dos cristais são propriedades características de cada material, pelo que a identificação das fases cristalinas numa determinada amostra pode ser obtida pela comparação dos picos de intensidade do difratograma da amostra, com uma base de dados onde se encontra listada a informação cristalográfica dos materiais previamente estudados.

Os difratogramas apresentados na realização experimental deste trabalho, foram adquiridos num difractor Philips MPD X'Pert à temperatura ambiente. O registo dos espectros de raios-X foi realizado através de um varrimento contínuo de  $2\theta$  entre  $10,0^\circ$  e  $60,0^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$ . A montagem experimental deste equipamento utiliza um ânodo de cobre (Cu) que opera a uma corrente de 45 mA e uma tensão de 40 kV, de forma a incidir uma radiação monocromática da linha  $K\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ). A identificação das fases cristalinas foi realizada usando a base de dados da *Joint Committee for Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*.

### 2.3. MEDIDAS DE DENSIDADE DOS VIDROS

O método de Arquimedes permite determinar a densidade de sólidos de uma forma simples e rápida. O princípio físico associado a este método reside na força de impulsão que um determinado corpo sofre quando é submerso num líquido. Sabendo que a intensidade da força de impulsão é igual ao peso do líquido deslocado, determina-se a densidade através da sua pesagem ao ar e quando imersa no líquido, segundo (2.7):

$$\rho_{amostra} = \rho_{líquido} (m_{amostra} / m_{líquido}) \quad (2.7)$$

onde  $\rho_{líquido}$  é a densidade do líquido,  $m_{líquido}$  a massa de líquido deslocado e  $m_{amostra}$  a massa das amostras submersas.

A determinação das densidades dos vidros, foi efetuada usando como líquido de referência o etanol, numa balança Adam Equipment ADP 110 com o kit de densidades.

## 2.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Métodos de análise térmica são frequentemente usados para a determinação de propriedades importantes dos vidros. Uma das técnicas utilizadas é a análise térmica diferencial (ATD), cujo princípio de funcionamento consiste na medição da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que seja termicamente inerte na gama de temperaturas de análise [33]. Num equipamento clássico de ATD (Figura 2.3), encontra-se uma haste interligada a duas cavidades simétricas, onde se colocam a amostra e a referência para serem aquecidas no forno a uma taxa de aquecimento constante [1, 34].

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida por um termopar diferencial, que consiste em dois termopares convencionais, interligados com polaridades opostas (Figura 2.3) [33]. Uma das junções do termopar diferencial encontra-se em contacto com a parte inferior do cadinho da amostra, e a outra junção em contacto com a parte inferior do cadinho do material de referência. A temperatura da amostra e da referência é medida através da diferença de potencial verificada entre os respetivos terminais dos braços de suporte dos cadinhos (Figura 2.3), e normalmente apenas uma destas temperaturas é medida [33].

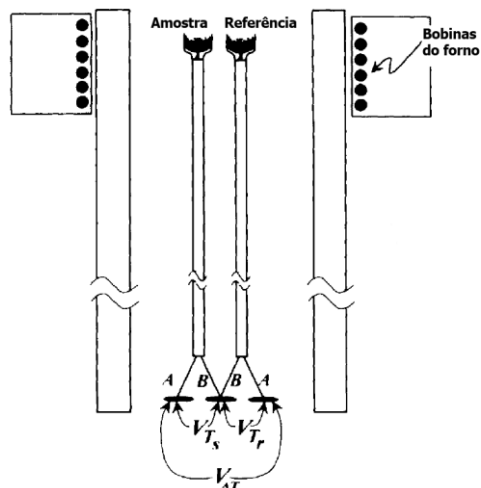


FIGURA 2.3 – Esquema de um bloco existente num equipamento de ATD, onde é colocada a amostra e o material de referência. Adaptado de [33].

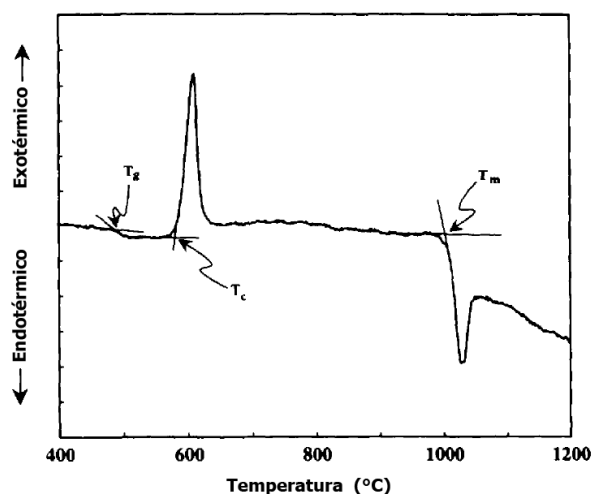


FIGURA 2.4 – Gráfico de ATD típico de um vidro. Adaptado de [33].

Quando a amostra sofre uma transformação, esta irá absorver (endotérmica) ou libertar (exotérmica) calor. Na ausência duma variação de temperatura entre a amostra e a referência ( $\Delta T$ ), o output do termopar diferencial ( $V_{\Delta T}$ ) é zero. Quando por sua vez, a amostra sofre um evento térmico como calor libertado durante o processo de cristalização, variação do calor específico na região de transição vítrea ou a absorção de calor durante transformações de fase, a temperatura da amostra difere da temperatura do material de referência, assinalando uma transformação na amostra [1]. Consequentemente, a técnica de ATD torna-se bastante útil para a determinação do ponto de fusão de cristais, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização de vidros [1].

Analisando a figura 2.4, verifica-se para temperaturas baixas o ponto associado à transição vítrea ( $T_g$ ), aumentando a temperatura ocorre em  $T_c$  uma transformação exotérmica correspondente à cristalização do vidro, e por fim uma transformação endotérmica ( $T_m$ ) que assinala a fusão do material [33]. As temperaturas em que ocorrem



estes fenômenos, são determinadas pelo ponto onde se verifica a interseção da reta tangente à curva do ponto de inflexão, com a extrapolação da *baseline* [1, 33].

Alguns vidros podem apresentar um gráfico de ATD mais complexo do que foi ilustrado como exemplo, sendo possível encontrar mais do que uma fase de cristalização, ou ainda diversos picos endotérmicos [1]. Tipicamente, os picos endotérmicos estão associados a reações de fusão, de decomposição ou dissociação. No entanto, podem-se igualmente verificar picos endotérmicos originados por uma transformação sólido-sólido de uma fase cristalina já existente, ou ainda devido à presença de cristais que possam ter sido formados durante o arrefecimento do material fundido, ou durante um tratamento térmico prévio à ATD [1].

As medidas de ATD realizadas no presente trabalho, foram obtidas num equipamento da *Linseis Aparatus*, usando cadinhos de alumina com 40 mg das amostras em pó, e igual massa de alumina como referência. A análise térmica foi realizada usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto.

## 2.5. ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

A energia total de uma molécula consiste na soma das contribuições de energia translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. A forma mais fácil de modelar as vibrações moleculares é considerar os átomos da molécula como um sistema de esferas interligadas por molas. Os estados vibracionais têm valores de energia discretos, e a melhor aproximação para a determinação da sua energia potencial é dada pelo potencial de Morse do oscilador anarmônico [35-37]. Este modelo contrariamente ao oscilador harmônico, além de contemplar a possibilidade de dissociação dos átomos, também permite considerar que efetivamente a diferença energética entre dois estados vibracionais consecutivos, não é um valor constante [35-37]. Uma molécula com N átomos, possui 3N graus de liberdades. Dos quais, 3 são movimentos de translação, 3 de rotação (2 caso seja uma molécula linear) e os restantes 3N-6 graus de liberdade correspondem a vibrações da molécula (3N-5 se for linear) [37].

A radiação eletromagnética (REM) é frequentemente caracterizada em função do seu comprimento de onda ( $\lambda$ ). Contudo, em espectroscopia investiga-se a interação da REM com os estados energéticos da molécula, frequentemente discutida em termos de energia. Por esse motivo, é usual utilizar variáveis como o número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) ou a frequência ( $\nu$ ) que são proporcionais à energia [38].

$$\nu = \Delta E/h \quad (2.8)$$

$$\tilde{\nu} = \nu/c = 1/\lambda \quad (2.9)$$

Quando a REM interage com a matéria, pode ser absorvida ou dispersa. A absorção acontece quando a radiação incidente tem uma energia coincidente com a diferença energética entre dois estados energéticos da matéria. No entanto, para a dispersão de fótons, esta condição não necessita de se verificar. O princípio de funcionamento da espectroscopia de Raman baseia-se na excitação das moléculas com uma radiação monocromática (laser) que distorce (polariza) a nuvem eletrônica que circunda o núcleo do átomo. Esta polarização excita a molécula para um estado energético, que além de possuir um tempo médio de vida curto, não coincide com nenhum dos seus estados eletrônicos, e por isso se designa por estado virtual [35, 38]. Quando a polarização induz apenas uma distorção da nuvem eletrônica, e como os elétrons são partículas com uma

massa pequena, o processo é considerado elástico e os fótons são dispersos aproximadamente com a mesma frequência (dispersão de Rayleigh) [38]. Porém, se a polarização deslocar o núcleo, ocorre uma troca de energia entre a molécula e o fóton incidente, tornando a dispersão inelástica [38]. Este processo designa-se por dispersão de Raman, e a sua compreensão é facilitada com uma esquematização num diagrama de energias (Figura 2.5). Se a molécula se encontrar no seu estado vibracional fundamental, e após ser excitada para o estado virtual decair para um estado vibracional de maior energia, o processo tem o nome de transição de Stokes [36, 38]. Quando a transição tem origem num estado vibracional excitado e a molécula fica no estado de menor energia vibracional, a transição chama-se de Anti-Stokes [36, 38].

Dos 3 processos descritos, a dispersão de Rayleigh é o processo dominante (apenas 1 em cada  $10^6$ - $10^8$  fótons é disperso inelasticamente), no entanto, entre a dispersão de Raman, para baixas temperaturas (como a temperatura ambiente) o estado de vibração fundamental encontra-se muito mais povoado do que o primeiro estado excitado, o que implica que a ocorrência da dispersão de Stokes tenha maior probabilidade, e consequentemente uma intensidade de sinal superior à da dispersão Anti-Stokes [36, 38].

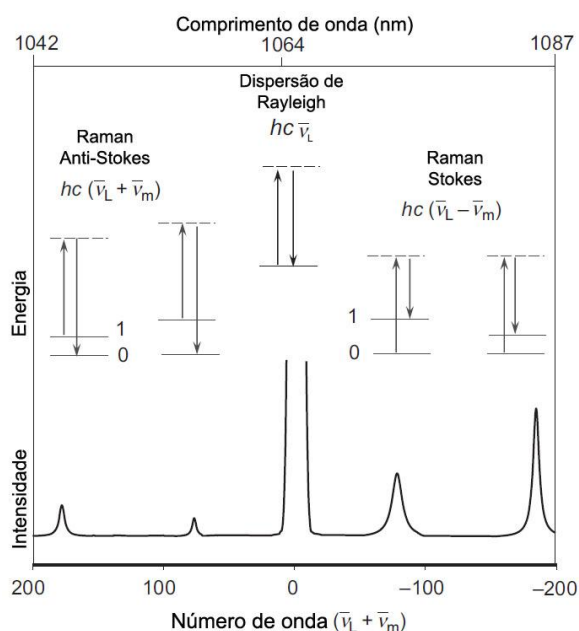


FIGURA 2.5 – Esquema representativo da dispersão de Rayleigh e de Raman. Adaptado de [36].

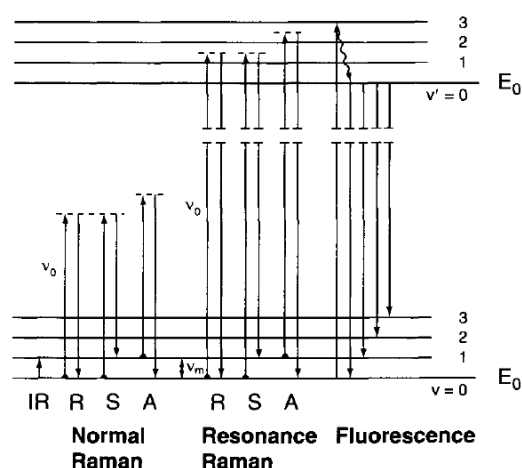


FIGURA 2.6 – Esquema com representação simplificada de um diagrama de energias, ilustrando a diferença entre a dispersão de Raman ressonante e a fluorescência [35].

Existe ainda a dispersão de Raman ressonante, que se verifica quando a energia de excitação coincide com níveis reais dos estados eletrónicos da molécula, mas esta não é excitada uma vez que a energia incidente não é absorvida. A diferença entre Raman de ressonância e o processo de fluorescência reside precisamente neste ponto. No mecanismo de fluorescência, a molécula é igualmente excitada para um dos seus estados eletrónicos, mas neste caso o fóton é absorvido, a molécula relaxa por processos não radiativos para o estado vibracional de menor energia do seu estado eletrónico excitado, e emite um fóton quando relaxa para o estado eletrónico fundamental (Figura 2.6) [35].

Deve-se ainda salientar que a espectroscopia de Raman é uma técnica não destrutiva com uma preparação de amostras de grande simplicidade em que as amostras examinadas podem ser sólidos, líquidos ou gases, a altas ou baixas temperaturas, com partículas micro ou macroscópicas [38]. Estiramentos de ligações covalentes ou vibrações

simétricas dão origem a sinais de Raman intensos, ao passo que estiramentos de ligações iónicas e vibrações anti-simétricas estão associados a sinais de IR intensos.

Os espectros de Raman deste trabalho foram realizados no espectrómetro *Jobin Yvon 64000* do Departamento de Física da UA, à temperatura ambiente, utilizando um laser de 532 nm, uma objetiva de 100x e fendas de 200  $\mu\text{m}$ , definindo o tempo de integração para 20 segundos, e o espectro final resultante da média de 3 espectros realizados.

## 2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

### 2.6.1. CONDUTIVIDADE D.C.

Para determinar a condutividade D.C. ( $\sigma_{dc}$ ) das amostras, foi medido a intensidade da corrente em função de diferentes temperaturas, aplicando um valor de tensão constante de 100 V em cada medida. Foi utilizado um sistema existente no Laboratório de Sólidos Não Cristalinos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Este sistema é composto por um crióstato de banho, uma bomba de vácuo, um eletrómetro *Keithley 617*, um controlador de temperatura *ITC4 Oxford Research* e um computador para o registo de dados. As medições foram efetuadas num intervalo de temperaturas dos 200 aos 370 K, colocando as amostras numa atmosfera controlada de hélio e recorrendo à imersão do crióstato em azoto liquido para o processo de arrefecimento, e ao aquecimento de uma resistência de platina *PT100* para o aquecimento da zona da amostra.

### 2.6.2. CONDUTIVIDADE A.C.

As medidas de condutividade A.C. ( $\sigma_{ac}$ ) foram realizadas em função da mesma gama de temperaturas (200-370 K), adicionando ao sistema um *LCR meter Network Analyser Agilent 429*, que variou a frequência do campo elétrico aplicado entre 100-1MHz no modo  $C_p$ - $R_p$  (capacidade  $C_p$  em paralelo com resistência  $R_p$ ).

A determinação dos valores de  $\epsilon'$  e de  $\epsilon''$ , foi estimada segundo as equações:

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A \epsilon_0} \quad (2.10)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{w} \frac{1}{R_p} \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (2.11)$$

A condutividade A.C. ( $\sigma_{ac}$ ) em função da frequência, foi calculada como:

$$\sigma_{ac} = w \epsilon_0 \epsilon'' \quad (2.12)$$

## 2.7. MICROSCÓPIO ELETRÓNICO DE VARRIMENTO

O microscópio eletrónico de varrimento, também conhecido por SEM (*Scanning Electron Microscope*), é uma técnica de extrema utilidade na caracterização de materiais, na medida em que possibilita uma visualização da morfologia da superfície e das zonas de fratura das amostras. Através desta análise, pode-se observar a presença de partículas, bem como o seu tamanho, forma e orientação do crescimento cristalino [39, 40].

A imagiologia por SEM permite obter imagens de elevada resolução ( $10$ - $15^5$  x) e apresenta outras vantagens como elevada profundidade de campo e resolução espacial, associada a uma preparação das amostras relativamente simples [40]. Contrariamente ao microscópio ótico, o funcionamento do SEM baseia-se na incidência de um feixe de eletrões na superfície da amostra. A resolução espacial de um microscópio (ótico ou eletrónico) depende da distância mínima ( $\delta_{min}$ ) a partir da qual dois pontos focados pelo microscópio são resolúveis, como indica o critério de Rayleigh [41]:

$$\delta_{\min} = 0,61 \frac{\lambda}{n \times \sin \alpha} \quad (2.13)$$

onde  $n$  representa o índice de refração, e  $\alpha$  o ângulo de abertura. É perceptível através desta equação, que em princípio o microscópio eletrônico possui uma resolução espacial muito superior ao microscópio ótico, uma vez que os elétrons utilizados em SEM possuem um comprimento de onda ( $\lambda$ ) muito inferior ao da luz visível. Da interação do feixe eletrônico com a amostra, resulta a emissão de diversos tipos de radiação: elétrons primários; elétrons secundários; elétrons de Auger e raios-X [40, 42]. Na técnica de SEM a radiação mais importante para a construção da imagem são os elétrons primários e secundários.

Os elétrons primários são elétrons retrodispersos, sendo a sua retrodispersão aproximadamente elástica (os elétrons perdem menos de 1 eV durante a colisão com a amostra). Estes elétrons são ideais para evidenciar as zonas da amostra com diferentes composições, uma vez que o seu rendimento de emissão aumenta com o número atômico, facilmente se consegue distinguir dois elementos com números atômicos distintos [40].

Os elétrons secundários por sua vez, têm valores de energia reduzidos (tipicamente bastante inferiores a 100 eV) e como tal, apenas os que são emitidos em zonas próximas da superfície da amostra (distâncias na ordem dos nm) conseguem ser captados pelos detetores [40]. A emissão deste tipo de elétrons é acentuada em zonas em que a superfície da amostra é circular ou contém protuberâncias, e verifica-se igualmente um aumento do *secondary electron yield* (número de elétrons secundários produzido por elétron primário) ao aumentar o *tilt angle* (ângulo entre o feixe incidente e a normal da superfície da amostra) [42]. Estes elétrons são portanto utilizados para a construção topográfica da imagem, uma vez que possuem uma energia reduzida, são fortemente atenuados por relevos acentuados, originando um contraste topográfico muito bom [40].

Num equipamento de SEM, o feixe incidente pode adquirir energias entre 0,1-30 keV, sendo este produzido pelo canhão de elétrons, por emissão de campo ou termionicamente através do aquecimento de um filamento de tungsténio [42, 43]. A constituição de um microscópio de SEM possui ainda um conjunto de lentes eletromagnéticas responsáveis por colimar e focar o feixe, e detetores para coletar os elétrons emitidos ou dispersos pela amostra [39, 40]. Atualmente, os microscópios mais modernos dispõem igualmente de detetores para a análise dos fótons emitidos, resultantes da interação da radiação incidente com os átomos da amostra. Esta alteração permite adicionar a esta técnica, a espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) que disponibiliza uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais [39].

Para a realização de SEM, as amostras devem ser capazes de suportar o vazio e o feixe de elétrons incidente, e a sua superfície tem de ser condutora elétrica. Se as amostras não forem condutoras como o caso dos vidros que são materiais isoladores, deve-se realizar uma deposição de uma camada dum material como ouro, platina, crómio, índio, ósmio, tungsténio ou (mais frequentemente) grafite, aplicada por evaporação do mesmo em vazio [39]. Este procedimento, evita a acumulação de cargas à superfície, e consequente formação de uma imagem distorcida [39, 40].

As imagens de SEM apresentadas nesta dissertação foram obtidas no microscópio SEM Hitachi 4100 do departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. Foi realizada uma deposição de uma camada de carbono para todas as amostras analisadas, por forma a tornar a sua superfície condutora.

# CAPÍTULO 3 DISCUSSÃO EXPERIMENTAL

## 3.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

### 3.1.1.1. VIDROS SR-(0, 20, 50, 60, 80, 100)

Na [figura 3.1](#) encontram-se os gráficos da ATD realizada aos vidros Sr “as-grown”. Todas as amostras estudadas apresentam um fenómeno exotérmico bem definido perto dos 600 °C, que corresponde à temperatura da formação de fase, ou fases, cristalinas. A temperatura de transição vítrea foi determinada pelo método ilustrado no *inset* do gráfico. Os valores calculados encontram-se na [tabela 3.1](#).

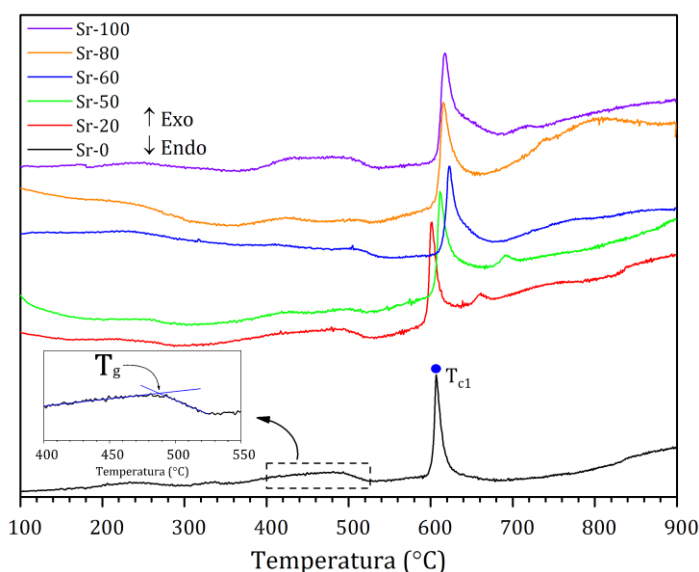


TABELA 3.1 – Valores obtidos pela ATD da  $T_g$ , temperatura de cristalização e grau de estabilidade térmica dos vidros Sr “as-grown”.

Vidro	$T_g$ (°C)	$T_{c1}$ (°C)	$\Delta T = T_{c1} - T_g$
Sr-0	489	607	118
Sr-20	495	601	106
Sr-50	499	612	113
Sr-60	506	623	117
Sr-80	511	615	104
Sr-100	499	618	119

FIGURA 3.1 – ATD dos vidros Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100) “as-grown” com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

O parâmetro mais importante para definir um vidro é a  $T_g$  uma vez que acima desta o material torna-se viscoelástico. Analisando os valores da [tabela 3.1](#), verifica-se que a  $T_g$  dos vidros aumenta com a adição de SrO, sendo o vidro Sr-80 o que apresenta o valor máximo de  $T_g$ . Esta tendência pode ser justificada pela substituição dos iões de Ba pelos de Sr, uma vez que estes possuem um tamanho inferior ao dos iões de bário, as ligações químicas formadas com os átomos de oxigénio possuem uma força de ligação superior, resultando numa estrutura vítrea mais forte e rígida. Os valores de  $T_g$  destes vidros são indicados para a utilização destes materiais como eletrólitos numa gama de temperaturas intermédias (300-500 °C).

Verifica-se ainda um desvio na temperatura à qual ocorre a cristalização dos vidros com a variação de SrO. O grau de estabilidade térmica ( $\Delta T$ ) das amostras (106-119) encontra-se próximo da gama de valores obtidos em vidros fosfatos com CaO, SrO e Na<sub>2</sub>O estudados em [44].

### 3.1.1.2. VIDROS A-(Li, Na, K)

A [figura 3.2](#) ilustra os gráficos da ATD realizada aos vidros A-(Li, Na, K) “as-grown”. Similarmente aos vidros Sr, as amostras A-(Na, K) apresentam apenas um pico exotérmico aproximadamente aos 600 °C, enquanto para o vidro A-Li são visíveis três

bandas associadas a três fenómenos exotérmicos. Os valores da  $T_g$  desta série de vidros são bastante próximos entre si, como é possível verificar na [tabela 3.2](#).

Comparando os valores da ATD dos vidros A-(Li, Na, K) ([Tabela 3.2](#)) com os vidros Sr, é possível constatar que para estas composições existe uma diminuição da  $T_g$  e da  $T_{c1}$  das amostras. Ainda que o grau de estabilidade dos vidros A-(Li, Na, K) seja superior ao dos vidros Sr, os valores da  $T_g$  destes vidros são inferiores.

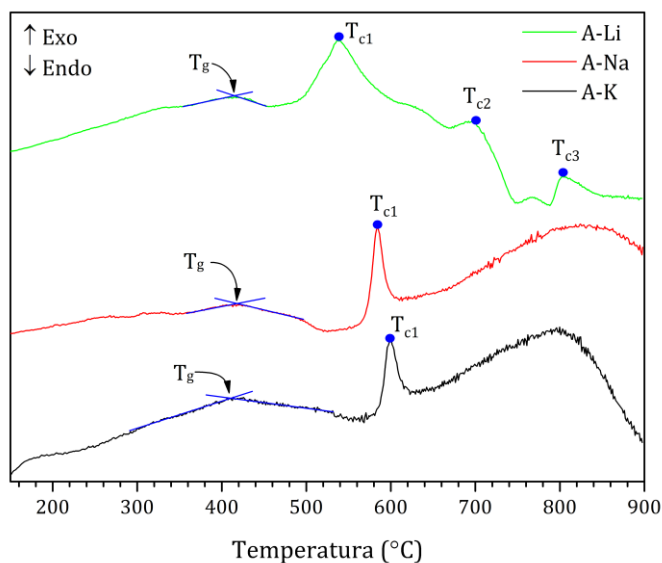


FIGURA 3.2 – ATD dos vidros A-(Li, Na, K) “as-grown” com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

TABELA 3.2 – Valores obtidos pela ATD, para a temperatura de transição vítrea, temperatura(s) de cristalização e grau de estabilidade térmica dos vidros A-(Li, Na, K) “as-grown”.

Vidro	$T_g$ (°C)	$T_{c1}$ (°C)	$T_{c2}$ (°C)	$T_{c3}$ (°C)	$\Delta T = T_{c1} - T_g$
A-Li	415	539	697	804	124
A-Na	420	584	-	-	164
A-K	412	600	-	-	188

### 3.2. TRATAMENTO TÉRMICO DOS VIDROS

Em função dos resultados da ATD, foram escolhidas 5 temperaturas (500, 600, 700, 800 e 1000 °C) para o tratamento dos vidros “as-grown” com o intuito de estudar as transformações exotérmicas verificadas, bem como as alterações estruturais provocadas.

Os tratamentos térmicos (TTs) foram realizados num forno em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento linear de 5 °C/minuto e de tratamento térmico de 4 horas. O arrefecimento foi realizado com base na inércia térmica do forno. Os tratamentos às temperaturas de 600-1000 °C originaram a formação de amostras com um aspeto opaco, à exceção do vidro A-K tratado termicamente a 600 °C que resultou num vidro translúcido. Após o tratamento térmico (TT) a 500 °C todos os vidros se mantiveram transparentes, com a exceção do A-Li que manteve a tonalidade do vidro “as-grown”. O tratamento à temperatura de 1000 °C reagiu com a placa de alumina utilizada como suporte dentro do forno, o que inviabilizou a obtenção da amostra com a composição A-K. Verificou-se ainda, que como esta temperatura é próxima da temperatura de amolecimento dos vidros Sr, para alguns vidros desta série não foi possível obter pedaços sólidos de vidro com um tamanho suficiente para realizar medidas elétricas ou de densidade.

### 3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

#### 3.3.1. VIDROS “AS-GROWN”

Na [figura 3.3](#) encontram-se os difratogramas dos vidros A-(Li, Na, K) e Sr-(0, 50, 100). Exepto o vidro A-Li, todas as amostras apresentam um difratograma típico de um vidro, que é caracterizado pela ausência de picos de intensidade estreitos, e pela existência

de uma banda larga de difração. A posição desta banda larga está associada à gama de ângulos onde potencialmente se verificariam fases cristalinas caso o material cristalizasse.

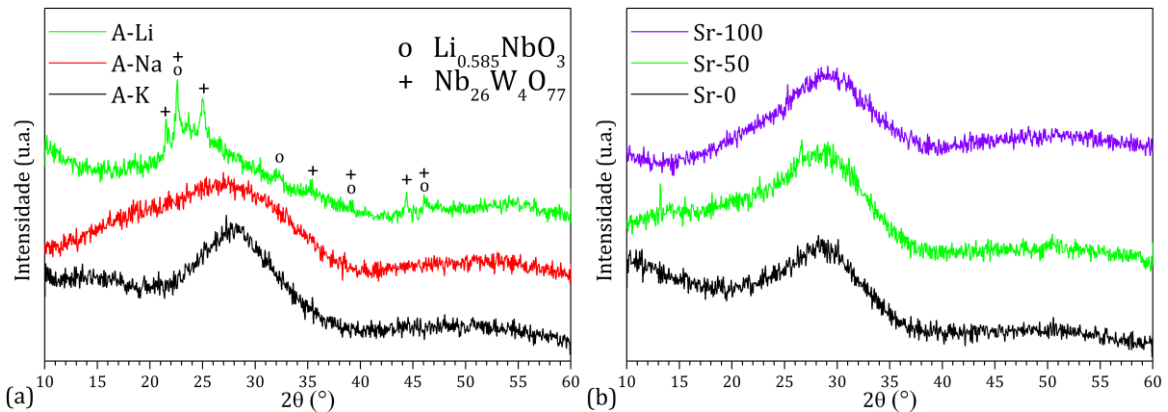


FIGURA 3.3 – Difratoograma realizado à temp. ambiente aos vidros “as-grown”: a) A-(Li, Na, K) b) Sr-(0, 50, 100).

O difratograma dos vidros Sr-(0, 50, 100) apresenta uma banda com um máximo de intensidade centrado aproximadamente entre os 27 e 29°. Os difratogramas dos vidros Sr-(20, 60, 80) não foram apresentando uma vez que os seus resultados são semelhantes aos difratogramas exibidos.

O vidro A-Li indicou a existência de duas fases cristalinas além da fase amorfa, o que permite concluir que a composição desta amostra está fora da região de formação vítrea deste sistema. A proporção destas fases foi estudada com maior detalhe através de uma análise semi-quantitativa de todo o espectro a partir do método *Reference Intensity Ratio* (RIR), recorrendo ao *software X'Pert*. Deve-se salientar no entanto, que esta análise apresenta erros relativamente elevados (máximo  $\approx 10\%$ ). Segundo esta, 80% dos máximos de difração estão associados à fase  $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$  com estrutura cristalina monoclinica e os restantes 20% à fase  $\text{Li}_{0,585}\text{NbO}_3$  com uma estrutura cristalina cúbica.

### 3.3.2. VIDROS A-(LI, NA, K) TRATADOS TERMICAMENTE

Na figura 3.4 estão os difratogramas realizados a algumas das amostras A-(Li, Na, K) tratadas termicamente. O vidro A-Li tratado termicamente a 700 °C apresenta a formação de duas fases cristalinas. A fase principal é a  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  com estrutura cristalina tetragonal e a segunda fase cristalina detetada é a  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  com sistema cristalino monoclinico, sendo esta a única fase comum entre os difratogramas dos vidros cerâmicos A-Li apresentados. Desta análise, pode-se indicar que o TT a 700 °C possibilitou a cristalização verificada na ATD a 539 °C que provoca uma alteração na estequiometria da fase  $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$ , verificando-se um aumento da proporção de tungsténio e subjacente formação da fase  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ . Após o TT a 800 °C, verificou-se o desaparecimento da fase  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  e o aparecimento de uma fase monoclinica  $\text{Li}_6\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$  que poderá ser associada à cristalização a 697 °C. Como a temperatura deste TT é ligeiramente superior à gama de temperaturas onde ocorre a segunda cristalização, verificou-se um favorecimento da formação de fases  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , visível pelo aumento da intensidade relativa dos picos aos 30 e 53 graus. Esta observação poderá indicar que a segunda cristalização além de estar associada à formação da fase  $\text{Li}_6\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ , provoca uma reestruturação da fase não estequiométrica  $\text{Li}_{0,585}\text{NbO}_3$  numa fase mais estável  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . Por fim, os resultados de DRX do TT a 1000 °C mostram a presença das duas fases cristalinas também encontradas na amostra com TT a 800 °C, e a formação duma fase adicional ortorrômbica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  relacionada com a cristalização vista na ATD a 804 °C.



Os difratogramas relativos à amostra A-Na encontram-se na [figura 3.4-b](#). O TT a 800 °C originou a formação da fase cristalina  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  com estrutura cristalina tetragonal e de uma fase secundária com a composição  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  e sistema cristalino triclinico. Porém, o tratamento do vidro A-Na a 1000 °C promoveu a formação de uma única fase cristalina:  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ . Nos difratogramas destas amostras verificam-se ainda alguns picos de difração não identificados na zona de  $2\theta$  entre os 50-60°.

Para estudar as fases cristalinas dos vidros cerâmicos formados a partir da amostra inicial A-K, escolheu-se o vidro com TT a 800 °C ([Figura 3.4-c](#)). O difratograma deste vidro mostra a presença de uma única fase,  $\text{KNbWO}_6$  com estrutura cristalina cúbica.

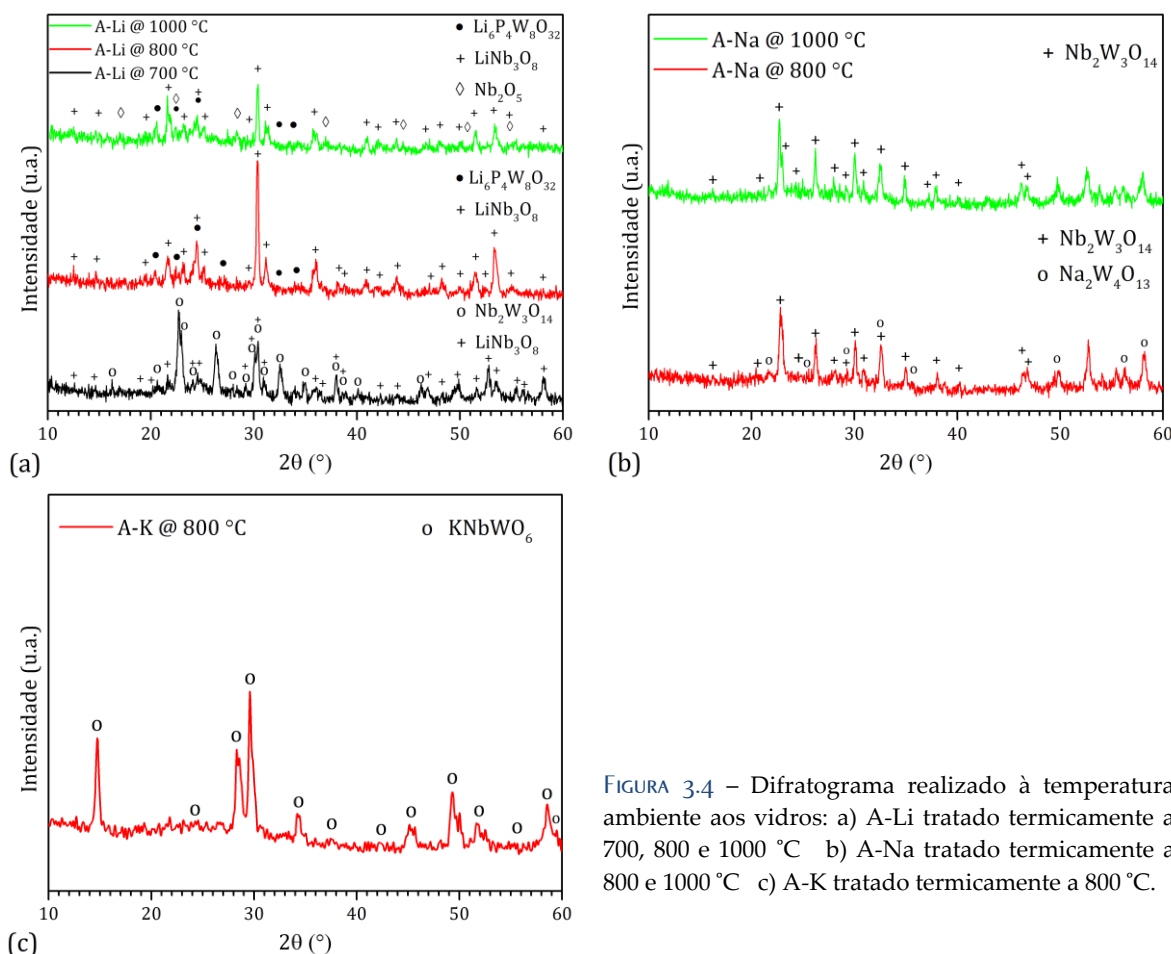


FIGURA 3.4 – Difratograma realizado à temperatura ambiente aos vidros: a) A-Li tratado termicamente a 700, 800 e 1000 °C b) A-Na tratado termicamente a 800 e 1000 °C c) A-K tratado termicamente a 800 °C.

### 3.3.3. VIDROS SR TRATADOS TERMICAMENTE

Na [figura 3.5](#) encontra-se a DRX realizada aos vidros Sr-80 tratados termicamente a 800 e 1000 °C. O vidro obtido com o TT a 800 °C apresentou duas fases cristalinas. A análise semi-quantitativa indicou que 84% dos máximos de difração estão associados à fase TTB (Tetragonal Tungstênio Bronze)  $\text{Sr}_{0,86}\text{Ba}_{0,14}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (futuramente denominada por SBN “*Strontium Barium Niobate*”) e os restantes associados à fase tetragonal sheelite  $\text{BaWO}_4$ . No vidro Sr-80 com TT a 1000 °C, verificou-se uma ligeira diminuição na percentagem da fase SBN (74%) e que a fase  $\text{BaWO}_4$  passou a ter um sistema cristalino monoclinico em vez de tetragonal. Esta transição de fase é usual e conhecida na literatura, tendo já sido reportado que compostos com estrutura  $\text{AWO}_4$  como  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ , e  $\text{EuWO}_4$  sofrem uma transição de fase induzida por pressão, sendo que no caso de  $\text{BaWO}_4$  esta ocorre a cerca de 7,1 GPa à temperatura ambiente [45]. A ATD do vidro Sr-80 indicou uma



banda exotérmica a sensivelmente 800 °C que pode estar relacionada com a libertação de calor na transição de fase referida. Os restantes difratogramas dos vidros cerâmicos Sr não foram apresentados, mas os resultados da ATD sugerem que na cristalização destes ocorra a formação das mesmas fases cristalinas que nos vidros Sr-80 discutidos.

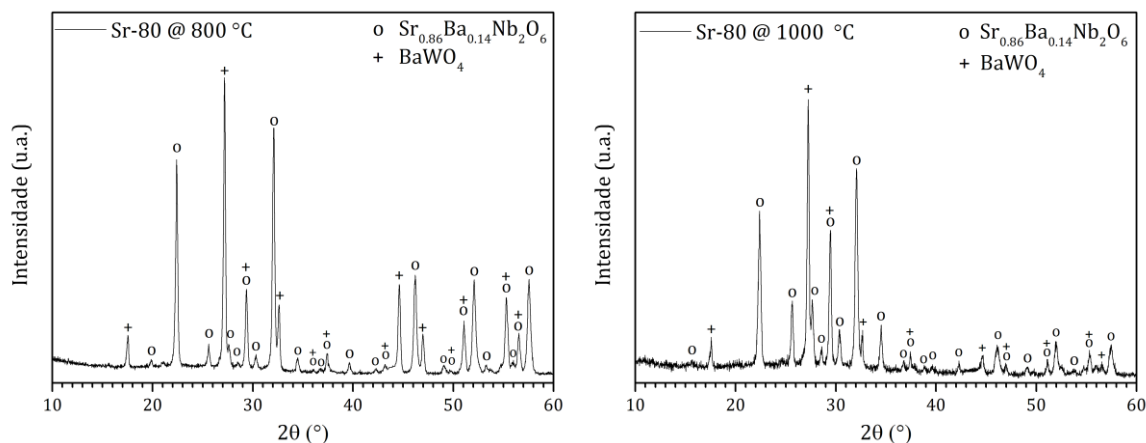


FIGURA 3.5 – Difratograma realizado à temperatura ambiente ao vidro Sr-80 com TT a: a) 800 °C b) 1000 °C.

### 3.4. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

As imagens apresentadas foram manipuladas no *software Adobe Photoshop CS5* para alterar o gradiente de cores da escala de cinzentos das imagens originais.

Nas imagens de SEM do vidro A-Li (Figura 3.6) é possível observar a existência de partículas com uma forma paralelepípedica, cujas dimensões lineares são aproximadamente de 1,5 µm (comprimento) e 250 nm (largura). Estes resultados confirmam a análise de DRX que indicou a presença de fases cristalinas Nb<sub>26</sub>W<sub>4</sub>O<sub>77</sub> impregnadas na matriz vítrea.

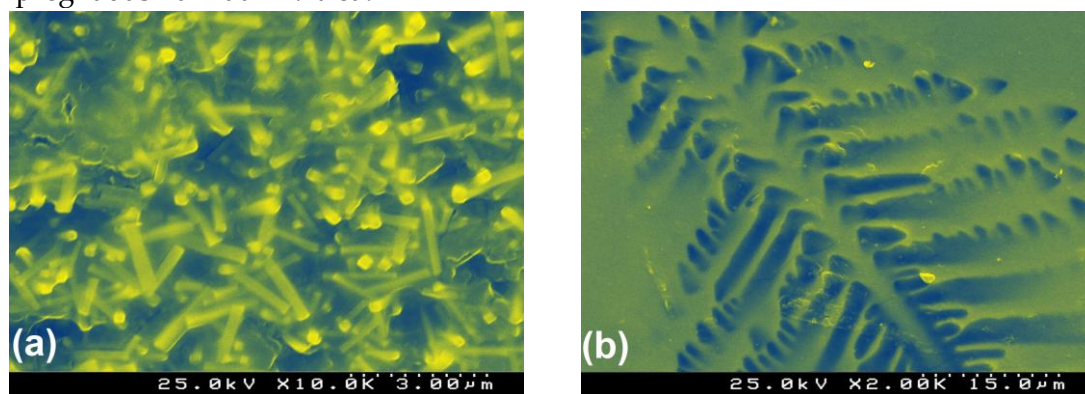


FIGURA 3.6 – Micrografia de SEM da superfície do vidro A-Li “as-grown” com ampliação de: a) 10x b) 2000x.

Verifica-se pela micrografia da figura 3.6-b, que na superfície deste vidro formaram-se irregularidades com forma dendrítica. O crescimento destas ocorre quando algum dos compostos se encontra em excesso ou com uma proporção imprópria na composição. Apesar de não ter sido efetuado EDS, pode-se supor que o elemento em excesso seja o lítio e que este seja um dos motivos pelo qual se verificou a formação de um vidro cerâmico em vez de um vidro transparente. Uma possível solução para reprimir a formação destas irregularidades seria diminuir a % molar de Li<sub>2</sub>O e aumentar a % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na composição do vidro. A existência destas irregularidades debilita as propriedades mecânicas dos materiais, uma vez que se for aplicado um campo elétrico elevado no material, existe uma acumulação de cargas bem localizada nestas partículas que pode levar à rutura do

material. Nos vidros A-(Na, K), verifica-se que estes possuem uma superfície homogênea e lisa, sem a formação de partículas (Figuras 3.7, 3.8).

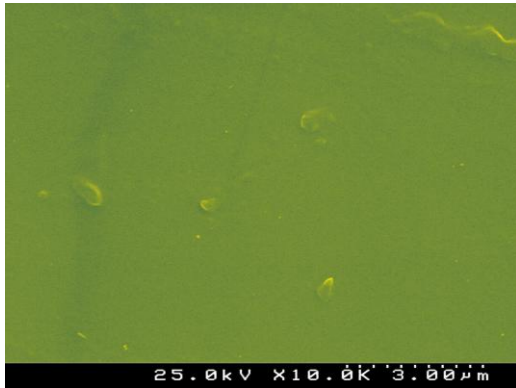


FIGURA 3.7 – Micrografia de SEM da superfície do vidro A-Na “as-grown”, com uma ampliação de 10<sup>4</sup>x.

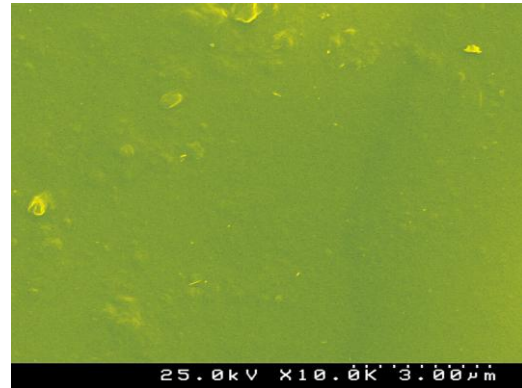
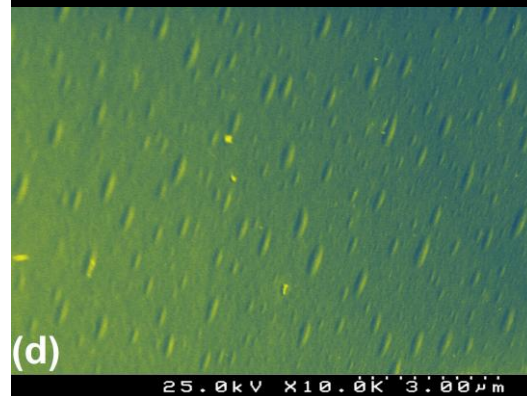
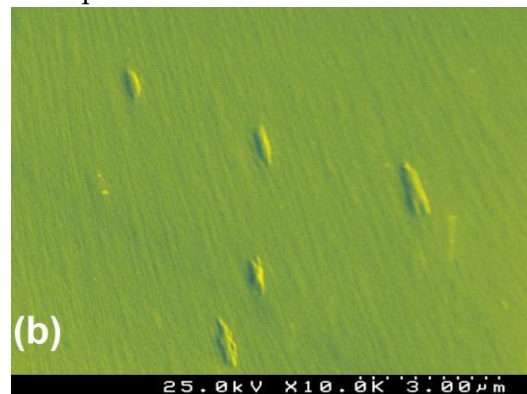
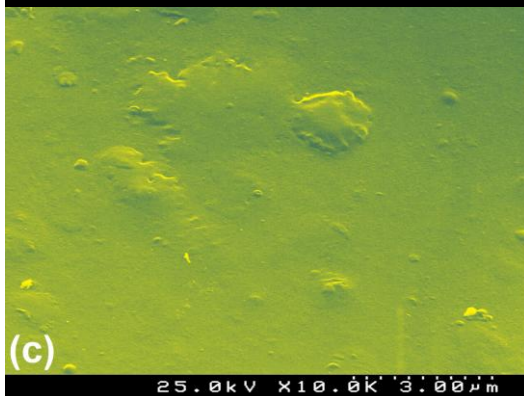
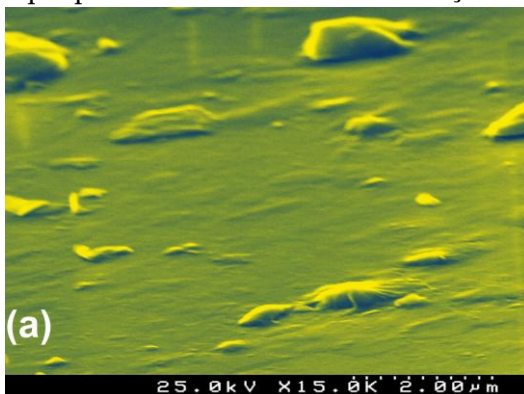


FIGURA 3.8 – Micrografia de SEM da superfície do vidro A-K “as-grown”, com uma ampliação de 10<sup>4</sup>x.

Seguidamente, encontram-se as micrografias de SEM dos vidros Sr “as-grown” adquiridas numa zona de fratura. A análise de SEM realizada mostrou que a superfície destes vidros é bastante lisa e uniforme, e isenta da formação de partículas. No entanto, as imagens nas zonas de fratura das amostras mostram indícios de nucleação, sendo este fenómeno visualizado em maior número nos vidros Sr-(60, 100). A formação dos núcleos aparenta ocorrer segundo uma orientação preferencial. Os núcleos observados no vidro Sr-100 têm um tamanho superior, mas existe um maior número de nucleações no vidro Sr-60 que pode estar associado à formação incipiente de partículas cristalinas.



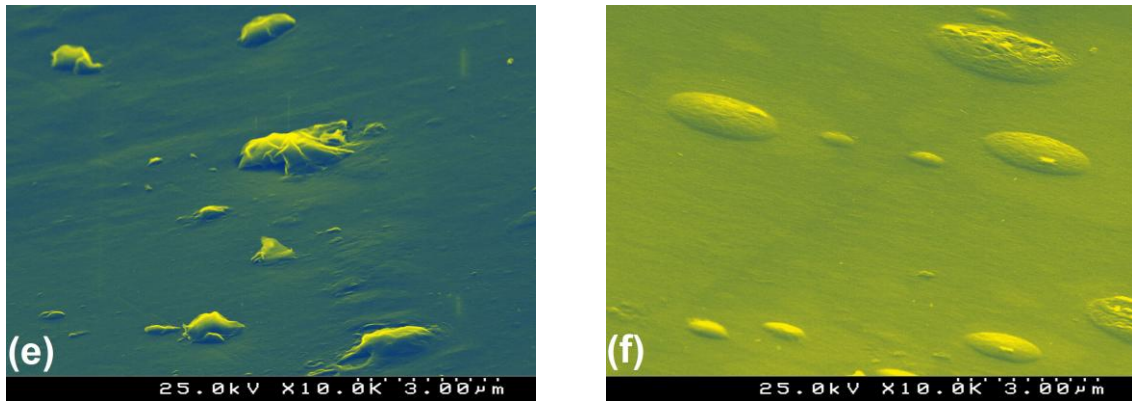


FIGURA 3.9 – Micrografia de SEM numa zona de fratura das amostras “as-grown”: a) Sr-0 b) Sr-20 c) Sr-50 d) Sr-60 e) Sr-80 f) Sr-100.

### 3.5. ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

#### 3.5.1. VIDROS “AS-GROWN”

A aquisição dos seguintes espectros de Raman foi feita no intervalo 100-1100  $\text{cm}^{-1}$ . Para identificar e comparar a contribuição dos seus modos vibracionais, os espectros foram normalizados através da sua divisão pelo máximo de intensidade, e efetuadas as suas deconvoluções (Figura 3.10) no *software Origin* com base nos modos vibracionais frequentemente reportados na literatura em sistemas vítreos semelhantes.

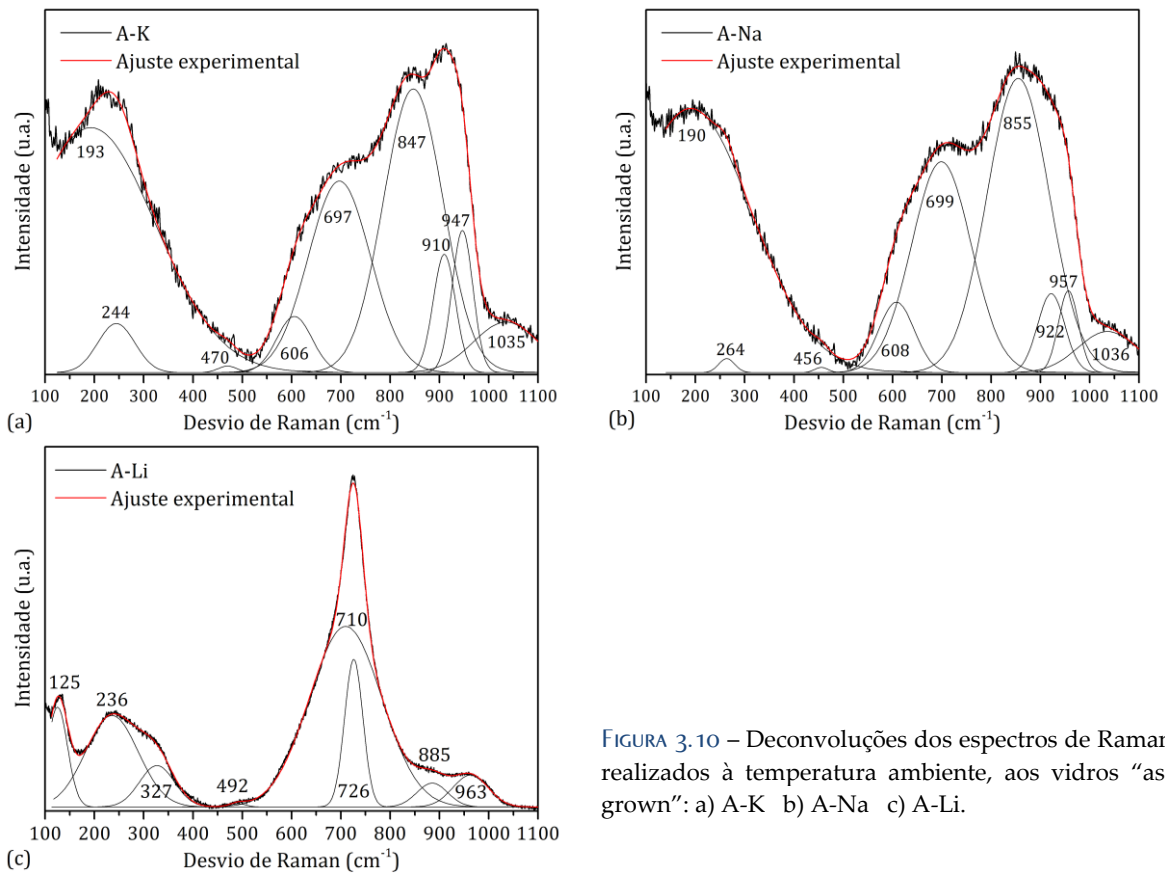


FIGURA 3.10 – Deconvoluções dos espectros de Raman realizados à temperatura ambiente, aos vidros “as-grown”: a) A-K b) A-Na c) A-Li.

A atribuição dos modos vibracionais das amostras A-(Na, K) encontra-se na [tabela 3.3](#) e a sua análise permite sugerir que a estrutura destes vidros é maioritariamente constituída por grupos  $Q^1$  e  $Q^0$ , por unidades estruturais relacionadas ao nióbio inerentes ao seu papel como formador e/ou modificador de rede (formação de octaedros  $\text{NbO}_6$  na



### 3.5 Espectroscopia de Raman

estrutura dos vidros), e ainda por algumas unidades de grupos ortoboratos com estrutura triangular ( $\text{BO}_3$ ). Os espectros das amostras A-(Na, K) são bastante semelhantes, verificando-se apenas um ligeiro desvio no número de onda do centro de cada banda, e um aumento das bandas  $900\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  para a amostra A-K, o que pode indicar que nesta composição existe um incremento de unidades estruturais  $\text{BO}_3$  e  $\text{Q}^0$  e/ou  $\text{WO}_4$ .

**TABELA 3.3** – Posição (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos modos vibracionais dos espectros de Raman dos vidros A-(Na, K) “as-grown”, e a sua respetiva atribuição. Com  $\nu$ =estiramentos,  $s$ =simétrico e  $\delta$ =deformações.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
A-Na	A-K	
190	193	$\delta(\text{P-O-P})$ [46]
264	244	$\delta(\text{O-P-O})$ em $\text{PO}_4$ [47-49] e/ou $\delta(\text{O-Nb-O})$ em $\text{NbO}_6$ [47, 49, 50]
456	470	Sobreposição de vibrações M-O em $\text{MO}_6$ [M=W, Nb] [20]
608	606	Acoplamento de estiramentos e modos de vibração de $[\nu_s(\text{Nb-O}) + \delta(\text{O-P-O})]$ [47, 51]
699	697	$\nu_s(\text{P-O-P})$ de BOs em estruturas $\text{Q}^1$ [52-54]
855	847	$\delta(\text{Nb-O-Nb})$ em $\text{NbO}_6$ e/ou $\delta(\text{Nb-O-P-O-Nb})$ [49]
922	910	Vibrações B-O-B e B-O de grupos ortoboratos com estrutura triangular $\text{BO}_3$ [55-57]
957	947	$\nu_s(\text{P-O})$ de NBOs em estruturas $\text{Q}^0$ [58, 59] e/ou $\nu(\text{W-O}^- \text{ e } \text{W=O})$ em $\text{WO}_4$ [60-62]
1036	1035	$\nu_s(\text{P-O})$ de NBOs em estruturas $\text{Q}^1$ [17, 20, 49, 52]

Como observável na figura 3.10-c, o espectro de Raman do vidro A-Li é bastante distinto dos anteriores. Neste caso, a identificação dos modos vibracionais (Tabela 3.4) aponta para a formação predominante de unidades  $\text{Q}^1$  e de grupos metaboratos em cadeia, registando-se ainda a ausência da banda associada ao acoplamento  $\nu_s(\text{Nb-O})+\delta(\text{O-P-O})$  e uma diminuição acentuada da contribuição do nióbio na estrutura vítrea.

**TABELA 3.4** – Posição (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos modos vibracionais dos espectros de Raman do vidro A-Li “as-grown”, e a sua respetiva atribuição. Com  $\nu$ =estiramentos,  $s$ =simétrico e  $\delta$ =deformações.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
A-Li		
125		$\delta(\text{P-O-P})$ [46] e/ou $\delta(\text{O-W-O})$ ou $\delta(\text{O-Nb-O})$ em unidades $\text{W/NbO}_6$ [51]
236		$\delta(\text{O-P-O})$ em $\text{PO}_4$ [47-49] e/ou $\delta(\text{O-Nb-O})$ em $\text{NbO}_6$ [47, 49, 50]
327		$\delta(\text{O-P-O})$ em estruturas $\text{Q}^2$ [63] e/ou deformações em $\text{WO}_6$ [58]
492		Sobreposição de vibrações M-O em $\text{MO}_6$ [M=W, Nb] [20]
710		$\nu_s(\text{P-O-P})$ de BOs em estruturas $\text{Q}^1$ [52-54]
726		Vibrações B-O-B de grupos metaboratos em cadeia $\text{BO}_3$ [55, 64]
885		$\delta(\text{Nb-O-Nb})$ em $\text{NbO}_6$ e/ou $\delta(\text{Nb-O-P-O-Nb})$ [49]
963		$\nu_s(\text{P-O})$ de NBOs em estruturas $\text{Q}^0$ [58, 59] e/ou $\nu(\text{W-O}^- \text{ e } \text{W=O})$ em $\text{WO}_4$ [60-62]

Na figura seguinte, encontram-se os espectros de Raman dos vidros Sr “as-grown” (figura 3.11-d), e as deconvoluções realizadas aos espectros dos vidros Sr-(0, 60, 80). Os espectros de Raman dos vidros Sr são bastante similares verificando-se no entanto, alterações na contribuição e no número de onda do centro de cada banda, através das deconvoluções realizadas. Os modos vibracionais (Tabela 3.5) indicam que tal como nos vidros A-(Li, Na, K), na estrutura destes vidros existe um grande número de grupos pirofosfatos. Este é um dado satisfatório uma vez que um pré-requisito para o sucesso destes materiais como absorvedores de hidrogénio, é uma presença abundante de NBOs na estrutura dos vidros. Regista-se também a presença de estruturas  $\text{Q}^0$  e  $\text{Q}^2$  ainda que em menor número. Além dos grupos fosfatos, verifica-se que a banda de maior intensidade está associada a estiramentos com nióbio o que indica que para estas composições, este desempenha um papel influente na estrutura vítrea. Através da análise das

deconvoluções, é possível constatar que existe uma alteração na contribuição das bandas entre os 500-880  $\text{cm}^{-1}$  com a variação da % de SrO e BaO e que a intensidade da banda que poderá estar associada às vibrações dos tetraedros  $\text{WO}_4$  (formador de rede) volta a ser significativa como nos vidros A-(Na, K).

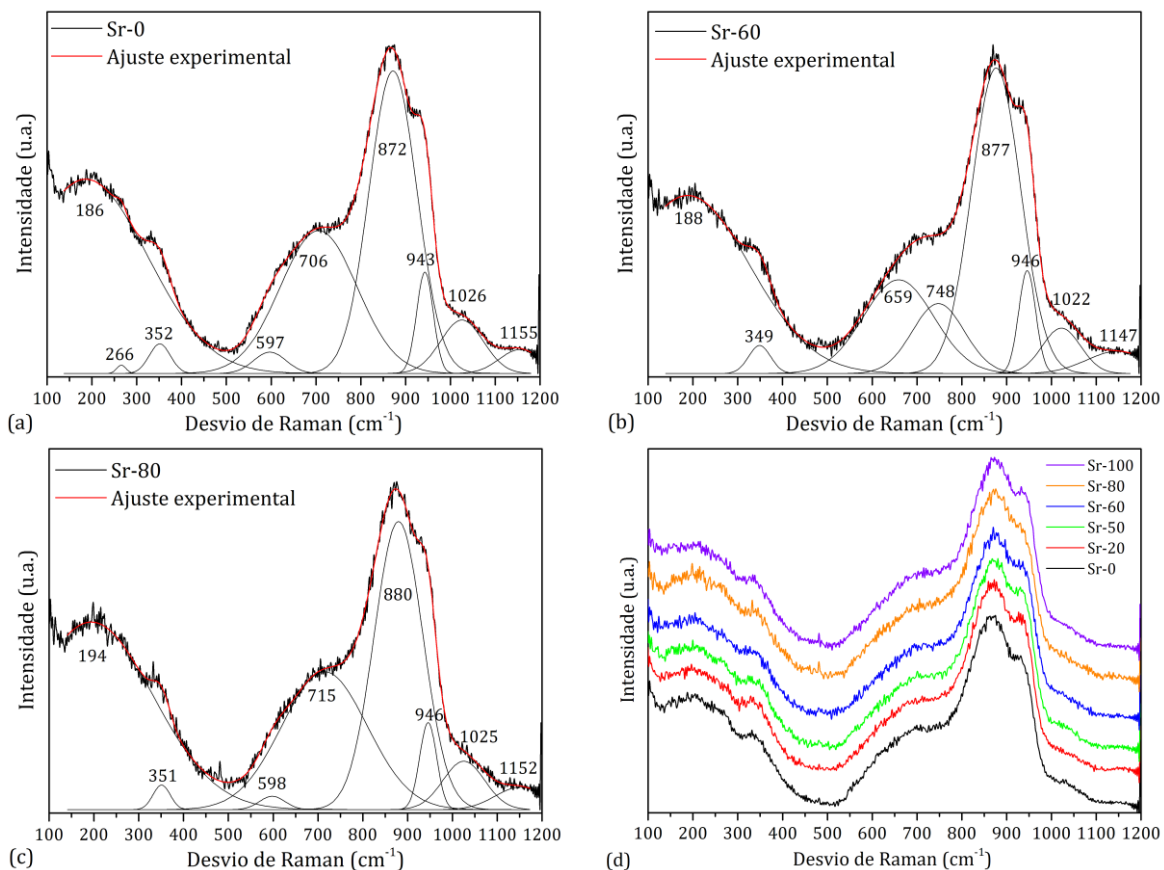


FIGURA 3.11 – Espectros de Raman realizados à temperatura ambiente, aos vidros “as-grown”: a) Sr-0 com deconvoluções b) Sr-60 com deconvoluções c) Sr-80 com deconvoluções d) Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100).

Comparando os espectros das amostras Sr-(60, 80) é visível que no vidro Sr-60 existe um menor número de vibrações associadas aos grupos  $Q^1$  (748  $\text{cm}^{-1}$ ) e uma maior contribuição da banda aos 877  $\text{cm}^{-1}$  e da banda associada  $\nu(\text{Nb-O})$  de oxigénios terminais em  $\text{NbO}_6$  (659  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta alteração pode estar relacionada com um aumento do papel do Nb como modificador de rede ou com o início do processo de cristalização como identificado pelas nucleações ilustradas nas micrografias de SEM. As vibrações das estruturas cristalinas SBN são dominadas pelos modos vibracionais de  $\text{NbO}_6$  [65] o que também pode justificar o incremento da contribuição da banda dos estiramentos Nb-O.

Para clarificar quais as unidades estruturais responsáveis pelos modos vibracionais onde foram sugeridas várias contribuições, seria fundamental considerar um estudo adicional das composições destes vidros em função da % molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

### 3.5 Espectroscopia de Raman

TABELA 3.5 – Posição (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos modos vibracionais dos espectros de Raman dos vidros Sr “as-grown”, e a sua respetiva atribuição. Com  $\nu$ =estiramentos,  $s$ =simétrico e  $\delta$ =deformações.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )						Atribuição
Sr-0	Sr-20	Sr-50	Sr-60	Sr-80	Sr-100	
186	190	186	188	194	186	$\delta(\text{P-O-P})$ [46]
266	-	267	-	-	-	$\delta(\text{O-P-O})$ em $\text{PO}_4$ [47-49] e/ou $\delta(\text{O-Nb-O})$ em $\text{NbO}_6$ [47, 49, 50]
352	348	349	349	351	348	$\delta(\text{O-P-O})$ em estruturas $\text{Q}^2$ [63] e/ou deformações em $\text{WO}_6$ [58]
597	606	591	659	598	592	Acoplamento de estiramentos e modos de vibração de $[\nu_s(\text{Nb-O}) + \delta(\text{O-P-O})]$ [47, 51]
706	716	709	748	715	713	$\nu_s(\text{P-O-P})$ de BOs em estruturas $\text{Q}^1$ [52-54]
872	873	877	877	880	880	$\delta(\text{Nb-O-Nb})$ em $\text{NbO}_6$ e/ou $\delta(\text{Nb-O-P-O-Nb})$ [49]
943	942	944	946	946	947	$\nu_s(\text{P-O})$ de NBOs em estruturas $\text{Q}^0$ [58, 59] e/ou $\nu(\text{W-O}$ e $\text{W=O})$ em $\text{WO}_4$ [60-62]
1026	1016	1022	1022	1025	1022	$\nu_s(\text{P-O})$ de NBOs em estruturas $\text{Q}^1$ [17, 20, 49, 52]
1155	1164	1149	1147	1152	1156	$\nu_s(\text{P-O})$ de NBOs em estruturas $\text{Q}^2$ [17, 20, 49]

Para inferir qual o efeito da variação dos óxidos de estrôncio e de bário na estrutura dos vidros, realizou-se uma análise da área das bandas de cada modo vibracional em função da concentração de Sr/(Sr+Ba) (Figura 3.12-a). Como referido anteriormente, a alteração mais significativa está associada ao vidro Sr-60 onde se denotou uma diminuição assinalável da contribuição da banda associada aos estiramentos dos BOs ( $\nu_s(\text{P-O-P})$ ) e um aumento do número de vibrações relacionadas com o acoplamento  $\nu_s(\text{Nb-O})+\delta(\text{O-P-O})$ . As bandas de menor área não são muito afetadas pela variação da concentração Sr/(Sr+Ba) e apenas uma análise mais minuciosa (Figura 3.12-b) mostra uma ligeira variação na área das bandas associadas aos estiramentos dos NBOs. Os valores relativos às áreas das bandas  $\delta(\text{P-O-P})$  não apresentam alterações significativas, e a variação das vibrações  $\delta(\text{Nb-O-Nb})$  e/ou  $\delta(\text{Nb-O-P-O-Nb})$  também não é muito expressiva, ainda que se verifique um ligeiro aumento para os vidros Sr-(0, 60).

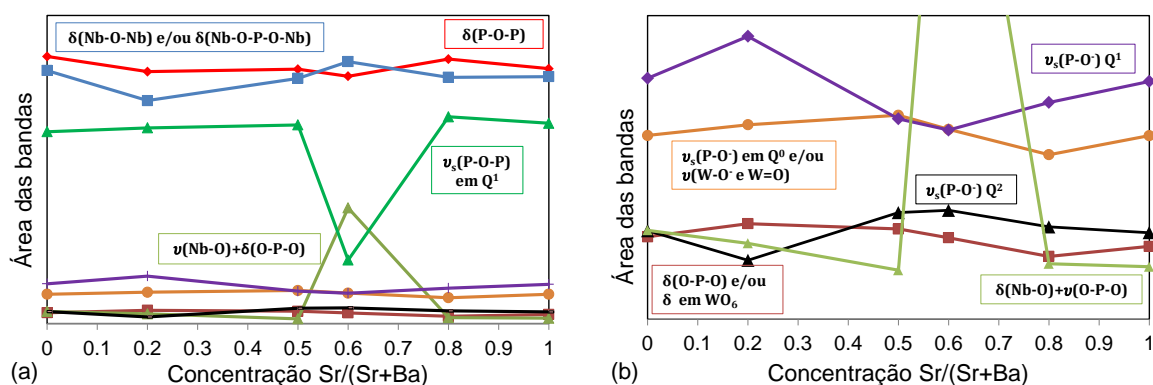


FIGURA 3.12 – Área das bandas obtidas nas deconvoluções dos espectros de Raman dos vidros Sr “as-grown”: a) Todas as bandas b) Bandas de menor área.

#### 3.5.2. VIDROS A-(Li, Na, K) TRATADOS TERMICAMENTE

Os espectros de Raman dos vidros cerâmicos A-(Li, Na, K) encontram-se na figura 3.13. Para as amostras A-K, verifica-se a existência de uma alteração estrutural para as amostras com TTs a partir dos 600 °C. O facto dos espectros relativos aos diferentes vidros cerâmicos serem semelhantes, pode sugerir que a formação da fase cristalina  $\text{KNbWO}_6$  (verificado na DRX do vidro A-K com TT a 800 °C), pode ser o resultado esperado para os

restantes vidros cerâmicos estudados com esta composição. Os espectros de Raman destes vidros cerâmicos apresentam uma banda larga no zona dos 500-800  $\text{cm}^{-1}$  onde se pode identificar uma contribuição de menor intensidade de uma banda centrada a  $\approx 560 \text{ cm}^{-1}$  associada a  $\nu(\text{W-O})$  em octaedros  $\text{WO}_6$  [66]. Ainda na gama dos 500-800  $\text{cm}^{-1}$ , a maior contribuição desta banda pode ser justificada por modos vibracionais com energia de 670  $\text{cm}^{-1}$  correlacionadas com vibrações de  $\nu_s(\text{Nb-O})$  em  $\text{NbO}_6$  [65, 66] e  $\nu_s(\text{P-O-P})$ . Além dos estiramentos em  $\text{WO}_6$  e  $\text{NbO}_6$ , os cristais de  $\text{KNbWO}_6$  possuem estiramentos relacionados às ligações  $-\text{Nb/W=O}$  terminais [66], como visível pela existência de bandas de menor intensidade a 894 e 955  $\text{cm}^{-1}$ . Por fim, a banda larga de maior intensidade destes espectros encontra-se entre 100-300  $\text{cm}^{-1}$  e está relacionada com a existência de  $\delta(\text{O-P-O})$  em  $\text{PO}_4$  [47-49] (232  $\text{cm}^{-1}$ ) e com o acoplamento de deformações em  $\text{NbO}_6/\text{WO}_6$  com modos translacionais de átomos de potássio (156  $\text{cm}^{-1}$ ) [66].

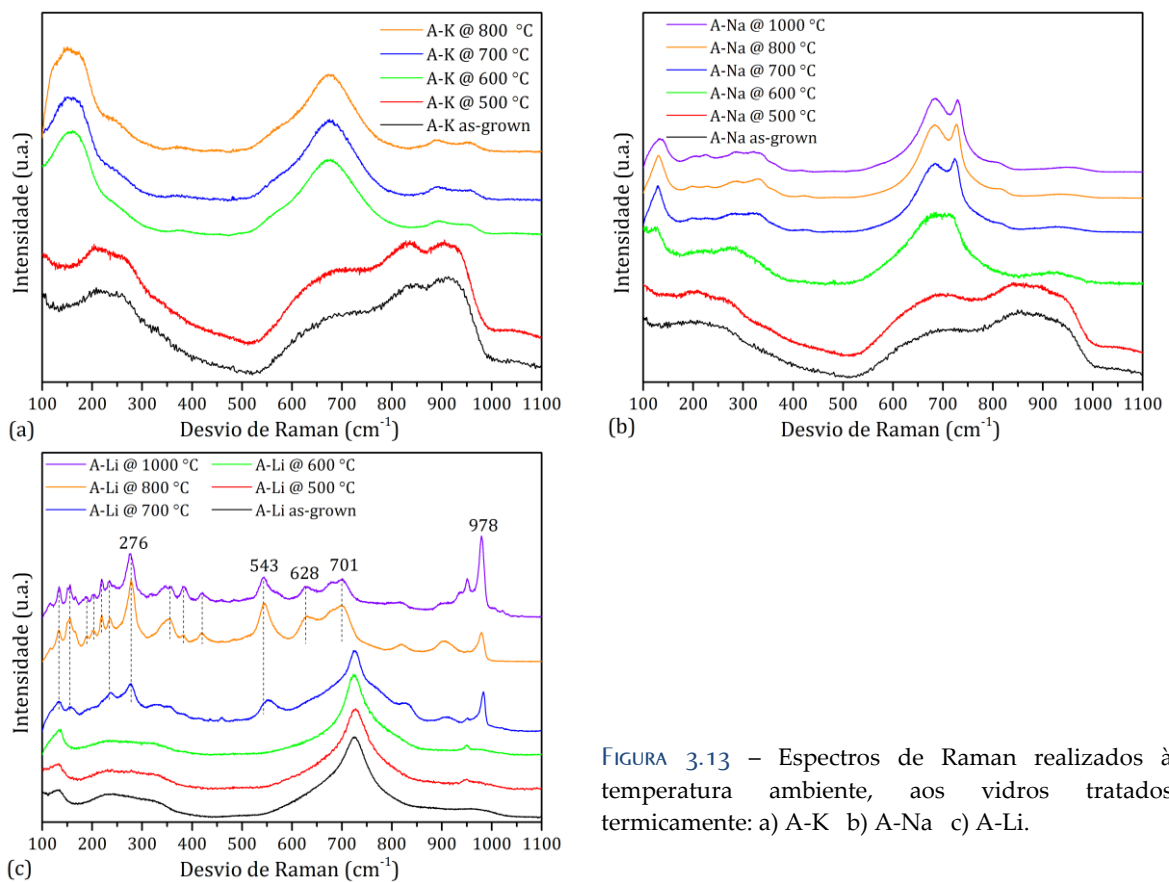


FIGURA 3.13 – Espectros de Raman realizados à temperatura ambiente, aos vidros tratados termicamente: a) A-K b) A-Na c) A-Li.

Na figura 3.13-b encontram-se os espectros de Raman dos vidros cerâmicos preparados a partir do vidro “as-grown” A-Na. Uma vez mais, o TT a 500 °C aparenta não induzir alterações estruturais e verifica-se uma grande semelhança entre os espectros das amostras tratadas termicamente a 700, 800 e 1000 °C. Pelos dados da DRX realizados ao vidro A-Na tratado termicamente a 800 °C sabe-se que podem existir duas fases cristalinas  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  e  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  além da fase amorfa. Pelos elementos envolvidos na composição destas fases, será expectável observar modos vibracionais relacionados com unidades estruturais  $\text{WO}_6$  e  $\text{NbO}_6$ . Desta forma, a banda de maior intensidade destes espectros situada entre 550-750  $\text{cm}^{-1}$  pode ser de vibrações  $\nu_s(\text{P-O-P})$  e  $\nu_s(\text{Nb-O})$  em  $\text{NbO}_6$  [65, 66] e/ou de estiramentos O-W-O [67]. Adicionalmente, para as amostras com TT a 700-1000 °C verifica-se a existência de um pico estreito centrado a 726  $\text{cm}^{-1}$  que poderá estar

relacionado com a presença de grupos metaboratos  $\text{BO}_3$  em cadeia [55, 64] como verificado no vidro A-Li “as-grown”. Para o vidro A-Na com TT a  $600^\circ\text{C}$  a existência desta banda não é tão notória, mas é observável uma banda a  $\approx 916\text{ cm}^{-1}$  que pode indicar a presença de grupos ortoboratos com estrutura triangular  $\text{BO}_3$  [55-57] em detrimento dos grupos metaboratos. As bandas detetadas a números de onda inferiores podem estar associadas a  $\delta(\text{O-P-O})$  em  $\text{PO}_4$  [47-49] e/ou  $\delta(\text{O-W-O})$  [67] e/ou  $\delta(\text{O-Nb-O})$  em octaedros de  $\text{NbO}_6$  [47, 49, 50]. As amostras tratadas termicamente a  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$  mostram ainda uma banda de reduzida intensidade a  $\approx 937\text{ cm}^{-1}$  que pode indicar a presença de unidades estruturais  $\text{WO}_4$ , ou alternativamente esta pode ser a banda a  $916\text{ cm}^{-1}$  previamente referida, ainda que com menor contribuição e sofrendo um desvio em número de onda. Nos vidros cerâmicos A-(Na, K) verifica-se a ausência da banda dos  $\delta(\text{Nb-O-Nb})$  em  $\text{NbO}_6$  e/ou  $\delta(\text{Nb-O-P-O-Nb})$  que era dominante nos vidros “as-grown”, assim como da banda relacionada com os estiramentos dos NBOs nos grupos  $\text{Q}^1$ .

A análise dos espectros de Raman dos vidros A-Li cerâmicos é um pouco mais complexa do que a dos vidros anteriores. Além de existir a formação de um maior número de fases cristalinas, as amostras obtidas a diferentes TTs apresentaram a formação de fases cristalinas distintas. No entanto, para os vidros cerâmicos obtidos pelos TTs a  $700, 800$  e  $1000^\circ\text{C}$  existe uma fase cristalina comum que é a  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  e que se torna a fase principal para os vidros com TTs a  $800$  e  $1000^\circ\text{C}$ . É conhecido na literatura [68] que esta fase cristalina apresenta um vasto número de modos vibracionais ativos, sendo que para os vidros A-Li com TTs a  $800$  e  $1000^\circ\text{C}$  praticamente todos os modos vibracionais detetados entre  $100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a esta fase cristalina [68]. Para simplificar a identificação destes, na [figura 3.13-c](#) estão assinalados os centros destes modos vibracionais com retas a tracejado, bem como o número de onda dos modos mais intensos. Entre  $650\text{-}730\text{ cm}^{-1}$  é previsto também a presença de uma banda associada aos estiramentos dos BO dos grupos fosfatos. Pode-se ainda identificar uma banda com largura a meia altura reduzida e intensidade elevada a  $978\text{ cm}^{-1}$  provavelmente resultante de estiramentos das ligações químicas  $\text{Nb=O}$  [69]. Para as bandas de menor intensidade centradas a  $\approx 905\text{ cm}^{-1}$  uma possível atribuição será a presença de vibrações B-O-B e B-O de grupos ortoboratos com estrutura triangular  $\text{BO}_3$  [55-57]. Quando se compara o espectro do vidro A-Li com TT a  $700^\circ\text{C}$  com os espectros dos vidros tratados termicamente a temperaturas superiores, pode-se encontrar alguns modos vibracionais da fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  ainda que as bandas com maior contribuição estejam relacionadas com estruturas de pirofosfatos e grupos metaboratos em cadeia como verificado no vidro “as-grown”. Os vidros tratados termicamente a  $500$  e  $600^\circ\text{C}$  não apresentam alterações estruturais quando comparado com o espectro do vidro “as-grown”. O facto de o espectro de Raman do vidro tratado termicamente a  $700^\circ\text{C}$  apresentar menos modos vibracionais associados à fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  pode ser consequência desta temperatura de tratamento não ser suficientemente elevada para o maximizar o crescimento destas partículas, como sugerido na discussão de resultados da DRX.

#### 3.5.3. VIDROS SR TRATADOS TERMICAMENTE

Os espectros de Raman dos vidros cerâmicos Sr encontram-se na [figura 3.14](#). A intensidade dos espectros foi normalizada e verifica-se que para todas as composições, quando comparados aos resultados dos vidros “as-grown” apenas são detetadas



alterações estruturais para TTs a temperaturas acima de 600 °C. Os espectros de Raman das amostras com TTs entre 600-1000 °C são bastante semelhantes entre si.

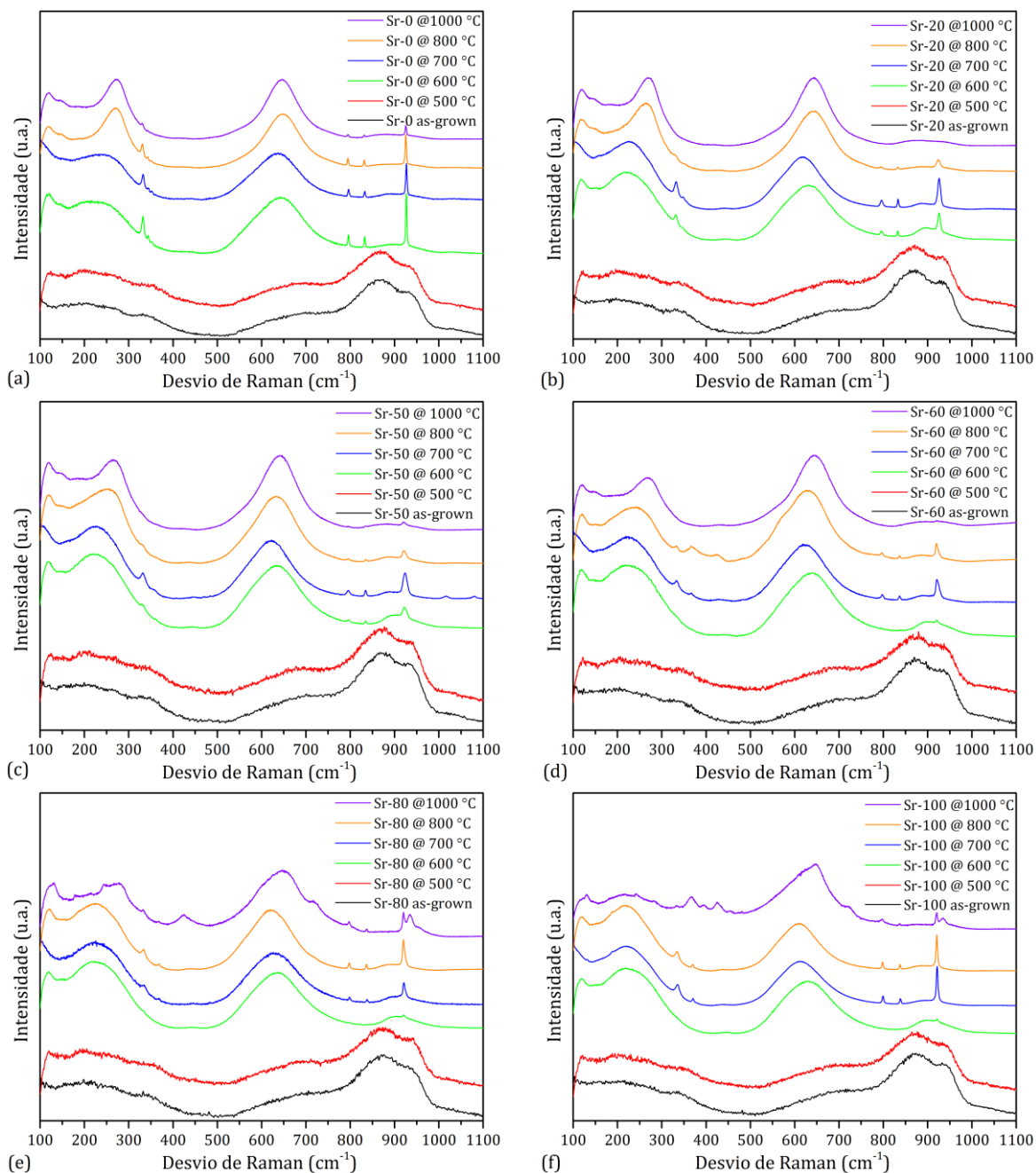


FIGURA 3.14 – Espectros de Raman realizados à Tamb aos vidros Sr tratados termicamente:

a) Sr-0 b) Sr-20 c) Sr-50 d) Sr-60 e) Sr-80 f) Sr-100.

Uma análise mais detalhada do espectro de Raman do vidro Sr-0 com TT a 600 °C permite identificar a presença de picos estreitos a 332, 796, 833 e 926  $\text{cm}^{-1}$  relacionados com os modos de vibração das estruturas cristalinas  $\text{BaWO}_4$  [70, 71]. Verifica-se a existência de uma banda larga na zona dos 100-300  $\text{cm}^{-1}$  que tal como discutido para os vidros “as-grown”, pode ser relacionada com deformações P-O-P [46] e/ou O-P-O [47-49] e/ou O-Nb-O [47, 49, 50], e ainda uma banda larga de elevada intensidade entre os 500-750  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última banda pode ter a contribuição de vários modos vibracionais dado que como referido anteriormente, as vibrações das estruturas cristalinas SBN são dominadas

pelos modos vibracionais de unidades estruturais  $\text{NbO}_6$  [65]. Como tal, existe uma banda centrada aos  $650\text{ cm}^{-1}$  devido aos  $\nu_s(\text{Nb-O})$  [65] além da banda relacionada aos  $\nu_s(\text{P-O-P})$  dos grupos pirofosfatos [52-54]. A atribuição dos modos vibracionais do vidro Sr-0 com TT a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pode ser extrapolada para as restantes amostras, uma vez que as únicas diferenças registadas são uma variação da intensidade relativa dos picos associados à fase  $\text{BaWO}_4$  devido a uma alteração da sua quantidade relativa, e um ligeiro desvio no centro das bandas largas relacionado com a distorção dos ângulos das ligações químicas das unidades estruturais  $\text{PO}_4$  e  $\text{NbO}_6$ .

### 3.6. MEDIDAS DE DENSIDADE DOS VIDROS

#### 3.6.1. VIDROS “AS-GROWN”

Nas figuras 3.15, 3.16 e 3.17 encontram-se os valores experimentais da densidade dos vidros. Os valores apresentados correspondem à média aritmética de 10 medições realizadas para cada vidro, com o erro indicado pelas barras de erro.

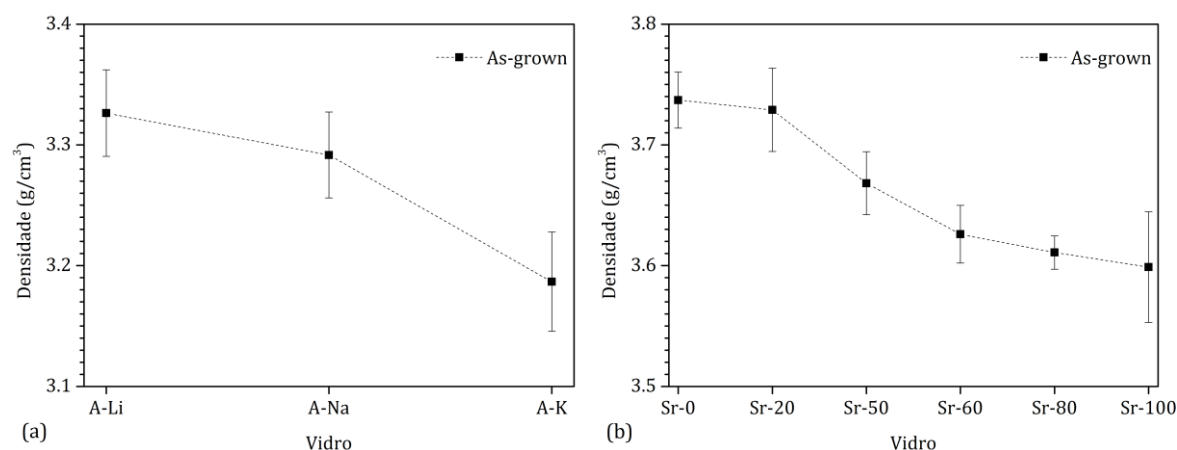


FIGURA 3.15 – Valores experimentais da densidade dos vidros a) A-(Li, Na, K) b) Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100).

Considerando os valores da densidade dos vidros A-(Li, Na, K) “as-grown”, e que a eletronegatividade do lítio > sódio > potássio bem como o raio dos iões lítio < sódio < potássio, será espectável que a estrutura do vidro A-Li seja a mais compacta, e conseqüentemente a que tem maior densidade. De igual forma se justifica que as estruturas formadas no vidro A-K sejam as mais volumosas e por conseguinte, este tenha a menor densidade.

Relativamente aos resultados da densidade dos vidros Sr “as-grown” (Figura 3.15-b), podemos verificar que a tendência registada é uma diminuição da densidade dos vidros com o aumento da percentagem do óxido de estrôncio. Esta tendência segue o comportamento esperado, uma vez que nesta variação da composição molar estamos a substituir o óxido de bário ( $5,72\text{ g/cm}^3$ ) por óxido de estrôncio ( $4,7\text{ g/cm}^3$ ) [72].

#### 3.6.2. VIDROS A-(LI, NA, K) TRATADOS TERMICAMENTE

Os valores experimentais da densidade dos vidros A-(Li, Na, K) tratados termicamente encontram-se na figura 3.16. Para os valores dos vidros A-Na submetidos a TTs, observa-se um ligeiro aumento da densidade das amostras após o TT a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  relacionado com a formação da(s) fase(s) cristalinas nas amostras. O resultado da DRX do vidro A-Na tratado termicamente a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  mostrou a presença da fase cristalina  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  e da fase  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ , enquanto no vidro com TT a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  o difratograma indicou a formação de uma única fase cristalina  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ . Conciliando os resultados da

espectroscopia de Raman onde se verificou uma semelhança entre os espectros das amostras com TTs de 600-1000 °C, com os resultados da DRX do vidro com TT a 1000 °C, pela proximidade dos valores de densidade dessas amostras pode-se supor que nas amostras tratadas termicamente a 600 e 700 °C também existe a fase  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ . Considerando os dados da literatura [73] que mencionam a densidade de 5,51 g/cm<sup>3</sup> para cristais  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ , as amostras que apresentam um ligeiro incremento de densidade poderão conter uma maior quantidade relativa da(s) fase(s) secundária(s).

Os valores da densidade dos vidros A-Li tratados termicamente a 500-700 °C não apresentam variações significativas quando comparados com os valores do vidro “as-grown”. Esta avaliação pode ser suportada pelos resultados de Raman onde não se verificaram alterações estruturais para vidros com TTs a 500 e 600 °C, e de apesar do espectro do vidro com TT a 700 °C registrar alguns modos vibracionais diferentes, o perfil da banda do vidro “as-grown” de maior contribuição continuar presente.

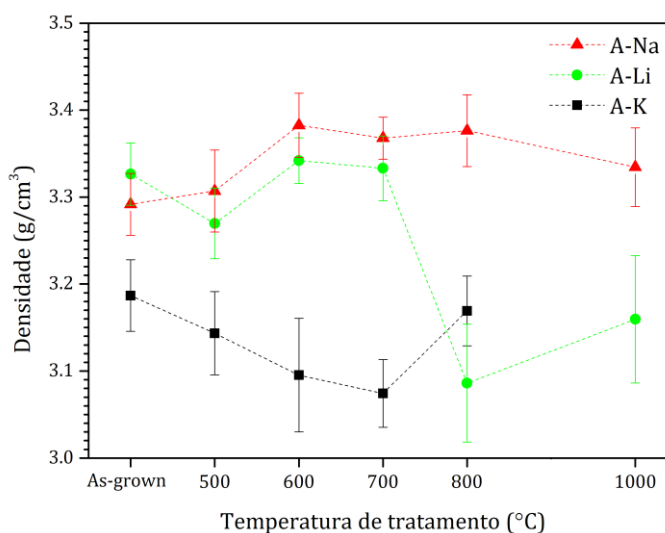


FIGURA 3.16 – Valores experimentais da densidade dos vidros A- (Li, Na, K) tratados termicamente.

Esta informação pode sugerir que embora as amostras com TTs a 600 e 700 °C tenham a formação das fases  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  e  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  que têm respectivamente, densidades de 5,51 g/cm<sup>3</sup> [73] e 5,03 g/cm<sup>3</sup> [74], a quantidade destas fases é reduzida e como tal a densidade da amostra não difere muito da do vidro “as-grown”. Após os TTs a 800 e 1000 °C a fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  é a fase principal verificando-se que os espectros de Raman também se tornam distintos dos anteriores. No entanto, apesar da densidade referida desta fase ser bastante superior à densidade do vidro “as-grown”, a tendência é uma diminuição da densidade dos vidros, o que poderá estar relacionada com a formação da fase  $\text{Li}_6\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ .

Relativamente às amostras com a composição A-K, verifica-se que os valores de densidade diminuem até à amostra com TT a 700 °C, e após o TT a 800 °C a densidade aumenta. Segundo os autores [66] as partículas  $\text{KNbWO}_6$  têm uma densidade de 4,75 g/cm<sup>3</sup>, no entanto os vidros obtidos até o TT a 700 °C podem ter partículas  $\text{KNbWO}_6$  muito volumosas/de grandes dimensões, resultando numa diminuição da densidade das amostras. Após o TT a 800 °C, o tamanho destas partículas poderá diminuir o que provoca um aumento da densidade da amostra. Outra possibilidade para justificar esta tendência será que existem fases secundárias para TTs inferiores a 800 °C, ou alternativamente que a quantidade de partículas  $\text{KNbWO}_6$  formadas seja reduzida, e que pelo calor fornecido no tratamento térmico exista um aumento da porosidade.

### 3.6.3. VIDROS SR TRATADOS TERMICAMENTE

Os resultados das densidades dos vidros Sr tratados termicamente encontram-se na figura 3.17. Para os vidros com TT a 500 °C não se regista uma variação significativa da sua densidade relativamente aos valores dos vidros “as-grown”, e para os TTs a

temperaturas superiores verifica-se que o vidro Sr-20 resultante, é o que apresenta valores de densidade superiores. Analisando os valores de densidade de todos os vidros cerâmicos, observa-se que a tendência registada é um aumento da densidade para as amostras tratadas termicamente a 600 e 700 °C, seguindo-se uma diminuição na densidade para as amostras resultantes dos TTs a 800 e 1000 °C.

Esta variação poderá ser explicada pela cristalização dos vidros, sendo que para os TTs a 600 e 700 °C poderá ocorrer um favorecimento da formação de partículas BaWO<sub>4</sub> (alguns estudos [75, 76] reportam a formação de cristais BaWO<sub>4</sub> com densidade 6,4 g/cm<sup>3</sup>), contrariamente aos TTs a 800 e 1000 °C que poderão promover a formação de vidros cerâmicos com uma maior quantidade de fases SBN. As partículas Sr<sub>x</sub>Ba<sub>(1-x)</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> possuem valores de densidade entre 4,7-5,4 g/cm<sup>3</sup> [77, 78], sendo estes

inferiores à densidade referenciada para os cristais BaWO<sub>4</sub>. Esta interpretação além de justificar a tendência verificada nos valores de densidade dos vidros cerâmicos Sr, é coerente com os resultados de DRX do vidro Sr-80 tratado termicamente a 800 e 1000 °C, onde se verificou um aumento da quantidade relativa da fase BaWO<sub>4</sub> na amostra com TT a 1000 °C, que apresenta maior densidade.

### 3.7. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

#### 3.7.1. VIDROS A-(Li, Na, K) “AS-GROWN”

##### 3.7.1.1. CONDUTIVIDADE D.C.

A figura 3.18 exibe o logaritmo da  $\sigma_{dc}$  vs. o inverso da temperatura para os vidros A-(Li, Na, K). Os espectros das amostras A-(Na, K) sugerem a existência, nesta gama de temperaturas, de dois regimes de condução termicamente ativados, um para a região de baixas temperaturas (< 250 K) e outro para altas temperaturas com  $E_a$  mais elevada (determinada a partir da lei de Arrhenius). O facto de a energia de ativação na região de baixas temperaturas ser bastante inferior (0,03 eV), pode sugerir que o mecanismo de condução esteja relacionado com a condutividade eletrónica, provocada pela transferência de eletrões entre diferentes estados de oxidação dos iões de tungsténio ( $W^{6+}$  -  $W^{5+}$ ).

Na região de altas temperaturas coexistem a condutividade eletrónica e iónica, sendo no entanto a condutividade total dominada pela contribuição iónica associada aos saltos dos catiões modificadores na matriz, segundo a direção do campo elétrico aplicado. A  $\sigma_{dc}$  do vidro A-Li manifesta um comportamento diferente e aparenta seguir uma tendência aproximadamente linear na gama de temperaturas de análise. Este facto pode sugerir que para baixas temperaturas, mesmo que exista condutividade eletrónica, a condutividade iónica é o mecanismo predominante para a  $\sigma_{dc}$  desta amostra.

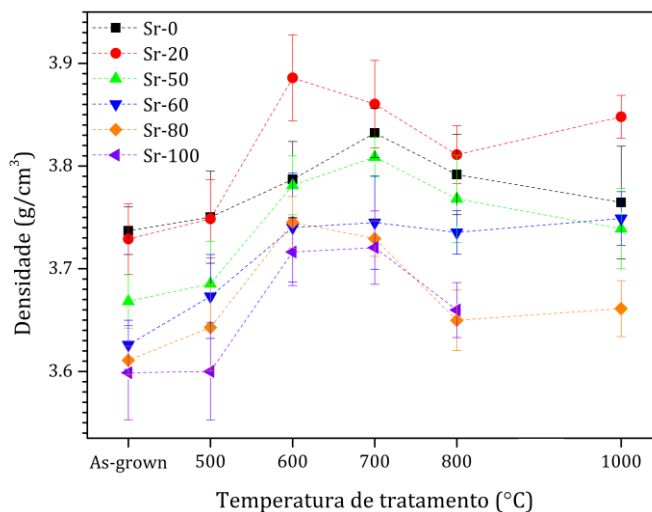


FIGURA 3.17 – Valores experimentais da densidade dos vidros Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100) tratados termicamente.

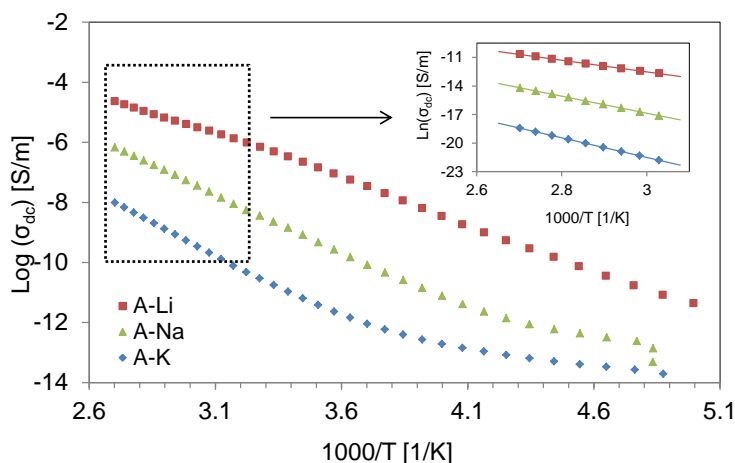


FIGURA 3.18 – Logaritmo da condutividade dc em função de 1000/T para os vidros A-(Li, Na, K). Inset do logaritmo neperiano da  $\sigma_{dc}$  em função de 1000/T, usado para calcular a  $E_a$  pela lei de Arrhenius.

Comparando as três amostras (Figura 3.18), verifica-se que a condutividade aumenta significativamente (cerca de 2 ordens de grandeza) com a diminuição da massa e raio atômico dos cátions alcalinos dos vidros, o que segue o comportamento esperado uma vez que a mobilidade dos iões aumenta com a diminuição das propriedades referidas. Na tabela 3.6 encontram-se os valores da  $\sigma_{dc}$  à temperatura 300 K, bem como da energia de ativação na região de altas temperaturas, que aumenta com a diminuição da mobilidade dos iões alcalinos. Na determinação da  $E_a$  segundo a lei de Arrhenius, existe uma constante  $\sigma_0$  que depende da distância média entre os portadores de carga e os aniões vizinhos com os quais estes interagem, da frequência de vibração e do número de portadores de carga. Para os vidros A-(Na, K)  $\sigma_0$  é da ordem de  $10^4$ , no entanto para o vidro A-Li este é 2 ordens de grandeza inferior, o que pode ser justificado pela formação da fase  $Li_{0,585}NbO_3$  que contém iões de lítio na sua composição existindo conseqüentemente um menor número de iões que podem contribuir para a condutividade. Ainda assim, apesar do menor número de portadores de carga a mobilidade dos iões de lítio é de tal forma superior aos restantes iões alcalinos que o vidro A-Li continua a ser o de maior condutividade.

TABELA 3.6 – Valores da  $\sigma$  e  $E_a$  (dc e ac),  $\epsilon'$  e  $\tan(\delta)$  dos vidros A-(Li, Na, K) “as-grown” a 300 K. e 10 kHz

	$\sigma_{dc}$ (S/m)	$E_{a(dc)}$ (kJ/mol)/eV	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$E_{a(ac)}$ (kJ/mol)/eV	$\epsilon'$	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )
A-Li	4,90E-07	51,13/0,53	5,00E-06	48,77/0,51	33,89	26,52
A-Na	2,25E-09	74,52/0,77	3,22E-07	32,65/0,34	15,95	3,63
A-K	1,77E-11	85,61/0,89	1,55E-07	21,91/0,23	29,46	0,94

Considerando o valor de  $\sigma_{dc} = 6,38 \times 10^{-14}$  no vidro A-K a 230 K como uma aproximação do seu valor de condutividade eletrónica ( $\sigma_{eletrónica}$ ) e o valor de  $\sigma_{dc}$  a 300 K ( $1,77 \times 10^{-11}$ ) como o valor da condutividade iónica ( $\sigma_{iónica}$ ), temos que  $\sigma_{eletrónica}/\sigma_{iónica}$  é da ordem de  $10^{-3}$ . Para vidros com condutividade iónica e eletrónica esta pode ser uma estimativa para avaliar a contribuição eletrónica. Nos vidros A-K e A-Na ( $\sigma_{eletrónica}/\sigma_{iónica}$  de  $10^{-4}$ ) pelos valores obtidos pode-se aproximar a condutividade destas amostras como puramente iónica. Este é um resultado positivo uma vez que um dos requisitos dos materiais usados como eletrólitos, é que a sua condutividade eletrónica não seja significativa. Se contemplarmos a condutividade protónica como resultante da mobilidade de uma carga positiva, e considerando que os resultados da espectroscopia de

Raman destas amostras indicaram a existência de grupos  $Q^1$ , pode-se sugerir que a rede destas amostras seja propícia para a mobilidade protônica.

### 3.7.1.2. CONDUTIVIDADE A.C.

Na [figura 3.19](#) encontra-se o logaritmo da  $\sigma_{ac}$  vs.  $1000/T$  para os vidros A-(Li, Na, K). Contrariamente ao caso da  $\sigma_{dc}$ , não são facilmente discerníveis dois regimes, uma vez que não se observa um ponto de inflexão nos valores experimentais da  $\sigma_{ac}$ . A condutividade total pode estar relacionada com um mecanismo dipolar entre os cátions modificadores intersticiais e os NBOs da sua vizinhança. A linearização dos dados experimentais na região de altas temperaturas segundo a lei de Arrhenius, permitiu calcular a energia de ativação dos vidros nesta gama de temperaturas ([Tabela 3.6](#)), verificando-se que apesar da  $E_{a(ac)}$  das amostras  $A-K < A-Na < A-Li$ , a condutividade não aumenta segundo esta ordem. Este acontecimento pode estar relacionado com o número de portadores de carga disponíveis em cada amostra. O valor de  $\sigma_0$  para o vidro A-Li é 2 ordens de grandeza superior ao do vidro A-Na e 4 ordens de grandeza superior ao do A-K, o que justifica a verificação de que apesar da  $E_{a(ac)}$  da amostra A-K ser a mais baixa, não existe um número portadores de carga elevado para contribuir para a condutividade.

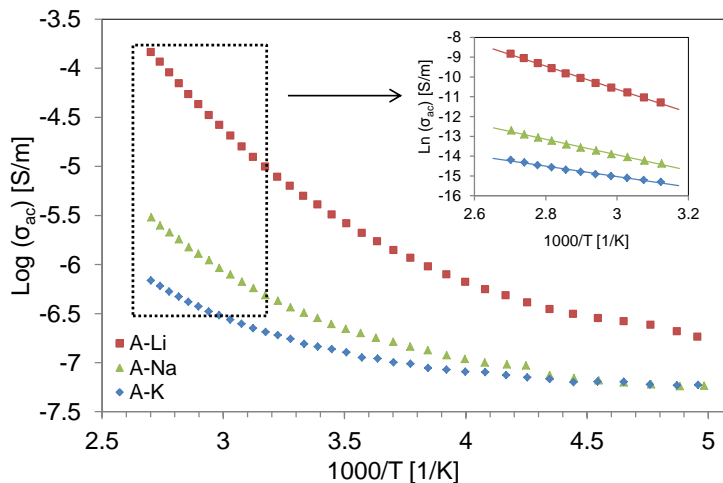


FIGURA 3.19 – Logaritmo da condutividade ac em função de  $1000/T$  para os vidros A-(Li, Na, K). Inset do logaritmo neperiano da  $\sigma_{ac}$  em função de  $1000/T$ , usado para calcular a  $E_a$  pela lei de Arrhenius.

Usualmente, a  $E_{a(ac)}$  dos vidros apresenta valores bastante inferiores aos valores da  $E_{a(dc)}$  [26] no entanto, para o vidro A-Li o valor da energia de ativação ac é bastante próximo à  $E_{a(dc)}$ . O vidro A-K é o que possui menor  $E_{a(ac)}$  (para a frequência de análise 10 kHz), sendo este valor cerca de  $1/4$  do valor da  $E_{a(dc)}$ .

A dependência de  $\epsilon'$  e de  $\epsilon''$  com a frequência para as amostras A-(Li, Na, K)  $< 300$  K, encontra-se na [figura 3.20-a,b](#) respectivamente. Para as amostras A-(Na, K) o valor de  $\epsilon'$  é praticamente independente da frequência, enquanto para o vidro A-Li aumenta abruptamente para baixas frequências. Este aumento de  $\epsilon'$  para a amostra A-Li pode estar relacionado com o fenômeno de acumulação de cargas nas interfaces: matriz amorfa-fases cristalinas. Para altas frequências, os valores de  $\epsilon'$  das amostras A-(Li, K) tendem para o mesmo valor, e o vidro A-Na é o que apresenta um valor  $\epsilon'$  mais baixo, sugerindo que esta será a amostra com menor número de dipolos elétricos. Analisando o gráfico relativo às perdas dielétricas, verifica-se que a amostra A-Li possui perdas bastante superiores às demais, sendo estas cerca de 2 ordens de grandeza superiores para baixas frequências.

O balanço da capacidade de armazenamento de cargas considerando as perdas dielétricas, pode ser feito analisando o fator de perdas ([Figura 3.20-c](#)). Verifica-se que a amostra A-K é a que possui menor fator de perdas na gama de frequências de análise, e



que no vidro A-Li para baixas frequências este é superior à unidade. Na figura 3.20-d é possível verificar que a 300 K, apenas o vidro A-Li apresenta uma relaxação segundo o formalismo de  $M''$ . Associada à existência desta relaxação, existe um aumento de  $M'$  que poderá justificar o incremento do fator de perdas na mesma gama de frequências.

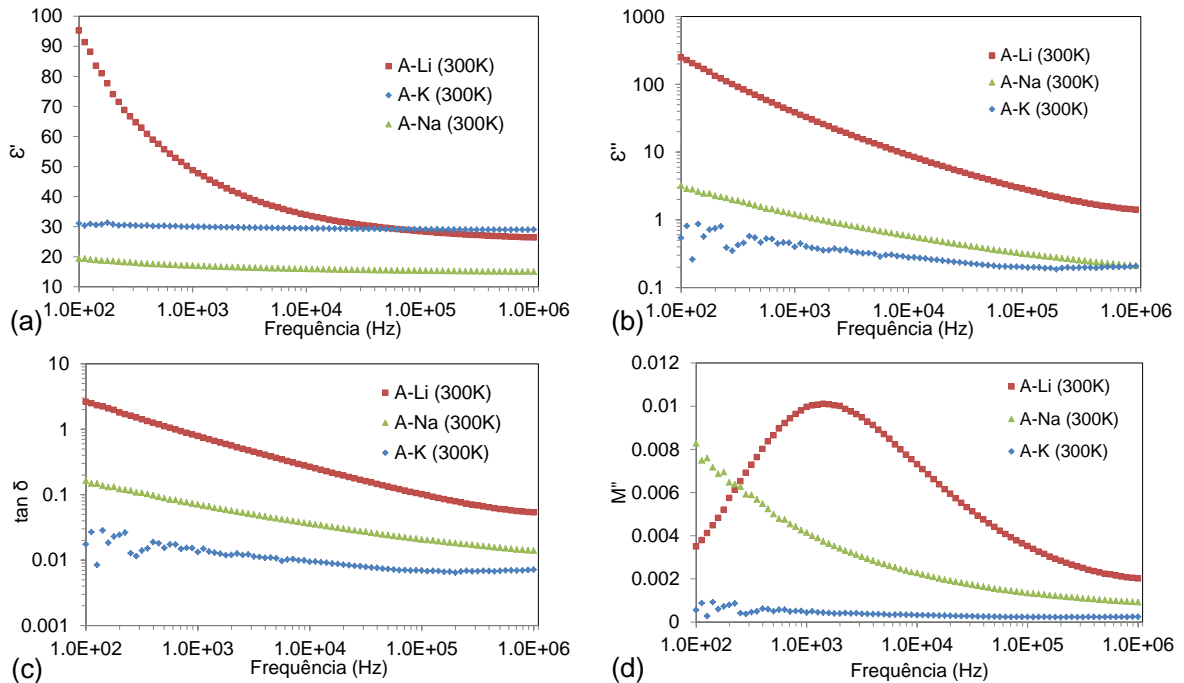


FIGURA 3.20 – a) Constante dielétrica b) Perdas dielétricas c) Fator de perdas, em função da frequência d) Módulo dielétrico, para as amostras A-(Li, Na, K) à temperatura 300 K.

Uma análise mais detalhada da evolução do módulo dielétrico das amostras A-(Li, Na) com a temperatura (Figura 3.21), permitiu constatar que para temperaturas mais elevadas (>340 K), o vidro A-Na também manifesta relaxações. Para ambas as amostras, verifica-se que o máximo das curvas de relaxação sofre um desvio para mais altas frequências com o aumento da temperatura.

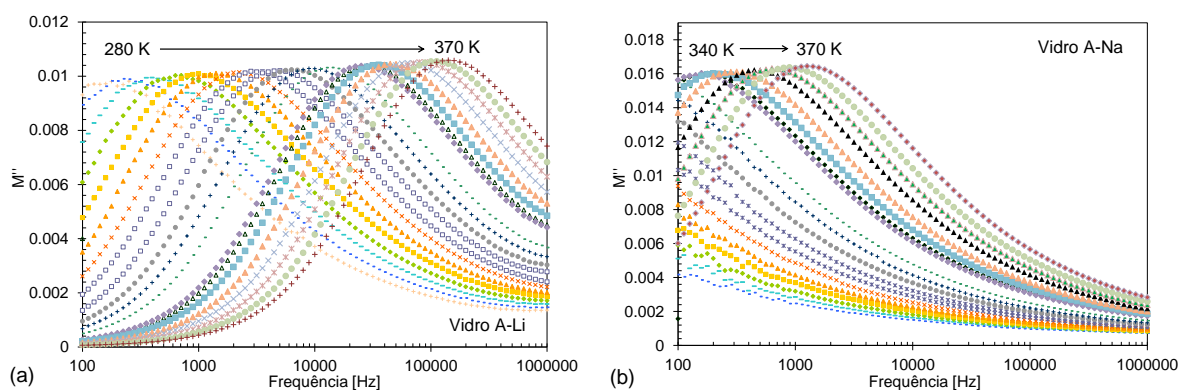


FIGURA 3.21 –  $M''$  vs. frequência, para diferentes temperaturas das amostras: a) A-Li b) A-Na.

As curvas de relaxação verificadas, foram posteriormente ajustadas ao modelo Havriliak-Negami usando o software Winfit da Novocontrol para determinar os seus tempos de relaxação e estudar a sua variação com a temperatura. Verifica-se que a cinética de relaxação segue uma dependência de Arrhenius (Figura 3.22), com uma energia de ativação de 52,6 e 47,6 kJ/mol para os vidros A-Li e A-Na, respetivamente. A proximidade entre o valor da  $E_a$  de relaxação e da  $E_a$  da  $\sigma_{ac}$  do vidro A-Li, sugere que neste caso, os

portadores de carga associados à  $\sigma_{ac}$  possam ser os mesmos responsáveis pelo fenómeno de relaxação.

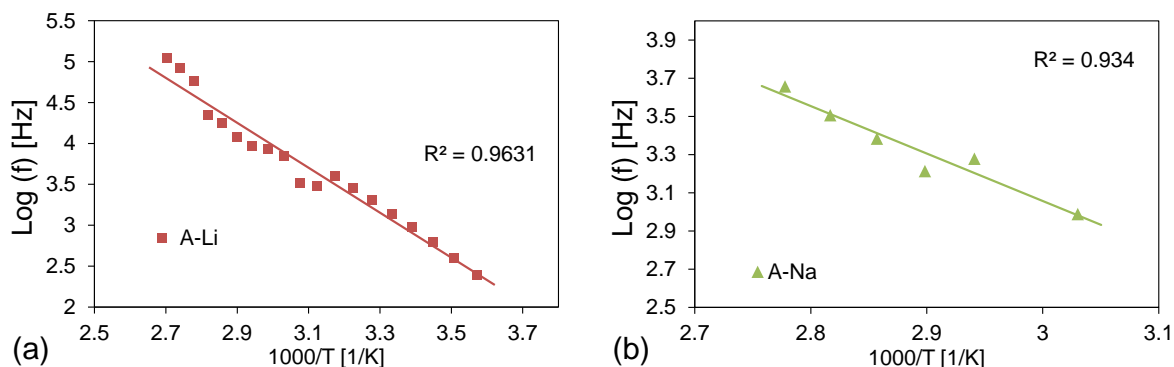


FIGURA 3.22 – Logaritmo dos tempos de relaxação ( $\tau$ ), determinados no software Winfit pelo ajuste ao modelo Havriliak-Negami, em função em função de  $1000/T$ , para as amostras: a) A-Li b) A-Na.

### 3.7.2. VIDROS SR “AS-GROWN”

#### 3.7.2.1. CONDUTIVIDADE D.C.

Na figura 3.24 encontra-se os valores da  $\sigma_{dc}$  dos vidros Sr “as-grown” vs.  $1000/T$ . De forma análoga ao caso dos vidros A-(Na, K) verifica-se a existência de dois regimes de condução distintos, sendo os mecanismos enunciados previamente igualmente válidos para a  $\sigma_{dc}$  destes vidros. Além da diferença nos valores da  $\sigma_{dc}$ , é notável que para os vidros Sr a condutividade eletrónica aparenta predominar para uma gama de baixas temperaturas mais restrita. Os valores da condutividade dc e da  $E_{a(dc)}$  dos vidros Sr no regime de altas temperaturas, são semelhantes entre si.

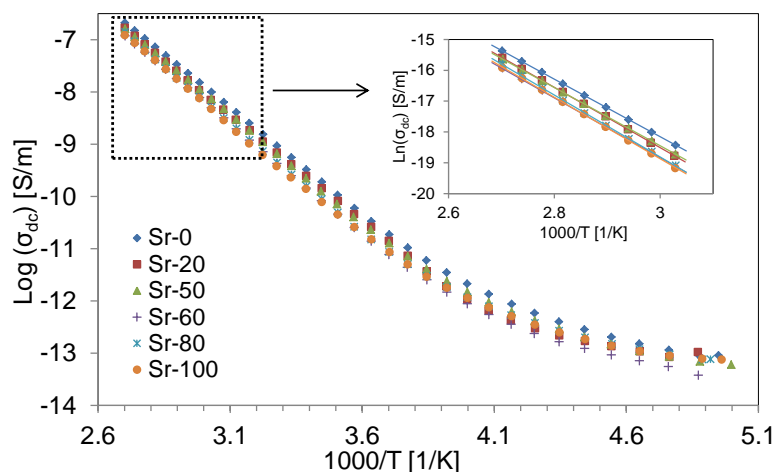


FIGURA 3.23 – Logaritmo da condutividade dc em função de  $1000/T$  para os vidros Sr. Inset do logaritmo neperiano da  $\sigma_{dc}$  em função de  $1000/T$ , usado para calcular a  $E_a$  pela lei de Arrhenius.

Analisando a razão  $\sigma_{eletrónica}/\sigma_{iónica}$  para estes vidros, verifica-se que esta é da ordem de  $10^{-4}$  para os vidros Sr-(0, 20, 50, 60) e que para os vidros Sr-(80, 100) é da ordem de  $10^{-3}$ . Ainda que seja novamente possível assumir estes vidros como condutores puramente iónicos, verifica-se que nas amostras com maior % de SrO poderá existir um aumento da condutividade eletrónica. Este facto poderá estar relacionado com as ligações químicas dos iões de Sr com os aniões de oxigénio. Uma vez que o tamanho dos iões de Sr é mais pequeno que os de Ba, formam ligações químicas com maior força de ligação e menor comprimento com os iões de O, aumentando a transferência eletrónica entre estes.



TABELA 3.7 – Valores da  $\sigma$  e  $E_a$  (dc e ac),  $\epsilon'$  e  $\tan(\delta)$  para os vidros Sr “as-grown” à temperatura 300 K e 10 kHz.

	$\sigma_{dc}$ (S/m)	$E_{a(dc)}$ (kJ/mol)/eV	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$E_{a(ac)}$ (kJ/mol)/eV	$\epsilon'$	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )
Sr-0	5,56E-10	77,82/0,81	6,70E-07	28,92/0,30	56,44	2,13
Sr-20	4,12E-10	81,46/0,84	3,70E-07	31,20/0,32	30,16	2,21
Sr-50	3,83E-10	78,56/0,81	1,25E-07	27,65/0,29	13,90	1,62
Sr-60	2,47E-10	80,60/0,84	8,94E-07	29,12/0,30	85,17	1,89
Sr-80	2,63E-10	83,53/0,87	1,09E-07	29,54/0,31	15,14	1,29
Sr-100	2,29E-10	82,95/0,86	1,73E-07	29,76/0,31	14,75	2,06

### 3.7.2.2. Condutividade A.C.

Na figura 3.26 encontram-se os resultados da dependência da  $\sigma_{ac}$  com o inverso da temperatura para as amostras Sr “as-grown”. Uma vez mais, verifica-se uma tendência semelhante à encontrada para a  $\sigma_{ac}$  dos vidros A-(Li, Na, K) onde não é possível discernir diferentes regimes de condutividade, sendo a condutividade atribuída ao mecanismo dipolar entre os cátions modificadores intersticiais e os NBOs da sua vizinhança. Da figura 3.24 e dos valores da tabela 3.7, é possível constatar que a amostra Sr-60 é a que apresenta maior  $\sigma_{ac}$  em toda a gama de temperaturas, sendo ainda visível uma diferença entre os valores das amostras Sr-(0, 20) e as restantes. Observa-se ainda que os valores da  $E_a$  das amostras respeitantes à zona de altas temperaturas, são bastante próximos entre si.

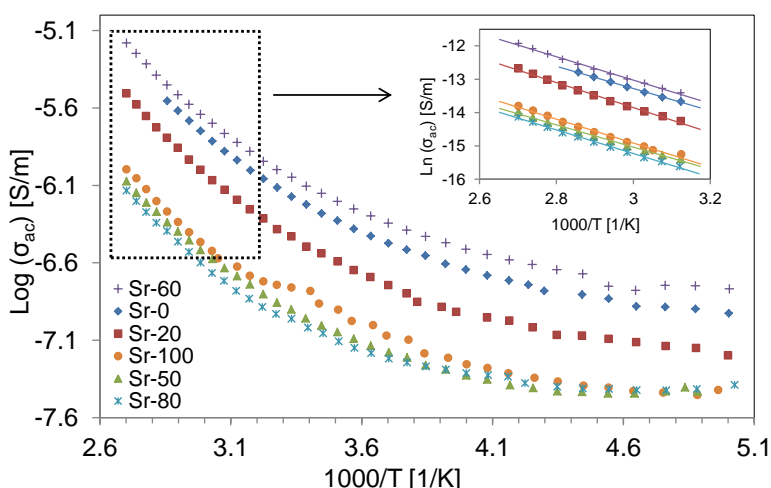


FIGURA 3.24 – Logaritmo da condutividade ac em função de  $1000/T$  para os vidros Sr. *Inset* do logaritmo neperiano da  $\sigma_{ac}$  em função de  $1000/T$ , usado para calcular a  $E_a$  pela lei de Arrhenius.

Na figura 3.25 encontra-se uma análise da condutividade e das  $E_a$  (dc e ac) dos vidros Sr “as-grown” em função da concentração de Sr/(Sr+Ba). Verifica-se que independentemente da temperatura e/ou frequência de análise, existe uma descontinuidade na tendência dos valores da condutividade dos vidros para uma concentração de 0,6 que se torna mais evidente na análise dos valores da  $\sigma_{ac}$ . Uma possível explicação para este comportamento será que da variação da % de SrO e BaO resulte uma evolução não linear dos valores de condutividade dos vidros, como sugerido pelo MAE.

Na figura 3.26 encontram-se os resultados de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , bem como de  $M''$  e  $\tan(\delta)$  em função da frequência, para os vidros Sr “as-grown”. O vidro Sr-60 é o que possui  $\epsilon'$  superior em toda a gama de frequências. Este facto poderá estar relacionado com a formação incipiente de partículas SBN como previamente sugerido, existindo consequentemente um incremento de  $NbO_6$  formados nesta amostra, como comprovado nos resultados de espectroscopia de Raman. Sendo  $NbO_6$  uma molécula polar, existe um favorecimento para a criação de dipolos elétricos e consequentemente um aumento da polarização induzida pela aplicação de um campo elétrico externo, o que se traduz num

### 3.7 Caracterização elétrica

aumento da constante dielétrica. As amostras com maior  $\epsilon'$  são também as que apresentam maiores perdas dielétricas, mas os valores do fator de perdas das amostras além de não divergirem muito são relativamente baixos ( $< 0,1$ ), o que é um dado satisfatório. A análise do  $M''$  em função da frequência não indica a existência de relaxações.

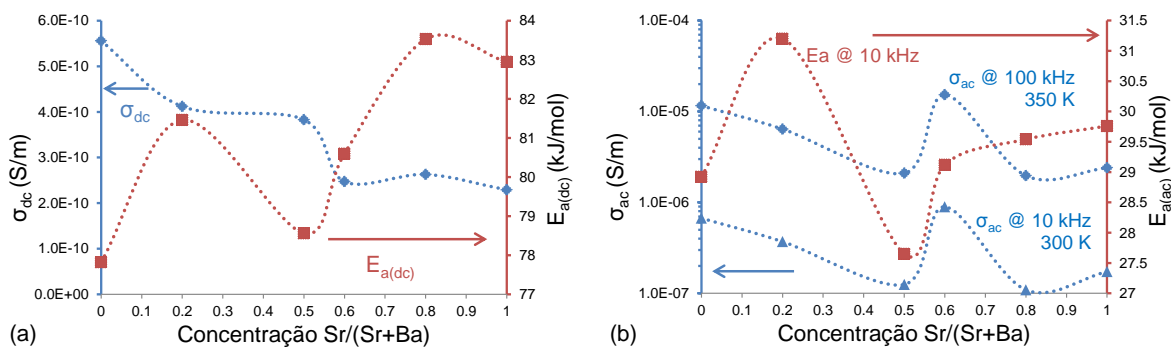


FIGURA 3.25 – Condutividade e  $E_a$  (dc e ac) dos vidros Sr “as-grown” em função da concentração de Sr/(Sr+Ba).

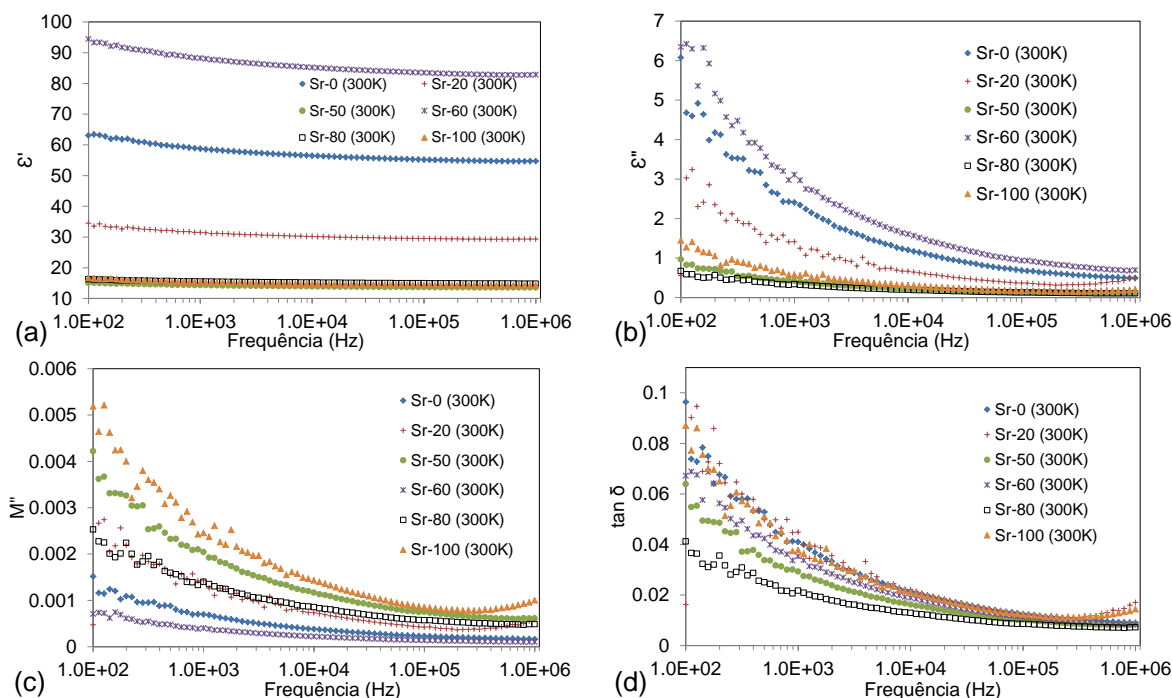


FIGURA 3.26 – a) Constante dielétrica b) Perdas dielétricas c) Módulo dielétrico d) Fator de perdas, em função da frequência, para as amostras Sr à temperatura 300 K.

#### 3.7.3. VIDROS A-(Li, Na, K) TRATADOS TERMICAMENTE

Para inferir quais as alterações nas propriedades elétricas dos vidros tratados termicamente, foram realizadas medidas de  $\sigma_{ac}$  à temperatura ambiente numa gama de frequências 100-1MHz para todos os vidros. Nas figuras 3.27, 3.28 e 3.29 e na tabela 3.8, encontram-se alguns dos resultados obtidos para os vidros cerâmicos A-(Li, Na, K).

Uma das primeiras ilações que se pode retirar dos valores apresentados na tabela anterior, é que após o TT a 500 °C apesar de não se verificar a formação de vidros opacos nem de ser detetada nenhuma alteração estrutural nos espectros de Raman, este TT tem impacto nas propriedades dielétricas das amostras. Foram detetadas relaxações em  $M''$

em todas as amostras (Figura 3.27), contrariamente ao que foi apresentado nos vidros “as-grown” onde apenas o vidro A-Li manifestou a existência de relaxações.

TABELA 3.8 – Valores de  $\sigma_{ac}$  e  $\tan \delta$  obtidos à temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) e à frequência 10 kHz. Os vidros assinalados com \* no fator de perdas manifestaram a presença de uma relaxação segundo o formalismo  $M''$ .

	500 °C		600 °C		700 °C		800 °C		1000 °C	
	[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]	
	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )
A-Li	3,2E-06	24,74*	9,5E-07	8,97	9,8E-06	49,44*	7,3E-06	53,19*	1,2E-06	15,96*
A-Na	2,1E-06	24,39*	2,7E-06	16,6*	1,0E-06	5,92	2,9E-06	16,08*	1,2E-06	5,21
A-K	2,4E-06	28,77*	2,9E-06	13,44	5,9E-06	22,57*	3,1E-05	60,53*	-	-

Verificou-se um aumento relevante (10x) das perdas dielétricas para os vidros A-(Na, K) o que provocou um aumento no fator de perdas dos vidros. Para uma visualização mais intuitiva do impacto das diferentes TTs nos vidros, foi feita uma análise dos valores da  $\epsilon'$ ,  $\sigma_{ac}$  e  $\tan(\delta)$  dos vidros em função de cada TT (Figura 3.28).

A amostra que apresenta uma maior variação da constante dielétrica após ser tratada termicamente é a A-K. Como se pode verificar na figura acima, para TTs a partir de 600 °C  $\epsilon'$  aumenta progressivamente, adquirindo valores próximos de 90 após o TT a 800 °C. O pronunciado incremento de  $\epsilon'$  após o TT a 800 °C poderá estar associado a um aumento da quantidade de fases  $KNbWO_6$  formadas, justificando o aumento da densidade verificada para esta amostra. Relativamente aos valores de  $\tan(\delta)$ , pode-se constatar que os valores medidos para diferentes TTs mantêm a mesma ordem de grandeza, verificando-se no entanto que estes aumentam cerca de 10x quando comparados ao valor do vidro “as-grown”. Para baixas frequências, os valores de  $\epsilon'$  da amostra A-K com TT a 800 °C (Figura 3.29-a) são bastante elevados ( $\approx 1000$ ), o que pode novamente ser consequência do fenómeno de acumulação de cargas nas interfaces matriz vítrea-fases cristalinas. A existência de uma relaxação (visível em  $M''$ ) para esta amostra, tem agregado o desenvolvimento de um fator de perdas relativamente elevado (entre 1 e 2) para baixas frequências tornando-se contudo,  $< 1$  e diminuindo ao longo da gama de frequências 5000-1MHz. Observa-se uma relaxação para o vidro A-K em  $\tan(\delta)$  (Figura 3.29-c) com um máximo a 630 Hz, o que indica que a esta frequência os dipolos elétricos deixam de acompanhar o campo elétrico aplicado. A  $\sigma_{ac}$  dos vidros cerâmicos A-K aumenta aproximadamente de forma linear com aumento da temperatura dos TTs (Figura 3.28-c). Conjugando essa verificação com o resultado da DRX do vidro A-K com TT a 800 °C que indicou uma única fase cristalina ( $KNbWO_6$ ), pode-se assumir que nos vários vidros cerâmicos A-K, os portadores de carga responsáveis pela  $\sigma_{ac}$  são os mesmos. Pode-se ainda afirmar que neste caso, a condutividade é beneficiada com o TT como demonstrado pelo aumento de 2 ordens de grandeza da  $\sigma_{ac}$  do vidro TT a 800 °C (Figura 3.29-b) relativamente ao valor do vidro “as-grown”.

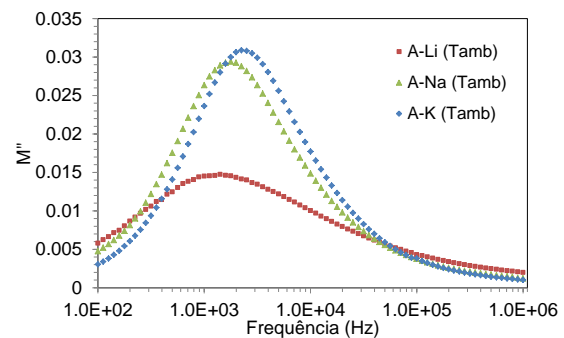


FIGURA 3.27 – Medida realizada à  $T_{amb}$  do módulo dielétrico em função da frequência, para as amostras A-(Li, Na, K) tratadas termicamente a 500 °C.

### 3.7 Caracterização elétrica

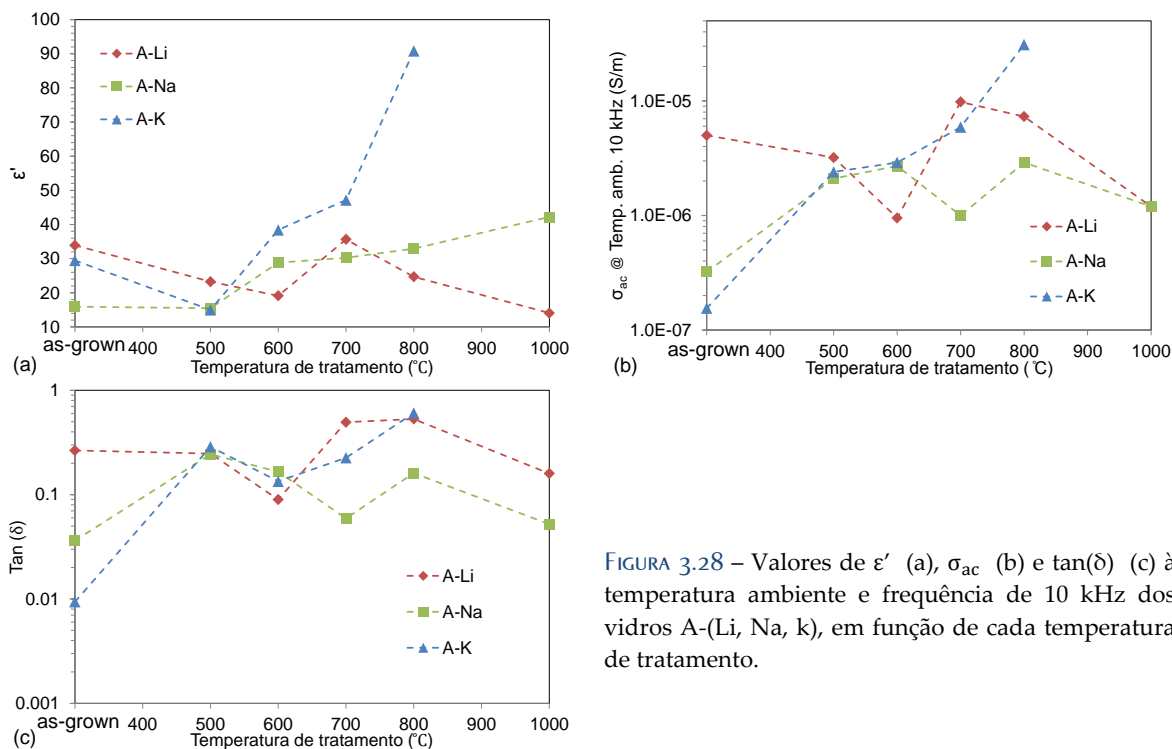


FIGURA 3.28 – Valores de  $\epsilon'$  (a),  $\sigma_{ac}$  (b) e  $\tan(\delta)$  (c) à temperatura ambiente e frequência de 10 kHz dos vidros A-(Li, Na, k), em função de cada temperatura de tratamento.

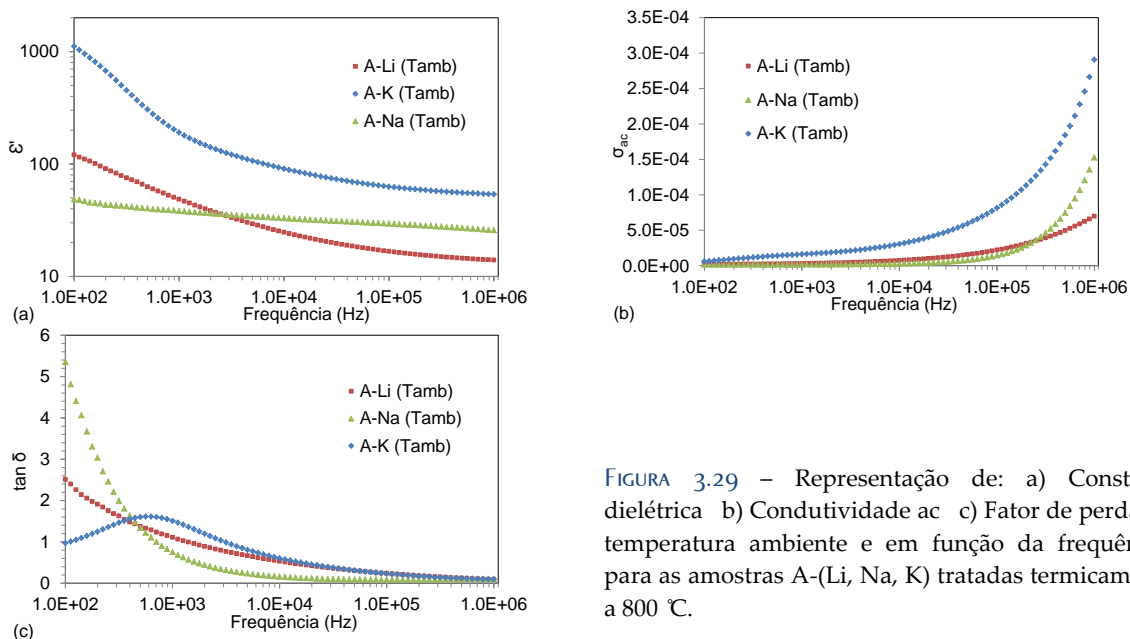


FIGURA 3.29 – Representação de: a) Constante dielétrica b) Condutividade ac c) Fator de perdas, à temperatura ambiente e em função da frequência, para as amostras A-(Li, Na, K) tratadas termicamente a 800 °C.

Para o vidro A-Li, pode-se verificar que os tratamentos térmicos realizados não provocaram alterações tão significativas nas suas propriedades dielétricas. Verifica-se que todos os TTs à exceção do 700°C provocam uma diminuição de  $\epsilon'$  quando comparado com o valor do vidro “as-grown”, e que o valor de  $\tan(\delta)$  dos vidros com diferentes TTs varia entre 0,09-0,53. O vidro A-Li com TT a 600 °C é o que possui menor  $\tan(\delta)$  mas também o que apresenta menor  $\sigma_{ac}$  ( $9,5 \times 10^{-7}$ ). Para os restantes TTs os valores da  $\sigma_{ac}$  são da mesma ordem de grandeza do vidro “as-grown”. Esta análise dos vidros cerâmicos A-Li permite verificar que nenhuma das fases cristalinas formadas nos diferentes TTs aumenta a

condutividade ac dos vidros. Este resultado pode ser explicado pela formação de fases cristalinas com íons de lítio, o que provoca uma diminuição da quantidade de íons móveis.

Para o vidro A-Na, constata-se que os TTs a partir de 600 °C conferem um aumento da  $\epsilon'$  ainda que este seja menor do que verificado nos vidros cerâmicos A-K. Existe uma grande proximidade nos valores da  $\sigma_{ac}$  e  $\tan(\delta)$  dos vidros A-(Na, K) para os TTs de 500 e 600 °C, mas para TTs a temperaturas superiores o mesmo não se verifica. Comparativamente ao vidro “as-grown”, nas amostras com TTs além de se registrar um aumento da polarização induzida, a sua condutividade aumentou uma ordem de grandeza, sofrendo apenas um ligeiro aumento do fator de perdas.

#### 3.7.4. VIDROS SR TRATADOS TERMICAMENTE

Para a análise do efeito dos diferentes TTs realizados aos vidros Sr, foram estudados os valores de  $\epsilon'$ ,  $\sigma_{ac}$  e  $\tan(\delta)$  dos vidros, em função de cada TT como indicado na [tabela 3.9](#) e na [figura 3.30](#). Após o TT a 500 °C verificou-se que os valores de  $\epsilon'$  das amostras obtidas são muito próximos, sendo que no caso dos vidros Sr-(0, 20, 60) os novos valores de  $\epsilon'$  são inferiores aos obtidos nos vidros “as-grown” ([Figura 3.30-a](#)). Uma vez mais, apesar de este TT não alterar a transparência das amostras nem dos espectros de Raman manifestarem alterações estruturais, verificam-se alterações nas propriedades dielétricas das amostras. Além da variação dos valores de  $\epsilon'$  discutida, existe um ligeiro aumento da  $\sigma_{ac}$  (exceto no vidro Sr-60) e também um aumento do fator de perdas. Outra alteração verificada após este TT, foi a presença de relaxações segundo o formalismo  $M''$  para baixas frequências (máximos entre 100-1000 Hz) nos vidros Sr-(0, 20, 100) o que poderá justificar os valores de  $\tan(\delta)$  superiores (1 ordem de grandeza) aos demais nessa gama de frequências.

**TABELA 3.9** – Valores de  $\sigma_{ac}$  e  $\tan \delta$  obtidos à temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ) e à frequência 10 kHz. Os vidros assinalados com \* no fator de perdas manifestaram a presença de uma relaxação segundo o formalismo  $M''$ .

	500 °C		600 °C		700 °C		800 °C		1000 °C	
	[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]		[10kHz/ $T_{amb}$ ]	
	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\sigma_{ac}$ (S/m)	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-2}$ )
Sr-0	9,9E-07	10,06*	1,32E-06	4,05	1,51E-06	5,14	4,24E-06	8,23	5,27E-06	9,90
Sr-20	5,89E-07	6,66*	5,61E-07	1,83	1,14E-06	4,06	9,13E-06	12,17	7,63E-06	11,13
Sr-50	2,73E-07	2,89	5,46E-07	2,05	2,57E-06	9,14*	4,09E-06	8,23	-	-
Sr-60	2,73E-07	3,35	5,92E-07	2,22	1,92E-06	6,48	4,39E-06	11,63	1,23E-05	17,09
Sr-80	1,48E-07	1,82	7,3E-07	2,02	1,79E-06	5,15	2,11E-06	5,00	7,69E-06	14,92*
Sr-100	5,09E-07	6,03*	6,91E-07	2,45	7,89E-07	2,84	1,63E-06	5,29	-	-

Para as amostras tratadas termicamente a 600 e 700 °C verifica-se que ocorre um aumento de  $\epsilon'$ , sendo os valores resultantes bastante próximos entre si. Este aumento de  $\epsilon'$  está relacionado com o início da formação das fases SBN, que são estruturas cristalinas ferroelétricas com estrutura TTB conhecidas por apresentarem uma constante dielétrica elevada [79]. Quando comparados os valores de  $\epsilon'$  de todos os vidros cerâmicos, pode-se confirmar que os TTs a 800 e 1000 °C são os que conferem valores máximos de  $\epsilon'$ , o que pode comprovar a análise discutida nos resultados da densidade dos vidros, onde se sugeriu que as amostras tratadas termicamente a 800 e 1000 °C possuem uma maior percentagem de fases SBN. Verifica-se também que pelo valor de  $\epsilon'$  apresentando, o vidro Sr-20 com TT a 800 °C possui uma quantidade de fases SBN superior aos demais.

Como demonstrado na [figura 3.30-b](#), os valores da  $\sigma_{ac}$  aumentam para as amostras com TT a temperaturas mais elevadas, sem que com isso ocorra uma alteração de  $\tan(\delta)$  para valores excessivamente elevados. Embora os vidros cerâmicos obtidos a 800 e 1000 °C

tenham um fator de perdas cerca de 10x superior ao dos vidros “as-grown”, os valores obtidos (para a frequência discutida) são ainda inferiores a 0,2 (Figura 3.30-c).

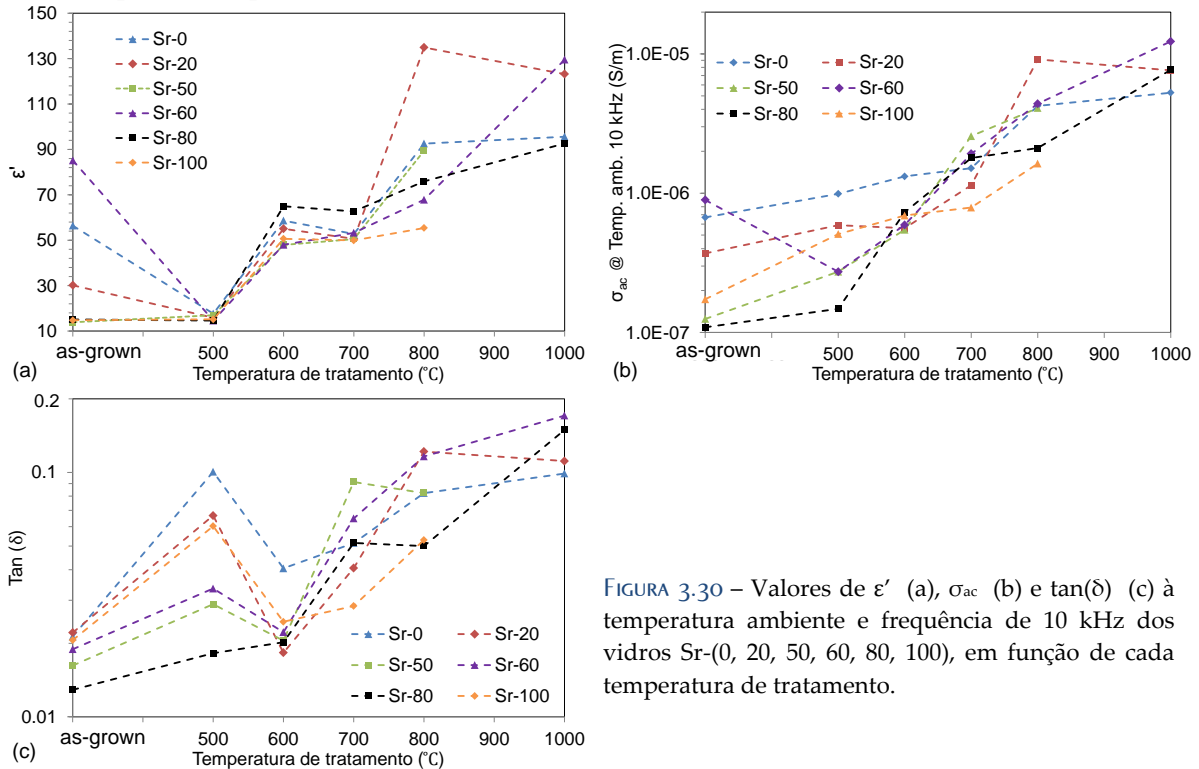


FIGURA 3.30 – Valores de  $\epsilon'$  (a),  $\sigma_{ac}$  (b) e  $\tan(\delta)$  (c) à temperatura ambiente e frequência de 10 kHz dos vidros Sr-(0, 20, 50, 60, 80, 100), em função de cada temperatura de tratamento.

Na figura 3.31-a estão os valores de  $\epsilon'$  (à Tamb) dos vidros Sr após TT a 800 °C onde é visível o seu aumento em toda a gama de frequências para as amostras Sr-(0, 20, 50, 80, 100) quando comparados com os dados dos vidros “as-grown” (Figura 3.26-a). Os valores de  $\sigma_{ac}$  (à Tamb) dos vidros Sr obtidos pelo referido TT, estão ilustrados na figura 3.31-b e como apresentado na tabela 3.9, são cerca de 10x superiores aos dos vidros “as-grown”. De todas as amostras Sr estudadas, os vidros Sr-60 “as-grown” e Sr-20 com TT a 800 °C são os que apresentam propriedades dielétricas mais promissoras para aplicações que envolvam o armazenamento de cargas elétricas através da polarização destes materiais. Esta conclusão justifica-se pelo facto destes possuírem valores de  $\epsilon'$  moderadamente elevados para materiais vítreos, aliados a  $\tan(\delta)$  não muito elevado. Devido às fases ferroelétricas SBN formadas nos vidros, estes possuem uma polarização espontânea que pode ser revertida através da aplicação de um campo elétrico externo com direção oposta. Como tal, um dos trabalhos futuros será estudar os ciclos de histerese das amostras.

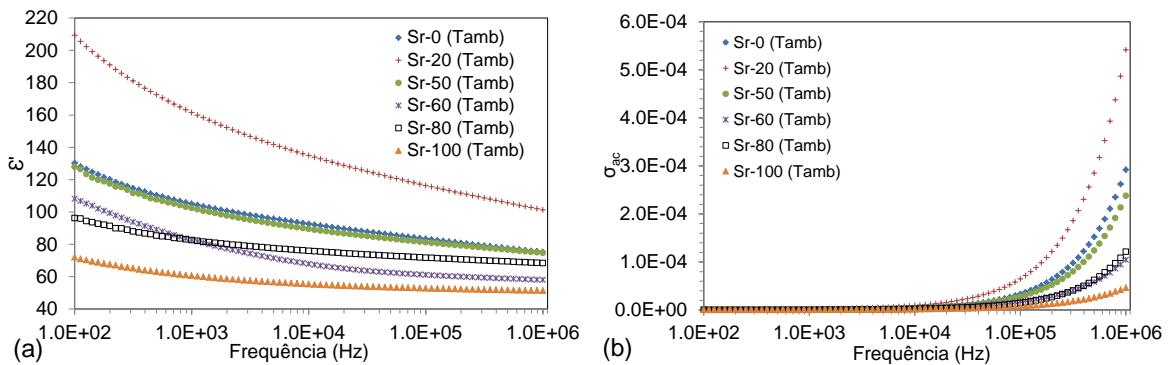


FIGURA 3.31 – a)  $\epsilon'$  b)  $\sigma_{ac}$ , à Tamb e em função da frequência, para as amostras Sr com TT a 800 °C.



## CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram estudados e preparados vidros com uma composição  $30\text{PO}_{5/2} - 25\text{NbO}_{5/2} - 10\text{WO}_3 - 25\text{A}_2\text{O} - 10\text{B}_2\text{O}_3$  (onde  $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) e  $30\text{PO}_{5/2} - 25\text{NbO}_{5/2} - 10\text{WO}_3 - 25\text{Na}_2\text{O} - 10[(1-x)\text{BaO} - x\text{SrO}]$ . A composição que conta com a inclusão de  $\text{Li}_2\text{O}$  formou um vidro cerâmico com as fases cristalinas  $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$  e  $\text{Li}_{0,585}\text{NbO}_3$ , e para as restantes composições verificou-se a formação de vidros transparentes.

A ATD dos vidros Sr indicou que a sua  $T_g$  se encontra entre 489-511 °C o que torna possível a sua utilização como eletrólitos em temperaturas intermédias (300-500 °C). A cristalização destes vidros ocorre entre os 601-623 °C formando as fases cristalinas  $\text{TTB Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$  e  $\text{BaWO}_4$  com sistema cristalino tetragonal. A ATD dos vidros A-(Na, K) indicou uma  $T_g$  de 420 e 412 °C respetivamente, e a cristalização destes ocorre a 584 e 600 °C. O valor da  $T_g$  do vidro A-Li é de 415 °C, e nesta amostra verificaram-se cristalizações aos 539, 697 e 804 °C.

A DRX dos vidros A-Li cerâmicos indicou as fases cristalinas  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  e  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  para a amostra com TT a 700 °C, as fases  $\text{Li}_6\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$  e  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  após o TT a 800 °C e as fases  $\text{Li}_6\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após o TT a 1000 °C. Para a amostra A-Na com TT a 800 °C verificou-se a formação das fases cristalinas  $\text{Nb}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$  e  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ , e após o TT a 1000 °C a fase  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  não foi formada. No difratograma do vidro A-K com TT a 800 °C verificou-se uma única fase cristalina:  $\text{KNbWO}_6$ .

Pelos resultados de SEM conclui-se que a superfície dos vidros Sr e A-(Na, K) “as-grown” é bastante lisa e homogénea, enquanto que as micrografias de SEM do vidro A-Li mostraram a formação de partículas com forma paralelepípedica relacionadas com as fases cristalinas  $\text{Nb}_{26}\text{W}_4\text{O}_{77}$  impregnadas na matriz vítrea. Além destas partículas verificaram-se formas dendríticas na superfície desta amostra.

A espectroscopia de Raman mostrou que a estrutura dos vidros Sr “as-grown” é constituída por grupos pirofosfatos, e por unidades estruturais relacionadas ao Nb como formador e/ou modificador de rede. Nos vidros A-(Na, K) além destes modos vibracionais existem vibrações relacionadas com unidades de grupos ortoboratos. Para o vidro A-Li “as-grown” verificaram-se vibrações relacionadas com unidades  $\text{Q}^1$  e grupos metaboratos em cadeia. Após tratados termicamente a 600 °C, os espectros de Raman das amostras preparadas (exceto o vidro A-Li) mostram a existência de alterações estruturais.

As medidas de condutividade dc dos vidros Sr e A-(Na, K) “as-grown” mostraram a existência de dois regimes de condução. Para baixas temperaturas (< 250 K) predomina a condutividade eletrónica ( $\sigma$  da ordem de  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  S/m), provocada pela transferência de eletrões entre diferentes estados de oxidação dos iões de tungsténio ( $\text{W}^{6+} - \text{W}^{5+}$ ). Na região de altas temperaturas coexistem a condutividade eletrónica e iónica ( $\sigma$  da ordem de  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  S/m), sendo no entanto a condutividade total dominada pela contribuição iónica. Para o vidro A-Li “as-grown” condutividade dc é predominantemente iónica em toda a gama de temperaturas ( $\sigma$  varia dos  $10^{-5}$ - $10^{-9}$  S/m). Para a condutividade ac das amostras “as-grown”, não é possível identificar dois regimes distintos na condutividade total, sendo esta relacionada com um mecanismo dipolar entre os catiões modificadores intersticiais e os NBOs da sua vizinhança.

Para as amostras A-(Li, Na, K) tratadas termicamente verifica-se que o vidro A-K com TT a 800 °C, é o que apresenta simultaneamente maior  $\epsilon'$  ( $\cong 91$ ) e  $\sigma_{ac}$  ( $3,1 \times 10^{-5}$  S/m) à frequência de 10 kHz e temperatura ambiente. Este incremento de  $\epsilon'$  poderá estar associado com o aumento da quantidade de partículas KNbWO<sub>6</sub> formadas com este TT.

Os vidros “as-grown” estudados apresentam  $\sigma_{eletrónica}/\sigma_{iónica}$  da ordem de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ , o que permite aproximar a sua condutividade como puramente iónica. Esta é uma verificação positiva, uma vez que a aplicação destes materiais em eletrólitos está dependente destes terem uma reduzida condutividade eletrónica e uma elevada condutividade iónica. Se os portadores de carga destes vidros forem substituídos por protões de hidrogénio através de uma substituição eletroquímica, a existência de um elevado número de oxigénios não ponte (grupos Q<sup>1</sup>) permite antecipar que exista um elevado número de protões absorvidos na rede dos vidros. Outro dado satisfatório é que apesar de a composição destes vidros ter aproximadamente 14% de WO<sub>3</sub>, a contribuição da condutividade eletrónica não é muito elevada. Caso a implantação de H<sup>+</sup> na rede dos vidros não seja obtida por substituição eletroquímica, os iões W<sup>6+</sup> podem adsorver H<sup>+</sup> para a superfície destes. Esta hipótese poderá no entanto, aumentar a condutividade eletrónica uma vez que serão induzidos estados W<sup>5+</sup>.

Para os vidros cerâmicos Sr, verificou-se que os TTs a 800 e 1000 °C são os que conferem valores máximos de  $\epsilon'$  devido à maior quantidade de fases SBN formadas por estes TTs. Estes resultados foram comprovados também pela diminuição da densidade dos vidros, uma vez que estas fases têm uma densidade inferior às partículas BaWO<sub>4</sub>. O vidro Sr-20 com TT a 800 °C foi o que apresentou valores de  $\epsilon'$  mais elevados ( $\epsilon'=135$  para a frequência de 10 kHz e T<sub>amb</sub>) sugerindo que esta amostra será a que contém maior quantidade de fases SBN.

### TRABALHO FUTURO:

Como trabalho futuro poderá ser preparado um novo vidro A-Li com menor percentagem de Li<sub>2</sub>O e maior percentagem de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para tentar obter um vidro transparente.

Preparar e estudar novas amostras em função da percentagem molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para clarificar quais as unidades estruturais responsáveis pelos modos vibracionais onde foram sugeridas várias contribuições.

Realizar medidas de polarização em função do campo elétrico para estudar os ciclos de histerese das amostras Sr com maior quantidade relativa de fases ferroelétricas SBN.

Realizar medidas de condutividade (ac e dc) em função da temperatura para os vidros cerâmicos obtidos.

Medir a condutividade protónica das amostras.



## REFERÊNCIAS

1. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. 2005: Royal Society of Chemistry.
2. Paul, A., *Chemistry of Glasses*. 1990: Springer.
3. Vogel, W., *Glass chemistry*. 1994: Springer-Verlag.
4. Tammann, G., *Kristallisieren und Schmelzen*. 1903, Leipzig: J.A. Barth.
5. Tammann, G., *Der Glaszustand*. 1933, Leipzig: Voss.
6. Tammann, G., *Aggregatzustände*, ed. n. edn. 1923, Leipzig: Voss.
7. Goldschmidt, V.M., *Skifter Norske Videnskaps Akad. Math-Naturwiss*, 1926. **8**: p. 7.
8. Zachariasen, W.H., *THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
9. Navarro, J.M.F., *El Vidrio*. 1991: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, Real Fábrica de Cristales de La Granja.
10. Smekal, A., *Mechanische Messung chemischer Bindefestigkeiten*. *J. Soc. Glass Technology*, 1951. **35**: p. 411.
11. Sun, K.-H., *FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION\**. *Journal of the American Ceramic Society*, 1947. **30**(9): p. 277-281.
12. Santagneli, S.H., *Incorporação de tiossulfatos em vidros calcogenetos : estrutura e fenômenos fotoinduzidos*, in *Instituto de Química*. 2006, Universidade Estadual Paulista: São Paulo
13. Rao, K.J., *Structural Chemistry of Glasses*. 2002: Elsevier.
14. Parker, J.M., *FLUORIDE GLASSES*. *Annual Review of Materials Science*, 1989. **19**: p. 21-41.
15. Jones, J. and A. Clare, *Bio-Glasses: An Introduction*. 2012: Wiley.
16. Fletcher, L.B., et al., *Direct femtosecond laser waveguide writing inside zinc phosphate glass*. *Opt Express*, 2011. **19**(9): p. 7929-36.
17. Brow, R.K., *Review: the structure of simple phosphate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. **263-264**(0): p. 1-28.
18. Ishiyama, T., et al., *Electrochemical substitution of sodium ions with protons in phosphate glass to fabricate pure proton conducting glass at intermediate temperatures*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(11): p. 3940-3947.
19. Mohseni, M., et al., *The Role of Nanotechnology in Automotive Industries*. *New Advances in Vehicular Technology and Automotive Engineering*. 2012.
20. Mizusaki, S., et al., *Catalysis and proton-conduction of novel phosphate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. **355**(16-17): p. 960-964.
21. Nakayama, K., et al., *Catalysts for hydrogen generation from water vapor*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006. **7**(1): p. 52-55.
22. Ishiyama, T., et al., *Proton conducting tungsten phosphate glass and its application in intermediate temperature fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2014. **262**(0): p. 856-859.
23. Bazan, J.C., et al., *Conductivity anomalies in tungstate-phosphate glasses: evidence for an ion-polaron interaction?* *Solid State Ionics*, 1996. **86-88**, Part 1(0): p. 497-501.
24. Karabulut, M., et al., *Mechanical and structural properties of phosphate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **288**(1-3): p. 8-17.
25. Nascimento, M.L.F., *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos*, in *Dep. Física Nuclear*. 2000, Universidade de São Paulo: São Paulo.
26. Macdonald, J.R. and W.R. Kenan, *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. 1987: Wiley.
27. Garbarczyk, J.E., et al., *Transition from ionic to electronic conduction in silver-vanadate-phosphate glasses*. *Solid State Ionics*, 1999. **119**(1-4): p. 9-14.
28. Yuri, F., P. Alexander, and R. Yaroslav, *Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials*, in *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems*. 2005, John Wiley & Sons, Inc. p. 1-125.
29. Sousa, J.E.d., *Estudo Das Propriedades Elétricas De Vidros Oxifluorboratos De Chumbo Pela Técnica De Espectroscopia De Impedância*, in *Instituto de Física*. 2005, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 91.
30. Tsuchida, J.E., *Estrutura local em vidros fosfatos de álcalis mistos e álcalis-alumínio analisada por ressonância magnética nuclear de estado sólido*, in *Instituto de Física*. 2011, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 137.
31. Suryanarayana, C. and G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. 1998: Springer.
32. Woolfson, M.M., *An Introduction to X-ray Crystallography*. 1997: Cambridge University Press.
33. Speyer, R., *Thermal Analysis of Materials*. 1993: Taylor & Francis.
34. Brown, E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 2001: Springer.
35. Ferraro, J.R., *Introductory Raman Spectroscopy*. 2003: Elsevier Science.
36. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. 2011: Elsevier Science.
37. Wartewig, S., *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*. 2006: Wiley.
38. Smith, E. and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2005: Wiley.
39. Kazmiruk, V., *Scanning Electron Microscopy*. InTech. 842.
40. Reed, S.J.B., *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. 2005: Cambridge University Press.
41. Ram, S., E.S. Ward, and R.J. Ober, *Beyond Rayleigh's criterion: A resolution measure with application to single-molecule microscopy*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006. **103**(12): p. 4457-4462.
42. Reimer, L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis : Ludwig Reimer*. 1985: Springer-Verlag.
43. Goldstein, J., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. 2003: Springer US.
44. Abou Neel, E.A., et al., *Structure and properties of strontium-doped phosphate-based glasses*. *Journal of The Royal Society Interface*, 2009. **6**(34): p. 435-446.

45. Errandonea, D., et al., *Determination of the high-pressure crystal structure of BaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub>*. Physical Review B, 2006. **73**(22): p. 224103.
46. Hudgens, J.J., et al., *Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **223**(1–2): p. 21-31.
47. ItaloOdone, M., B. LuizCarlos, and A. OswaldoLuiz, *Preparation and characterization of new niobophosphate glasses in the Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(6): p. 1987-1995.
48. Krishna Mohan, N., G. Sahaya Baskaran, and N. Veeraiah, *Dielectric and spectroscopic properties of PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system*. physica status solidi (a), 2006. **203**(8): p. 2083-2102.
49. Sirleto, L., et al., *Raman gain in niobium-phosphate glasses*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(3): p. -.
50. Graça, M.P.F., M.A. Valente, and M.G. Ferreira Da Silva, *The electric behavior of a lithium-niobate-phosphate glass and glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(4): p. 1137-1144.
51. Bih, L., et al., *Raman Spectroscopy, X-Ray, SEM, and DTA Analysis of Alkali-Phosphate Glasses Containing and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of Spectroscopy, 2013. **2013**: p. 10.
52. Moguš-Milanković, A., et al., *Spectroscopic investigation of MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. Part I*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **325**(1–3): p. 76-84.
53. Boudlich, D., et al., *Infrared, Raman, and Electron Spin Resonance Studies of Vitreous Alkaline Tungsten Phosphates and Related Glasses*. American Ceramic Society, 2002. **85**(3): p. 623-630.
54. Brow, R.K., et al., *The short-range structure of zinc polyphosphate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **191**(1–2): p. 45-55.
55. Singh, L., et al., *Structural and optical properties of barium titanate modified bismuth borate glasses*. Solid State Sciences, 2014. **37**(0): p. 64-71.
56. Dwivedi, B.P. and B.N. Khanna, *Cation dependence of raman scattering in alkali borate glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1995. **56**(1): p. 39-49.
57. Ahmed, A.A.S., N. A. Condrate Sr, R. A., *Raman microprobe investigation of sulphur-doped alkali borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **210**(1): p. 59-69.
58. Manzani, D., et al., *Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead-pyrophosphate glasses*. Optical Materials, 2011. **33**(12): p. 1862-1866.
59. Harada, T., et al., *Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Thermal Stability of Barium Phosphate Glasses for Optical Fiber Devices*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(3): p. 408-411.
60. Zheng, S., et al., *The 1.53 μm spectroscopic properties and thermal stability in Er<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> codoped TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013. **120**(0): p. 44-51.
61. Jose, R. and Y. Ohishi, *Enhanced Raman gain coefficients and bandwidths in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> added tellurite glasses for Raman gain media*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(12): p. -.
62. de Araujo, C.C., et al., *Structural studies of NaPO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(32): p. 3277-3284.
63. Lai, Y.M., et al., *Raman spectra study of iron phosphate glasses with sodium sulfate*. Journal of Molecular Structure, 2012. **1013**(0): p. 134-137.
64. Gejke, C., et al., *Microscopic structure of tin-borate and tin-boratephosphate glasses*. Journal of Power Sources, 2003. **119**–**121**(0): p. 576-580.
65. Kasproicz, D., et al., *Vibrational investigations of lanthanide doped strontium barium niobate (SBN) crystals*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **478**(1–2): p. 30-33.
66. A., K., M. M., and K. N., *Thermodynamic modeling, structural and spectroscopic studies of the KNbWO<sub>6</sub>-KSbWO<sub>6</sub>-KTaWO<sub>6</sub> system*. Thermochimica Acta, 2010. **506**(1–2): p. 20-27.
67. Yue, C., et al., *Acid catalytic properties of reduced tungsten and niobium-tungsten oxides*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **163**(0): p. 370-381.
68. Bartaszyte, A., et al., *Identification of LiNbO<sub>3</sub>, LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> phases in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy*. J Phys Condens Matter, 2013. **25**(20): p. 205901.
69. Zasadzinski, J., et al., *Raman Spectroscopy as a probe of surface oxides and hydrides of niobium*. 2011, Thomas Jefferson National Accelerator Facility, Newport News, VA (United States).
70. Lee, A.J., et al., *An intracavity, frequency-doubled BaWO<sub>4</sub> Raman laser generating multi-watt continuous-wave, yellow emission*. Opt Express, 2010. **18**(6): p. 5984-92.
71. Basiev, T.T., et al., *Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers*. Optical Materials, 2000. **15**(3): p. 205-216.
72. Americanelements. Available from: <http://www.americanelements.com/>.
73. Mohanty, G.P. and L.J. Fiegel, *A crystallographic study of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.3WO<sub>3</sub>*. Acta Crystallographica, 1964. **17**(4): p. 454.
74. Wolf, S., et al., *Utilizing dynamic annealing during ion implantation: synthesis of silver nanoparticles in crystalline lithium niobate*. Nanotechnology, 2014. **25**(13): p. 135611.
75. Ran, D., et al., *Thermal conductivity of BaWO<sub>4</sub> single crystal*. Materials Science and Engineering: B, 2006. **130**(1–3): p. 206-209.
76. Ge, W., et al., *Growth of large dimension BaWO<sub>4</sub> crystal by the Czochralski method*. Journal of Crystal Growth, 2004. **270**(3–4): p. 582-588.
77. Fang, M.H., et al., *Low Temperature Synthesis of Strontium Barium Niobate by Spark Plasma Sintering*. Key Engineering Materials, 2007. **280-283**: p. 767-770.
78. S. Podlozhenov, et al., *Structure of strontium barium niobate Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN) in the composition range 0.32<x<0.82*. Acta Crystallographica, 2006. **62**: p. 960-965.
79. Masai, H., et al., *Fabrication of Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Nanocrystallite-Precipitated Transparent Phosphate Glass-Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(11): p. 3576-3583.