



**Izabel Mateus Nogueira dos Santos**

**Caracterização estrutural e estudo do efeito de íons mistos no  
sistema K-Li metafosfato**

**Lavras - MG**

**2019**

**Izabel Mateus Nogueira dos Santos**

**Caracterização estrutural e estudo do efeito de íons mistos no sistema K-Li metafosfato**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Jeferson Esquina Tsuchida  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Dos Santos, Izabel Mateus Nogueira.

Caracterização estrutural e estudo do efeito de íons mistos no sistema K-Li metafosfato / Izabel Mateus Nogueira dos Santos. - 2019.

61 p.

Orientador(a): Jefferson Esquina Tsuchida.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Vidros metafosfatos. 2. Caracterização estrutural. 3. Efeito de íons móveis. I. Tsuchida, Jefferson Esquina. II. Título.

**IZABEL MATEUS NOGUEIRA DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESTUDO DO EFEITO DE ÍONS MISTOS  
NO SISTEMA K-LI METAFOSFATO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 08 de janeiro de 2019.

Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo	UFLA
Dra. Camila Soares Fonseca	UFLA
Dr. Fábio Aparecido Ferri	UFSCar



Prof. Dr. Jefferson Esquina Tsuchida  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2019**

Dedico este trabalho á minha família que amo  
incondicionalmente.

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Física, pela oportunidade.

Ao professor Jefferson Esquina Tsuchida, pela orientação, paciência e disposição para ajudar.

A todos os funcionários do DFI/UFLA.

A todos os colegas de departamento, pois muitos se tornaram amigos e me ajudaram a levantar e a não desanimar do caminho.

Aos meus pais, Paulo e Rita pelo amor e apoio incondicional, em todas as minhas decisões nas diferentes etapas da minha vida e a minha irmã Stella.

Ao meu esposo Daniel, pelo companheirismo, amor e compreensão em todos os momentos.

A FAPEMIG, a FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao DEMa, LaMaV, CERTEV e ao Instituto de Física de São Carlos, por disponibilizar os laboratórios, reagentes e auxiliar nas análises técnicas deste trabalho.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

Os vidros fosfatos vêm despertando o interesse dos pesquisadores, por apresentar propriedades interessantes, como: baixo ponto de fusão, alta condutividade iônica, boa transparência óptica, alto coeficiente de expansão, maior habilidade em dissolver grandes quantidades de metais óxidos alcalinos e com grandes potencialidades de aplicação tecnológica, como sensores, baterias de estado sólido, imobilizadores de resíduos industriais, etc. Diferentes formulações de sistemas vítreos de alcalinos têm sido desenvolvidas para a utilização em eletrólitos sólidos em baterias devido a sua condutividade iônica. Entretanto a mistura de dois íons diferentes em uma mesma matriz vítrea pode ocasionar o surgimento de um efeito conhecido como efeito de íons mistos (MIE- do inglês- *mixed ion effect*). Esse efeito provoca variações não lineares em várias propriedades físicas, especialmente na condutividade iônica, levando a um aparecimento de um mínimo, à medida que a concentração dos íons presentes na rede vítrea varia. Neste trabalho o objetivo foi a preparação de vidros fosfatos no sistema  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , e estudar o MIE em algumas propriedades tais como: temperatura de transição vítrea, densidade e condutividade iônica. A estrutura amorfa foi verificada por Difração de raios X (DRX) e a caracterização estrutural foi realizada através das técnicas de espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). O estudo das propriedades físicas dos vidros foi realizado através das técnicas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Densidade pelo Método de Arquimedes e Espectroscopia de Impedância. Análises de DSC mostram que a transição vítrea ( $T_g$ ) exibe um fraco MIE. A condutividade iônica mostra um MIE intenso onde é possível verificar uma variação de aproximadamente sete ordens de grandeza com relação ao comportamento linear em temperatura ambiente. Este estudo confirma que o efeito de íons mistos pode ser explicado como uma consequência natural da mistura aleatória de íons, validando o modelo da distribuição aleatória de íons no estudo de mais um sistema vítreo ainda não encontrado na literatura.

**Palavras Chave:** efeito de íons mistos, vidros metafosfatos, caracterização estrutural.

## ABSTRACT

The phosphate glasses have awakened the interest of researchers due to its interesting properties, such as: low melting point, high ionic conductivity, good optical transparency, high expansion coefficient, better ability in dissolving big amounts of alkaline oxide metals and high potential in technological applications like sensors, solid state batteries, industrial waste immobilizers, etc. Different formulations of alkaline vitreous systems have been developed to be used in solid electrolytes batteries, due to its ionic conductivity. Nevertheless, the mixture of two different ions in the same vitreous matrix can cause an effect known as mixed ion effect (MIE). This effect provokes non-linear variations in many physical properties, specially in the ionic conductivity, leading a minimum to heat up as the concentration of ions in the vitreous net varies. The main objective of this paper was the preparation of phosphates glasses in the system  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ , in which  $0 \leq x \leq 1$ , and to study the MIE in some properties such as: vitreous transition temperature, density and ionic conductivity. The amorphous structure has been verified by X-ray diffraction (XRD), and the structural characterization has been done through the techniques Raman spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The study of physical properties of glasses has been done by the techniques Differential Scanning Calorimetry (DSC), Density by the Archimedes method and Impedance Spectroscopy. Analysis of DSC show that vitreous transition ( $T_g$ ) exhibit a weak MIE. The ionic conductivity presents an intense MIE in which it is possible to verify a variation of approximately seven orders of magnitude compared to the linear behavior in room temperature. This study establishes that the mixed ion effect can be explained as a natural consequence of the random mixture of ions, validating the model of the random distribution of ions in the study of another vitreous system not yet found in literature.

**Key Words:** mixed ion effect, metaphosphate glasses, structural characterization



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- a) Estrutura ordenada do cristal e 2.1b) Estrutura desordenada do vidro .....	3
Figura 2.2:a) Esquema de Zachariassen de uma rede ordenada. b) comprovação experimental do modelo proposto por Zachariassen. ....	5
Figura 2.3: Comportamento do volume em função da temperatura para um líquido durante o resfriamento.....	5
Figura 2.4: Representação do grupo ortofosfato .....	7
Figura 2.5: Representação grupo Pirofosfato .....	8
Figura 2.6: Representação do grupo metafosfato .....	8
Figura 2.7: Representação de um grupo ultrafosfato .....	8
Figura 2.8: Sítios locais em função da concentração de x. a) x=0 b)x=0,25 c)x=0,5 d)x=0,75 e) x=1... e f) os caminhos bloqueados (magenta) para x=0,5.	11
Figura 2.9: Sítios locais para o vidro de: a) Ag (amarelo) Na (azul) b) sítios para $Ag_{0,5}Na_{0,5}PO_3$ .....	12
Figura 3.1: Espalhamento de luz. a) espalhamento inelástico (região Stokes) b) espalhamento elástico (Rayleigh) c) espalhamento inelástico (região Anti-Stokes).....	13
Figura 3.2: Representação do tensor de blindagem.....	16
Figura 3.3: Gráfico de Nyquist.....	18
Figura 4.1: Esquema do dispositivo para obtenção da densidade .....	21
Figura 5.1: Ciclos térmicos no preparo do precursor $LiPO_3$ .....	24
Figura 5.2: Ciclo térmico para o precursor $KPO_3$ .....	25
Figura 5.3: Amostra moldada pelo método de fusão- <i>quenching</i> .....	26
Figura 5.4: Amostra moldada pelo método de fusão- <i>splat cooling</i> .....	26
Figura 6.1: Difratomogramas de raios x: a) vidro $LiPO_3$ b) vidro $KPO_3$ ; exibindo halos característicos de amostras vítreas e c) precursor $LiPO_3$ d) Precursor $KPO_3$ .....	28
Figura 6.2: Densidade em função da Razão de substituição. ....	30
Figura 6.3: Volume molar em função da razão de substituição. ....	30
Figura 6.4: Região de Transição Vítreas para o vidro $K_{0,2}Li_{0,8}PO_3$ .....	31
Figura 6.5: $T_g$ em função da razão de substituição. ....	32
Figura 6.6: Gráfico do Arrhenius para o sistema $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ .....	33

Figura 6.7: Energia de ativação em função da razão de substituição. ....	34
Figura 6.8: Fator pré-exponencial em função da razão de substituição. ....	34
Figura 6.9: Condutividade iônica à temperatura ambiente (25°C) em função da razão de substituição. ....	35
Figura 6.10: Condutividade iônica em função da temperatura .....	36
Figura 6.11: Espectros Raman para o sistema $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ e seus respectivos cristais.....	37
Figura 6.12: Deslocamento Raman do pico 1 em função da razão de substituição .....	38
Figura 6.13: Deslocamento Raman do pico 2 em função da razão de substituição .....	39
Figura 6.14: Espectros RMN para o vidro $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ .....	40
Figura 6.15: a) Desvio químico b) largura dos picos dos espectros $^{31}P$ - MAS dos vidros em função da razão de substituição. ....	42
Figura 6.16: Espectros RMN $^7Li$ -MAS .....	43
Figura 6.17: a) Cq e b) FWHM em função da razão de substituição .....	44
Figura 6.18: Desvio químico para $^7Li$ . ....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições do vidro $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ .....	27
Tabela 2: Densidade em função da razão de substituição .....	29
Tabela 3: Quantificação dos picos Raman .....	38
Tabela 4: Informações obtidas a partir dos ajustes dos espectros de RMN $^{31}P$ -MAS.....	41

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO</b> .....	<b>3</b>
2.1	Vidros: definições e conceitos.....	3
2.2	Vidros Fosfatos .....	6
2.3	Efeito de Íons Mistos.....	9
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>13</b>
3.1	Espectroscopia Raman .....	13
3.2	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	14
3.2.1	Interação do Spin Nuclear em Sólidos .....	14
3.2.2	Rotação em torno do Ângulo Mágico – MAS.....	16
3.3	<sup>31</sup> P-MAS .....	17
3.4	<sup>7</sup> Li-MAS .....	17
3.5	Técnicas Complementares.....	17
3.5.1	Espectroscopia de Impedância .....	17
3.5.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	18
3.5.3	Densimetria pelo método de Arquimedes e volume molar .....	19
3.5.4	Difração de raios X (DRX) .....	19
<b>4</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b> .....	<b>20</b>
4.1	Técnicas de Análise Estrutural .....	20
4.1.1	Espectroscopia Raman .....	20
4.1.2	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	20
4.2	Técnicas Complementares.....	20
4.2.1	Espectroscopia de Impedância .....	20
4.2.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	20
4.2.3	Densidade e Volume Molar.....	21
4.2.4	Difração de raios X (DRX) .....	21
<b>5</b>	<b>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>23</b>

5.1	Fosfatação .....	23
5.2	Fabricação dos vidros .....	25
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
6.1	Difração de raios X (DRX) .....	27
6.2	Densidade e Volume Molar.....	29
6.3	Calorimetria Diferencial Exploratória.....	31
6.4	Espectroscopia de Impedância .....	32
6.5	Espectroscopia Raman .....	37
6.6	Espectroscopia RMN.....	39
6.6.1	<sup>31</sup> P-MAS RMN .....	39
6.6.2	<sup>7</sup> Li-MAS RMN.....	42
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>46</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os vidros fazem parte do nosso cotidiano e cada dia mais se torna incontável a quantidade de produtos e tecnologias em que eles são utilizados, como por exemplo: nos displays de celulares, nas fibras ópticas, nos utensílios domésticos, etc.

Existe uma variedade de sistemas vítreos, dentre eles os vidros óxidos, metálicos, dentre outros. Neste trabalho foi estudada uma classe dentre os vidros óxidos, os vidros fosfatos.

Os vidros fosfatos vêm despertando o interesse dos pesquisadores, por apresentar propriedades interessantes como: baixo ponto de fusão, alta condutividade iônica, boa transparência óptica, alto coeficiente de expansão, maior habilidade em dissolver grandes quantidades de metais óxidos alcalinos e com grandes potencialidades de aplicação tecnológica, como sensores, baterias de estado sólido, imobilizadores de resíduos industriais, etc. Sendo assim é fundamental compreender a estrutura desses sistemas vítreos, uma vez que existe uma correlação entre a estrutura da rede vítrea e suas propriedades macroscópicas, como: densidade, resistência mecânica, estabilidade química, condutividade térmica, entre outros.

A mistura de certas espécies de íons metálicos num mesmo sistema vítreo pode provocar variações não lineares em algumas propriedades do vidro como também o surgimento de mínimos ou máximos nessas propriedades, esse efeito é conhecido como efeito de íons mistos (MIE, do inglês - *mixed ion effect*). O MIE é observado para vários tipos de pares de íons. No entanto, a origem do MIE ainda não é bem compreendida e como a presença de dois íons modificadores diferentes dentro de uma mesma matriz vítrea possa causar variações de propriedades não-lineares.

Vários modelos e teorias têm sido sugeridos para explicar a origem do MIE, como o modelo da distribuição aleatória de íons (RIDM- do inglês- *Random ion distribution model*) que pressupõe que os íons preservam seus sítios locais em relação a matriz vítrea, levando a uma diferenciação entre os diferentes sítios iônicos e, portanto, a uma redução efetiva do número de sítios disponíveis para migração iônica.

Neste trabalho o objetivo foi a preparação de vidros fosfatos no sistema  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , e estudar algumas propriedades tais como: temperatura de transição vítrea, densidade e condutividade iônica, com o intuito de obter mais informações que auxiliam na explicação do MIE.

O capítulo seguinte apresenta as fundamentações, definições e estrutura do sistema vítreo, com base na pesquisa bibliográfica. Posteriormente são apresentadas as técnicas experimentais de análises utilizadas neste trabalho. O quarto capítulo é composto pelos procedimentos experimentais. No capítulo cinco será apresentada a preparação das amostras. Os capítulos seis serão compostos pelos resultados e discussões. Enceramos com a conclusão e as referências bibliográficas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO

### 2.1 Vidros: definições e conceitos

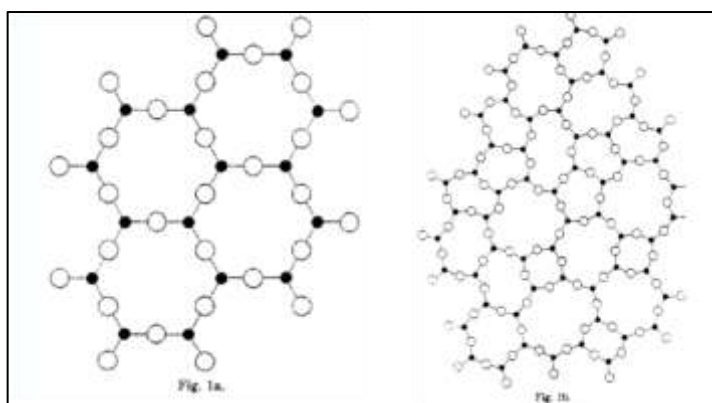
A descoberta do vidro ainda é um mistério para os historiadores, pois não existem dados precisos sobre sua origem. Atribui-se aos Fenícios, como os primeiros povos na obtenção dos vidros, cerca de 700 a.C (LUIZA JUSTINO, 2014), desde então os vidros tornaram-se populares, sendo mais utilizados como vitrais e utensílios domésticos. Mas somente nos anos 60 é que a fabricação de vidros especiais passou a ter um notável desenvolvimento científico e tecnológico (ZANOTTO, 1989).

Assim como sua origem, a definição de vidro também é algo que vem sendo questionado até os tempos atuais. Zanotto e Mauro definiram os vidros como:

O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.  
(ZANOTTO; MAURO, 2017, p. 494)

Em 1932 Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932) propôs um modelo para o arranjo atômico dos vidros, onde afirmou que os vidros possuem uma energia interna maior do que o cristal, e que esta diferença de energia faz com que o vidro tenha uma estrutura aberta, flexível. Na figura 2.1a é possível observar a representação da estrutura ordenada de um cristal, enquanto que na figura 2.1b temos a estrutura desordenada de um sólido não cristalino.

Figura 2.1- a) Estrutura ordenada do cristal e 2.1b) Estrutura desordenada do vidro



Fonte: Zachariasen, 1932

O vidro pode ser composto por formadores e modificadores da rede. O formador de rede é capaz de formar um sólido por si só, como exemplo:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , etc, e estabelece ligações com os oxigênio pontes. Os formadores da rede possui o número de oxigênios de coordenação baixo, as ligações entre os metais (Me) e os oxigênios são

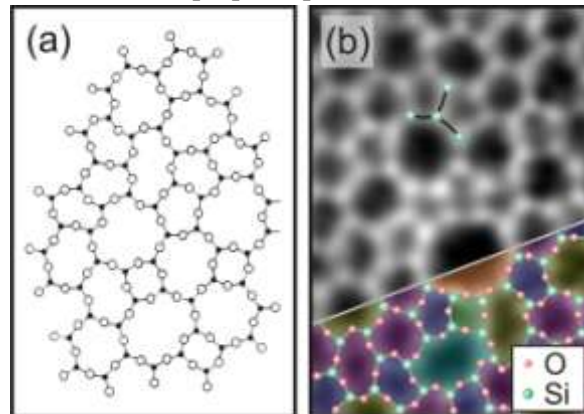


tipicamente covalentes e estão conectados por vértices. Os modificadores induzem a formação de oxigênios não pontes e possui forte caráter iônico, como por exemplo: metais alcalinos, alcalinos terrosos e etc. Os modificadores da rede possuem alto número de oxigênio de coordenação, as ligações entre os metais e os oxigênios são tipicamente iônicas e os poliedros são conectados por vértices, arestas e até faces.

Zachariasen também propôs algumas regras onde eram estabelecidos os modificadores e os formadores da rede vítrea. Os íons formadores apresentam: baixo grau de coordenação, ligações entre os metais e os oxigênios são tipicamente covalentes, e os poliedros formadores se conectam através dos vértices. Já os íons modificadores possuem: alto número de coordenação, as ligações entre metais e oxigênios são tipicamente iônicas e os poliedros se conectam através por vértices, arestas e até por faces (TSUCHIDA, 2011).

Apesar da estrutura proposta por Zachariasen ser reconhecida e aceita pela comunidade científica, ela ainda não havia sido observada experimentalmente. Contudo em 2012, cientistas do Instituto de Fritz-Haber, da Sociedade Max Planck, conseguiram fazer essa observação em um vidro bidimensional, uma espécie de filme fino de sílica amorfa. Usando técnicas de microscopia de tunelamento, e microscopia por força atômica sem contato, puderam observar que a rede vítrea é formada por anéis próximos um dos outros, com tamanhos diferentes, podendo ter de 4 a 9 átomos ligados nesses anéis (conforme figura 2.2). Sendo os anéis hexagonais os mais frequentes na rede (LICHTENSTEIN, 2011) (LICHTENSTEIN, 2012). Zachariasen já havia proposto essa estrutura para a sílica amorfa há 80 anos. Essa estrutura tem cada átomo de silício em um plano cercado por três átomos de oxigênio, assim como na sílica cristalina. No entanto, a sílica cristalina possui uma estrutura regular, similar ao favo de mel, que é composta apenas de hexágonos em um plano, como mostrado na figura 2.2 a).

Figura 2.2:a) Esquema de Zachariasen de uma rede ordenada. b) comprovação experimental do modelo proposto por Zachariasen.



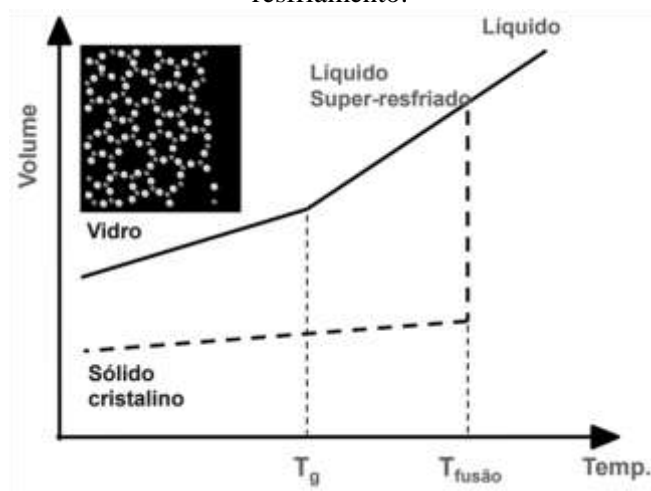
Fonte: Lichtenstein, 2012

O que difere um vidro de um cristal, além do ordenamento da estrutura, é que os vidros não possuem ponto de fusão definido e não possuem direções de clivagem preferenciais (TSUCHIDA, 2011).

Existem diferentes maneiras de fabricação de vidros, sendo a fusão o mais utilizado, também é conhecido como *Quenching*. Esse método envolve a fusão de uma determinada mistura, geralmente em temperaturas altas, seguida de um rápido resfriamento, com o intuito de obter um sólido rígido não cristalino.

Quando as matérias-primas do vidro se encontram fundidas, suas estruturas são similares com aquelas de um líquido. A medida que ocorre o esfriamento, o arranjo estrutural do material se modifica para cada transição de acordo com a taxa de resfriamento, como ilustrado na figura 2.3 (FERREIRA, 2010) (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Figura 2.3: Comportamento do volume em função da temperatura para um líquido durante o resfriamento.



Fonte: FERREIRA, 2018

Considerando um pequeno volume de um produto fundido em alta temperatura iniciando um processo de resfriamento abaixo da temperatura de fusão, o material passará pela região de equilíbrio metaestável, iniciando a situação de equilíbrio termodinâmico, o qual pode ceder a pequenas perturbações. Caso a taxa de resfriamento seja lenta, ou seja, tem um certo tempo para que as pequenas unidades se orientem, então dizemos que o material atingiu estado cristalino. Porém, se o processo de resfriamento for rápido, as unidades perdem a mobilidade antes de se ordenarem, ou seja, o líquido irá para uma região chamada de líquido super resfriado atingindo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), onde inicia a transição do estado líquido para o estado sólido, dessa forma o material adquire uma estrutura desordenada igual a de um líquido, ou seja, um vidro (TSUCHIDA, 2011),( ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001), (FERNANDES, 2011).

Os vidros óxidos podem ser à base de sílica, fósforo, boro, etc. Neste trabalho foi estudado os vidros óxidos fosfatos. Na seção a seguir vamos apresentar as características dessa classe.

## 2.2 Vidros Fosfatos

Os vidros fosfatos possuem uma rede formada por grupos tetraédricos  $PO_4$ , o fósforo apresenta três ligações simples que se ligam as outras unidades  $(PO_4)^{3-}$  e uma ligação dupla com átomo de oxigênio.

Os vidros fosfatos apresentam propriedades que não podem ser obtidas nos vidros silicatos, pois a diferença entre os formadores  $SiO_2$  e o  $P_2O_5$  está baseada na razão cátion-oxigênio (THOMAZINI NETO, 2005). Vejamos algumas diferenças entre eles:

- Na sílica pura, o número de cátions (silício) é a metade de oxigênio, estabelecendo a razão 1:2, que gera uma estrutura rígida de grande estabilidade e alto ponto de fusão (entorno de  $1600^\circ C$ ).
- Já no vidro de fosfato, a razão P:O é 1: 2,5, ocasionando uma dupla ligação entre o fósforo e um dos oxigênios, bloqueando a continuação da cadeia por vértices, assim a estrutura se torna mais flexível e seu ponto de fusão é mais baixo (entorno de  $950^\circ C$ ).

Ainda em comparação com os vidros silicatos:

- Os vidros fosfatos possuem maior habilidade de dissolver grande quantidade de metais óxidos alcalinos.
- Alto coeficiente de expansão térmica.
- Baixo ponto de fusão.

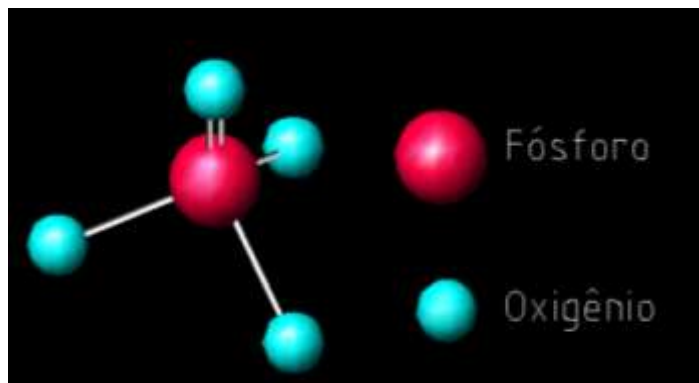
- Alta condutividade iônica.
- Boa transparência ótica.
- Em contrapartida, os vidros fosfatos são altamente higroscópicos.

Para descrever a estrutura e a química destes materiais é preciso definir o grau de condensação de cada grupo fosfato como sendo o número de oxigênios ligando dois átomos de fósforo, numa ligação do tipo P-O-P. Geometricamente, cada um destes oxigênios, chamados de oxigênios ponte ( $O_p$ ) correspondem a um vértice comum a dois tetraedros  $PO_4$ .

O estado de condensação de um fosfato é identificado de acordo com o número  $n$  de  $O_p$  através da notação  $Q^n$  ( $n = 0, \dots, 3$ ). O estado de conectividade da rede de fosfatos no vidro é caracterizado através da distribuição de espécies  $Q^n$  que a compõem. Por outro lado, os cátions modificadores (Me) coordenam os oxigênios não-ponte ( $O_{np}$ ) dos tetraedros, transferindo ao ânion fosfato a carga eletrônica necessária para manter a neutralidade do sistema. Os grupos de condensação são:

- Ortofosfato  $Q^0$ : não apresenta nenhuma ligação P-O-P, em todas as suas três ligações é encontrado outro vizinho, normalmente são íons de cátions modificadores.

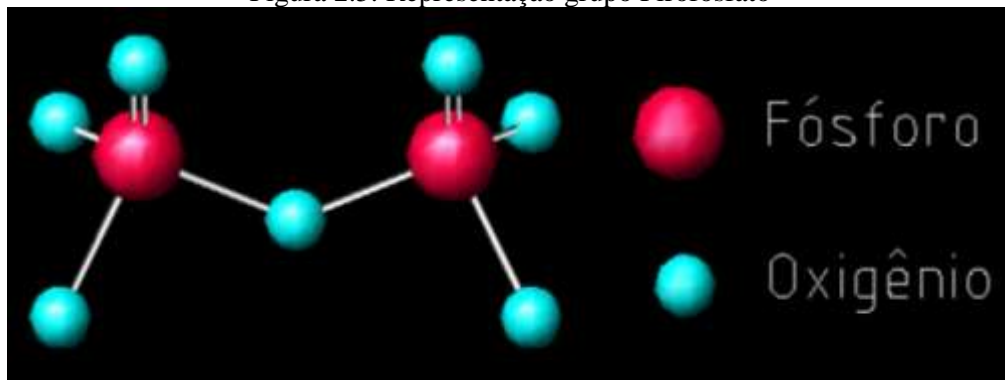
Figura 2.4: Representação do grupo ortofosfato



Fonte: Thomazini Neto (2005)

- Pirofosfato  $Q^1$ : existe apenas uma ligação P-O-P, em dois oxigênios não pontes são encontrados ligações com cátions modificadores.

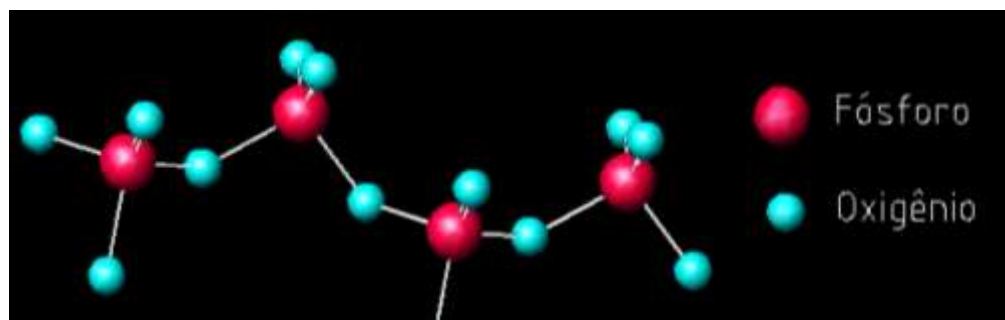
Figura 2.5: Representação grupo Pirofosfato



Fonte: Thomazini Neto (2005)

- Metafosfatos  $Q^2$ : existem duas ligações P-O-P, em um oxigênio não ponte é encontrada uma ligação com o cátion modificador.

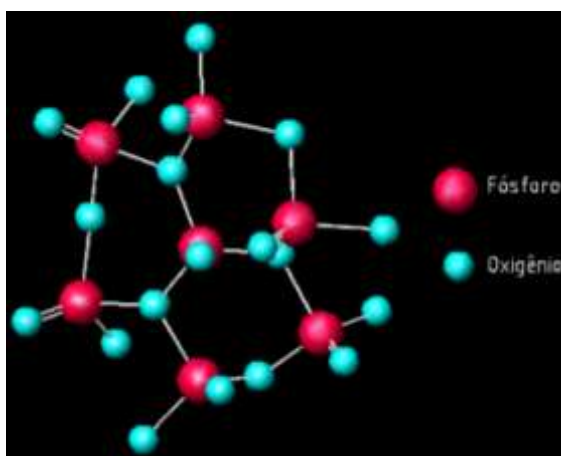
Figura 2.6: Representação do grupo metafosfato



Fonte: Thomazini Neto (2005)

- Ultrafosfato  $Q^3$ : existem três ligações do tipo P-O-P.

Figura 2.7: Representação de um grupo ultrafosfato



Fonte: Thomazini Neto (2005)

Muitas propriedades do material dependem do grau de condensação da rede de fosfatos, da intensidade das ligações Me-O<sub>np</sub> e da conectividade entre os ânions fosfatos estabelecida pelos modificadores através de ligações P-O-Me-O-P (TSUCHIDA, 2011).

### 2.3 Efeito de Íons Mistos

O Efeito de Íons mistos é um efeito que pode provocar variações não lineares de algumas propriedades físicas dos vidros em função da substituição catiônica, em alguns casos é possível observar até mesmo o surgimento de máximos ou mínimos, como por exemplo, na condutividade iônica.

Esse efeito foi inicialmente observado na mistura de alcalinos, por isso ficou conhecido pela nomenclatura MAE (*do inglês Mixed Alkali Effect*), contudo foi verificado que este efeito não surgia somente nas famílias dos alcalinos, mas também em outras espécies iônicas, por isso a nomenclatura MIE está sendo mais usual. Ainda existem outras nomenclaturas para este efeito como o MMIE (INMAN, 1996) (*do inglês Mixed Mobile Ion Effect*) e também MME (GRIEBENOW, 2018) (*do inglês Mixed Modifier Effect*). Contudo todas estas diferentes nomenclaturas dizem respeito ao mesmo efeito.

O MIE já foi observado tanto em vidros óxidos (fosfatos (TSUCHIDA, 2017), boratos (THEVENINANNEQUIN, 1995), silicatos (KJELDSEN, 2014), etc), como também em vidros fluoretos (XIUJIAN, 1989) e calcogenetos (A PRADEL, KUWATA, RIBES, 2003). A substituição de certas espécies de íons metálicos num dado sistema vítreo provoca variações não lineares nas propriedades do vidro que estão relacionadas com a mobilidade iônica (FERREIRA, 2010). A manifestação mais evidente do efeito tem sido observada na condutividade iônica em função da composição, e se torna mais pronunciado à medida que a temperatura diminui (FERNANDES, 2010).

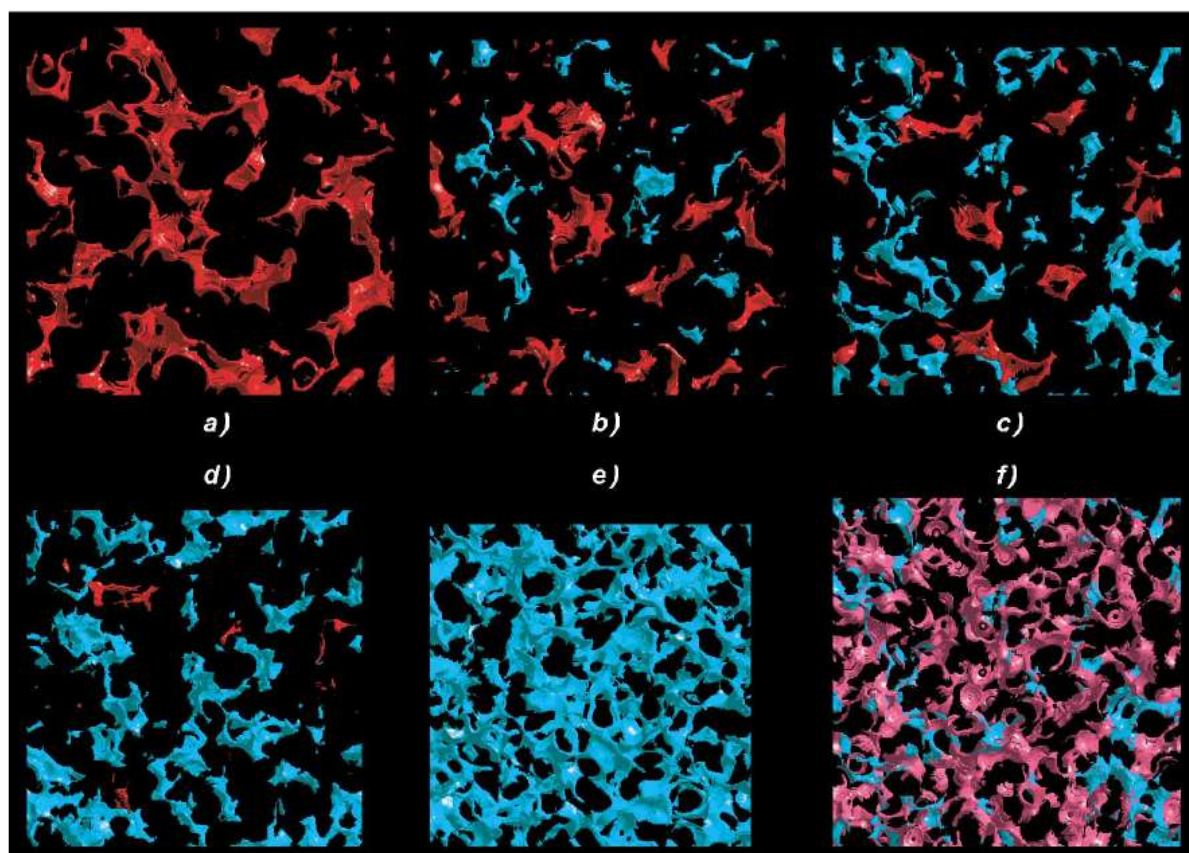
Vários modelos e teorias tentaram explicar a origem do MIE, contudo poucos modelos conseguem explicar o surgimento do MIE em diferentes propriedades. Atualmente, duas das descrições mais aceitas desse fenômeno são o Modelo de Estrutura Dinâmica (DSM, *do inglês Dynamic Structure Model*) e o modelo de distribuição aleatória de íons (RIDM *do inglês Random ion distribution model*). Ambas as abordagens consideram a existência de sítios locais na matriz vítrea e que ocorre a mistura aleatória dos cátions.

No modelo DSM a mobilidade iônica é drasticamente reduzida em vidros de íons mistos porque as vias de condução são efetivamente bloqueadas devido à incompatibilidade de local.

O modelo RIDM pressupõe similarmente que os íons preservam seus sítios locais em relação a matriz vítrea, levando a um descompasso entre os diferentes sítios iônicos e, portanto, a uma redução efetiva do número de sítios disponíveis para migração iônica. Comparado ao modelo DSM que envolve o relaxamento local, abaixo da temperatura de transição vítrea, o modelo RIDM assume uma estrutura de vidro estático para o transporte de íons para explicar o MIE (GRIEBENOW, 2018).

Na figura 2.9, temos um exemplo destes sítios locais para o vidro  $\text{Li}_x \text{Rb}_{(1-x)}\text{PO}_3$ , na imagem a) temos o sítios para o vidro  $\text{RbPO}_3$ , com  $x=0$  (vermelho) a partir da figura b) as concentrações variam em: b)  $x=0,25$ , c)  $x=0,50$  d)  $x=0,75$ . Na figura e) temos os sítios para um vidro puro de Lítio (azul), observe que este vidro apresenta uma maior quantidade de caminhos de condução quando comparado aos vidro puro de Rubídio (figura 2.9a), evidenciando assim que Li é mais condutor que o Rb. Na figura 2.9f) são mostrados os caminhos de condução bloqueados para a composição  $x=0,5$ , onde o efeito MIE é mais intenso, as superfícies azuis representa a possibilidade de mobilidade dos íons enquanto os caminhos em magenta são os caminhos bloqueados evidenciando assim que esta composição é a que possui menor condutividade iônica.

Figura 2.8: Sítios locais em função da concentração de  $x$ . a)  $x=0$  b)  $x=0,25$  c)  $x=0,5$  d)  $x=0,75$  e)  $x=1$  e f) os caminhos bloqueados (magenta) para  $x=0,5$ .



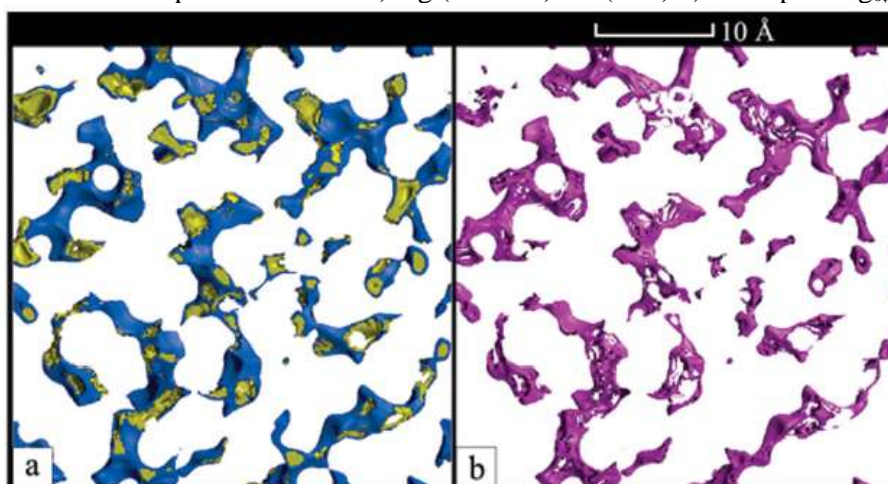
Fonte: Swenson, 2008

Na figura 2.10, temos outro exemplo destes sítios locais pra o vidro  $Ag_xLi_{(1-x)}PO_3$ , na figura a) temos vidro puro de Ag (amarelo) e vidro puro Na (azul), na imagem b) são mostrados os caminhos de condução que são compartilhados pelo íons de Ag e Na (magenta) para a composição  $x=0,5$ , onde o efeito MIE é menos intenso.

As figuras 2.9 e 2.10 são simulações feita por Monte Carlo Reverso utilizando os pressuposto do RDIM.



Figura 2.9: Sítios locais para o vidro de: a) Ag (amarelo) Na (azul) b) sítios para  $\text{Ag}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{PO}_3$



Fonte: Hall, 2008

O modelo RDIM conseguiu explicar satisfatoriamente o MIE no sistema Rb- Li, onde o efeito é muito intenso como no sistema Na-Ag onde o MIE é fraco, mostrando assim ser um modelo confiável para explicar a origem do MIE, mas ainda resta fazer verificações experimentais a cerca deste modelo.

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

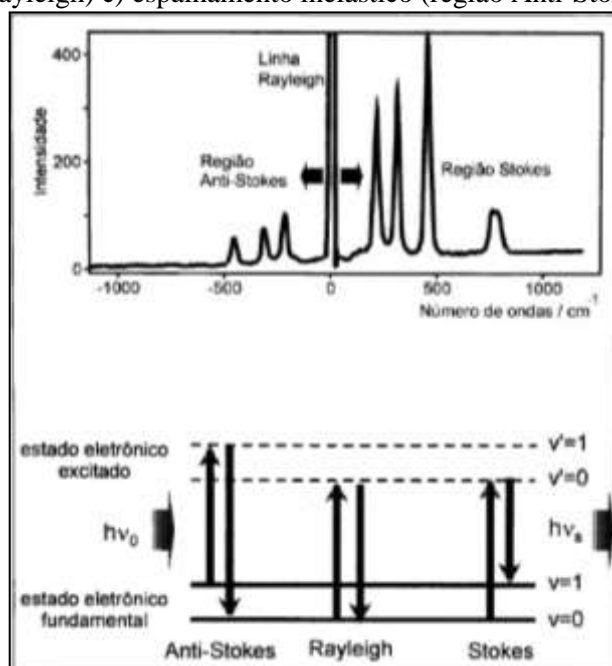
Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização do sistema K-Li metafosfato, sendo elas: Espectroscopia Raman, Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e técnicas complementares como: espectroscopia de Impedância, Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), densimetria pelo método de Arquimedes, Volume Molar e Difração de Raios X.

#### 3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é utilizada para compreender melhor a constituição dos materiais. Uma amostra é iluminada por uma luz monocromática e o modo como a luz interage com a amostra fornece informações sobre ela.

Pode-se dizer que no espalhamento inelástico da luz, a radiação eletromagnética interage com a matéria através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual, assim chamado por não corresponder a um autoestado da molécula (FARIA, 1996). Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: a molécula pode retornar ao estado vibracional original ou pode retornar a outro estado de diferente energia. No primeiro caso, tem-se o espalhamento elástico de luz, ou espalhamento Rayleigh, enquanto que no segundo caso tem-se o espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman.

Figura 3.1: Espalhamento de luz. a) espalhamento inelástico (região Stokes) b) espalhamento elástico (Rayleigh) c) espalhamento inelástico (região Anti-Stokes)



Fonte: FARIA, 1996

Na figura 3.1a) tem-se o espectro Raman na chamada região Stokes (fóton espalhado com energia menor que a incidente), enquanto que na figura 3.1c) na região anti-Stokes (fóton espalhado com energia maior que a incidente).

O espectro Raman, é um registro da intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia dessa radiação, a energia da radiação espalhada não é fornecida em números absolutos, mas sim como a diferença ( $\Delta E_v$ ) entre a energia da radiação incidente ( $E_i$ ) e a espalhada  $E_e$ , ( $E_i - E_e = \Delta E_v$ ), muitas vezes chamada de deslocamento Raman (*Raman shift*)<sup>[23]</sup>. Essa diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite obter informações como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente.

### 3.2 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

De acordo com Gil (V.M.S, 1987), o fenômeno de ressonância magnética nuclear ocorre devido ao acoplamento magnético entre o momento magnético do núcleo em estudo com um campo magnético externo aplicado. Este acoplamento somente ocorre em núcleos que possuam momento angular de spin nuclear diferente de zero. A ressonância ocorre quando a radiação eletromagnética absorvida possui a frequência igual à frequência de transição dos estados de energia, dada pela quantização do momento angular de spin nuclear na direção do campo magnético.

#### 3.2.1 Interação do Spin Nuclear em Sólidos

Em RMN para sólidos as interações entre o spin e sua vizinhança ocorrem através do momento magnético de spin e do momento quadrupolar elétrico. Essas interações dependem da orientação dos eixos cristalográficos em relação ao campo magnético externo, chamado de caráter anisotrópico.

A interação do spin nuclear em sólidos pode ser obtida das componentes da hamiltoniana:

$$H = H_{interna} + H_{externa} \quad (1)$$

Onde a hamiltoniana externa é dada por:

$$H_{externa} = H_z + H_{rf} \quad (2)$$

Sendo que  $H_z$  é a interação Zeeman com o campo externo  $B_0$  e  $H_{rf}$  com o campo  $B_{rf}$ . Onde  $H_{rf}$  é a hamiltoniana referente a sequência de pulsos, responsável por toda manipulação dos spins nucleares.

A hamiltoniana interna é dada por:

$$H_{interna} = H_D + H_{DQ} + H_Q + H_J \quad (3)$$

Sendo  $H_D$  interações dipolar,  $H_{DQ}$  desvio químico,  $H_Q$  acoplamento quadrupolar elétrico,  $H_J$  acoplamento J. Como as interações internas são muito menores que o campo externo  $B_0$ , elas podem ser tratadas como perturbações das interações Zeeman.

A utilização da espectroscopia por Ressonância Magnética neste trabalho visa obter informações sobre a estrutura da rede vítrea do sistema K-Li metafosfato. Das diversas interações apresentadas iremos abordar a interação de desvio químico, devido a sua maior intensidade com relação às demais para este trabalho.

### 3.2.1.1 Desvio Químico

O desvio químico é a interação entre o campo magnético externo com o campo magnético local, proveniente da nuvem eletrônica ao redor do núcleo, fazendo com que ocorra uma blindagem ao redor do núcleo provocando uma mudança na frequência de ressonância.

No geral a distribuição eletrônica não possui simetria esférica, núcleos com spin nuclear diferente de  $\frac{1}{2}$ , dessa forma a resposta para orientação do campo magnético externo aplicado dependerá da orientação das ligações químicas do núcleo ressonante em relação ao campo externo.

O campo magnético local gerado pela nuvem de elétrons é dado por:

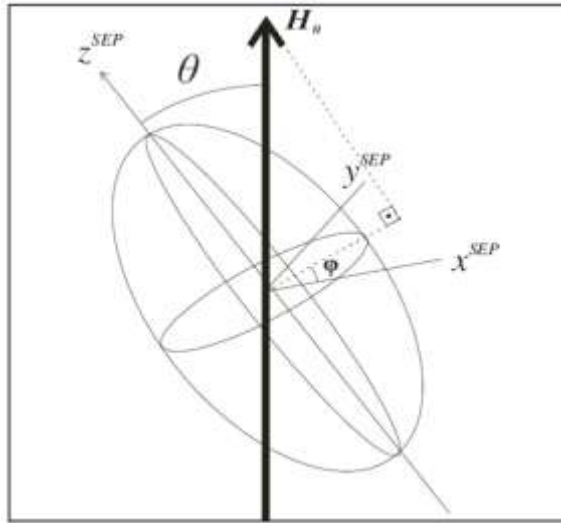
$$B_{DQ} = \vec{\sigma} \cdot B_0 \quad (4)$$

Onde  $\vec{\sigma}$  é o *tensor de blindagem*. E a hamiltoniana do desvio químico é da seguinte forma:

$$H_{DQ} = -\gamma \hbar I \cdot \vec{\sigma} \cdot B_0 \quad (5)$$

Onde  $\gamma$  constante giromagnética,  $I$  operador vetorial de spin e  $B_0$  campo magnético externo.

Figura 3.2: Representação do tensor de blindagem.



Fonte: Tsuchida, 2011

Pode-se escolher um sistema de coordenadas onde o tensor de blindagem seja uma matriz diagonal, chamado de sistema de eixos principais (SEP). O tensor de blindagem é ilustrado (Figura 8) como um elipsoide cujos eixos de simetria são coincidentes com os eixos principais das interações, e têm o comprimento igual aos valores principais do tensor  $\vec{\sigma}$ .

A hamiltoniana do desvio químico no SEP é dada por:

$$H_{DQ} = I\omega_{DQ} \quad (6)$$

$$\omega_{DQ} = -\omega_0\sigma_{iso} - \frac{\omega_0\Delta}{2} \{3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi\}$$

As interações de spin nuclear dependem da orientação e são ditas anisotrópicas. Essa anisotropia provoca um alargamento das linhas de ressonância, que causa a perda da resolução espectral. A Hamiltoniana do sistema é dada pela equação:

$$H = H_z + H_{DQ}$$

$$H = \underbrace{-I_z\omega_0 - I_z\omega_0\sigma_{iso}}_{\text{isotrópico}} + \underbrace{I_z\left\{\frac{\omega_0\Delta}{2}(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)\right\}}_{\text{anisotrópico}} \quad (7)$$

### 3.2.2 Rotação em torno do Ângulo Mágico – MAS

Na interação do desvio químico ocorre um alargamento da linha de ressonância provocado pela anisotropia, este alargamento deve ser removido usando a técnica de MAS se a rotação da amostra for rápida em comparação a anisotropia da interação.

Para minimizar a anisotropia utilizaremos a técnica de rotação em torno do ângulo mágico. A anisotropia da interação do desvio químico possui uma dependência angular do tipo  $(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$ , onde  $\theta$  representa o ângulo entre  $B_0$  e o eixo  $z$  do sistema de eixos principais. Se esse termo fosse nulo, os campos locais dipolares se anulariam. Igualando-se a zero, encontra-se que  $\theta = 54,74^\circ$ , onde tal ângulo é conhecido como ângulo mágico.

### 3.3 $^{31}\text{P}$ -MAS

O  $^{31}\text{P}$  possui spin  $1/2$ , o seu desvio químico é sensível aos números de ligações do tipo P-O-P com tetraedros vizinhos, o que permite definir o grau de coordenação  $n$  da espécie  $Q^n$ , através da integração numérica do espectro de RMN, pois a intensidade da linha do espectro é diretamente proporcional ao número de núcleos dessa ligação química.

As ligações entre os tetraedros fosfatos e os cátions modificadores (P-O-Me) também tem efeito sobre o desvio químico. Quanto mais forte for a ligação O-Me, menor será a frequência do RMN.

Através do experimento  $^{31}\text{P}$ -RMN é possível conferir se a rede de fosfato possui uma única conectividade (grupos  $Q^2$  para os metafosfatos) ou se existe o fenômeno da desproporção (grupos  $Q^1$  e  $Q^3$ ) onde  $2Q^2 \rightarrow Q^1 + Q^3$ , e observar o desvio químico em função da substituição catiônica.

### 3.4 $^7\text{Li}$ -MAS

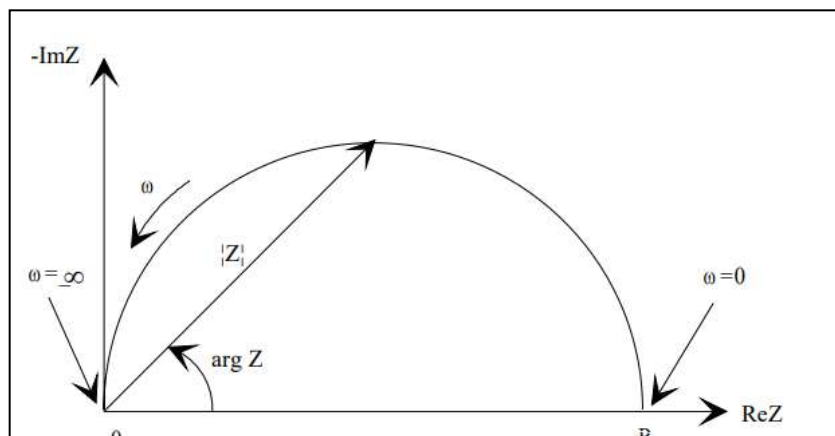
O  $^7\text{Li}$  possui spin de  $3/2$ , porém seu momento de quadrupolo elétrico é pequeno, de maneira que a alta rotação em MAS minimiza a anisotropia referente as interações de desvios químicos e acoplamento quadrupolar elétrico, assim o desvio químico pode ser determinado como sendo o ponto central do espectro de RMN.

## 3.5 Técnicas Complementares

### 3.5.1 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização das propriedades elétricas dos materiais. Nesta técnica uma voltagem elétrica alternada é aplicada sobre a amostra, que responde a esse impulso com uma corrente elétrica. A impedância  $Z(\omega)$  é composta de uma parte real e de uma parte imaginária. Se a parte real for colocada no eixo  $x$  e a imaginária no eixo  $y$  teremos o chamado Diagrama de Impedância de Nyquist, conforme mostra a figura 3.3.

Figura 3.3: Gráfico de Nyquist



Fonte: FARIA, 2015

A Figura 3.3 mostra que os dados de impedância relativos a baixas frequências estão do lado direito, e os de alta, do lado esquerdo. No diagrama de Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de módulo  $|Z|$ . O ângulo entre este vetor e o eixo x é o ângulo de fase ( $\arg Z$ ).

A condutividade iônica pode ser calculada através da expressão:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (8)$$

Onde  $\frac{l}{A}$  é o parâmetro geométrico da amostra,  $l$  é a espessura e  $A$  é a área do eletrodo em contato com a amostra e  $R$  é a resistência do material.

Para o cálculo do Arrhenius é usada a expressão:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a \log e}{k_B} \frac{10^3}{T(K)} \quad (9)$$

onde ( $\sigma_0$ ) é o fator pré-exponencial da expressão de Arrhenius,  $E_a$  é a energia de ativação para condução,  $T$  temperatura em Kelvin e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Para o estudo dos vidros fosfatos, a técnica de impedância será realizada a fim de medir a condutividade iônica dos vidros.

### 3.5.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A calorimetria exploratória Exploratória (DSC, *do inglês, Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica na qual a diferença entre o fluxo de calor da amostra e um padrão de referência são medidas em função da temperatura da amostra enquanto ambas estão submetidas a uma potência conhecida, pode ser utilizada para a identificação dos processos térmicos durante o resfriamento ou aquecimento de um material em função da temperatura (TSUCHIDA, 2011).

### 3.5.3 Densimetria pelo método de Arquimedes e volume molar

Com o intuito de obter algumas características macroscópicas dos sistemas vítreos, foram realizadas medidas de densidade, através do método de Arquimedes (SANTOS, 2012), no qual o volume de um sólido pode ser determinado medindo o empuxo sofrido pelo corpo quando submerso em um líquido de densidade conhecida.

A densidade do material pode ser determinada pela seguinte relação:

$$\rho_m = \frac{m_{seco}}{m_{seco} - m_{imerso}} \rho_l \quad (10)$$

Onde  $\rho_l$  é a densidade do líquido de imersão,  $m_{seco}$  é a massa do vidro medida no ar e  $m_{imerso}$  é a massa do vidro medida no álcool.

O volume molar,  $V_m$ , é definido como o volume ocupado por um mol de um material, e pode ser obtido pela divisão da massa molar do material,  $MM$ , pela sua densidade  $\rho_m$ .

$$V_m = \frac{MM}{\rho_m} \quad (11)$$

Neste caso, utilizou-se  $\rho_m$  como sendo a densidade experimental do vidro. A massa molecular do vidro foi calculada através da soma da fração molar de cada substância química presente na amostra.

### 3.5.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica usada para investigar os arranjos atômico e molecular em sólidos cristalinos, quantificar as possíveis fases cristalinas presentes nas amostras e a composição, além de confirmar a natureza amorfa das amostras vítreas (SANTOS, 2012). O padrão de difração de raios X de um material amorfo difere de um material cristalino pelo fato do cristalino apresentar picos mais agudos.

Picos com alta intensidade surgem quando é satisfeita a condição de Bragg, que relaciona o comprimento de onda dos raios x com espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Quando a condição não for satisfeita a difração apresenta intensidade muito baixa. A lei de Bragg é expressa por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

$n$ : é um número inteiro que representa a ordem da reflexão.

$\lambda$ : comprimento de onda incidente.

$d$ : distância entre os planos atômicos.

$\theta$ : ângulo de incidência em relação ao plano.



## **4 Procedimentos Experimentais**

### **4.1 Técnicas de Análise Estrutural**

#### **4.1.1 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi realizada nas amostras vítreas e nos cristais de  $\text{KPO}_3$  e  $\text{LiPO}_3$  no Laboratório de Energias Renováveis, da Universidade Federal de Lavras, utilizando um equipamento LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific) operando com laser em 532 nm\_Edge, na região de 10 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , com 5 acumulações com um tempo de aquisição de 20 segundos.

#### **4.1.2 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A espectroscopia RMN foi realizada com o intuito de verificar a quantidade de grupos de condensação metafosfato presentes nas amostras.

Os experimentos de RMN foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos da USP (IFSC/USP), campus de São Carlos –SP, foi utilizado o espectrômetro Varian Agilent Technologies 400MHz – Premium Shielded, com campo magnético de 9,4 T, rotação em MAS de 10 KHz. Foram realizadas medida para os isótopos  $^{31}\text{P}$  com 32 aquisições e tempo de espera (d1) de 120 s e  $^7\text{Li}$  com 32 aquisições e d1= 50s

### **4.2 Técnicas Complementares**

#### **4.2.1 Espectroscopia de Impedância**

A espectroscopia de impedância foi realizada para medir a condutividade iônica das amostras. Foi utilizado um analisador de fase de impedância Solartron 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296, que, dependendo da frequência, permite a medição de impedâncias de até  $10^8$  Ohms. As medições foram feitas na faixa de frequência de  $10^6$  a  $10^{-1}$  Hz. A temperatura foi controlada desde a temperatura ambiente até 200°C com uma precisão de  $\pm 0,1$  °C. As medidas foram realizadas no laboratório do CerTev, na Universidade Federal de São Carlos, SP.

#### **4.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

O DSC foi realizado com o intuito de estabelecer a temperatura de transição vítrea do sistema K-Li metafosfato.

Na técnica de DSC todas as amostras foram feitas numa atmosfera não controlada utilizando o equipamento NETZSCH DSC 404, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , desde a temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.3 Densidade e Volume Molar

As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP). Para a realização dessas medidas, utilizou-se uma balança digital (Shimadzu, modelo AUX 320, precisão de 0,0001 g) equipada com aparato próprio para medida de densidade.

Para a realização dessas medidas, utilizou-se uma balança digital equipada com aparato próprio para medida de densidade. Inicialmente foi medida a massa do corpo seco ( $m_{\text{seco}}$ ). Para a determinação da densidade, coloca-se sobre a balança um béquer contendo Álcool Etilico Absoluto (Anidrol-99,5% PA), devido a alta higroscopicidade da amostra. Utiliza-se um suporte onde é acoplada uma cesta pequena, ficando uma parte suspensa e a outra imersa no álcool, conforme ilustrado na conforme a figura 4.1.

Figura 4.1: Esquema do dispositivo para obtenção da densidade



Fonte: Santos, 2012

Foram realizadas três medidas da massa aparente do vidro e o valor usado foi a média aritméticas destas três medidas. A temperatura que o experimento foi realizado era de  $23\text{~}25^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.4 Difração de raios X (DRX)

O DRX das amostras foi realizado com o intuito de obter as fases cristalinas e verificar o Carter amorfo da das amostras vítreas. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos-SP.

Os experimentos de DRX foram realizados em um difratômetro Shimadzu XRD-6100, em temperatura ambiente, na geometria de  $\theta$ - $2\theta$  ( $10^\circ$  a  $90^\circ$ ), com varredura contínua de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  e radiação Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$ ).

## 5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os sistemas vítreos propostos neste trabalho foram preparados a partir da mistura dos metafosfatos cristalinos  $MePO_3$ , com  $Me = K$ , e  $Li$ , variando a sua concentração( $x$ ), com base na seguinte composição:



A preparação das amostras se divide em duas etapas: a fosfatação dos precursores cristalinos  $KPO_3$  e  $LiPO_3$  e a fabricação dos vidros.

### 5.1 Fosfatação

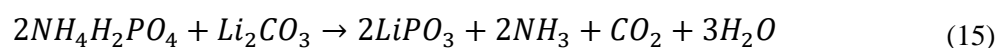
Os precursores cristalinos  $KPO_3$  e  $LiPO_3$ , não são reagentes encontrados comercialmente, por isso, foi necessária a preparação prévia, utilizando uma metodologia desenvolvida por Tsuchida<sup>[5,16]</sup>.

A fosfatação consiste na preparação dos precursores  $KPO_3$  e  $LiPO_3$ , os metafosfatos são obtidos a partir das reações:

- Metafosfato de Potássio ( $KPO_3$ ), a partir do  $KH_2PO_4$  de origem comercial (Synth \_ 99,0%)



- Metafosfato de Lítio ( $LiPO_3$ ), a partir do  $NH_4H_2PO_4$  e do  $Li_2CO_3$  de origem comercial (Neon\_98,0% e Synth \_ $Li_2CO_3$  99,0%)



As quantidades de  $NH_4H_2PO_4$  e  $Li_2CO_3$  usadas estão baseadas nos cálculos estequiométricos para cada composto em função da massa molar (MM) e da massa final a ser obtida, relacionadas pelas equações (15) e (16)

Massa de  $NH_4H_2PO_4$ :

$$m_{NH_4H_2PO_4} = \frac{MM_{NH_4H_2PO_4} \cdot m_{final}}{MM_{LiPO_3}} \quad (16)$$

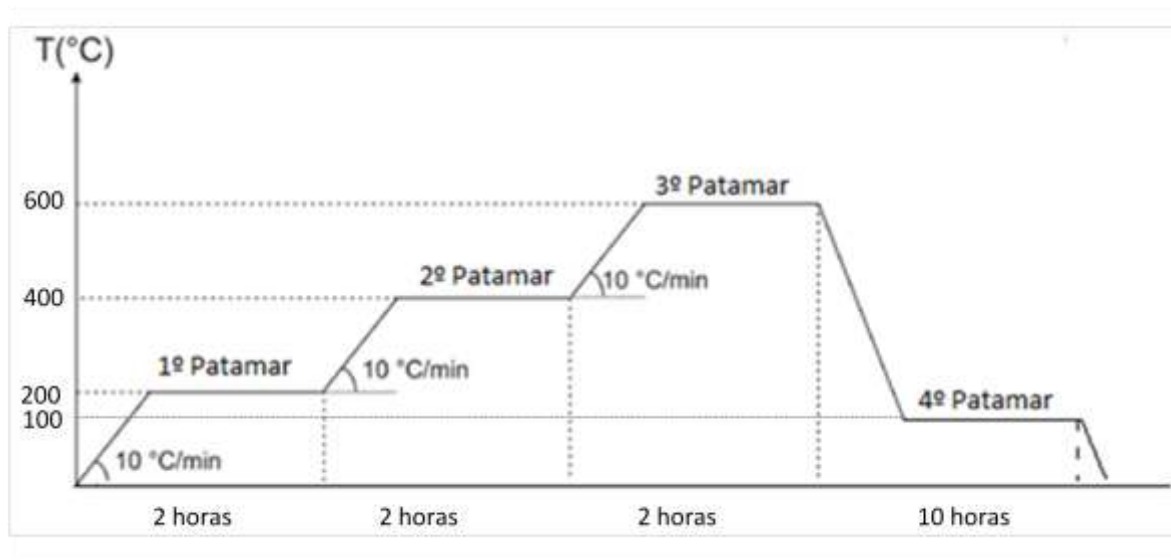
Massa de  $Li_2CO_3$ :

$$m_{Li_2CO_3} = \frac{MM_{Li_2CO_3} \cdot m_{final}}{2 \cdot MM_{LiPO_3}} \quad (17)$$

Todos os compostos foram pesados usando uma balança analítica com precisão de 0,0001 g (Shimadzu, modelo ATY 224), os compostos usados no processo de fosfatação estavam na forma de pó, e foram colocados em duas capsulas de porcelana CHIAROTTI – M34 e levados ao forno modelo EDG 3000.

Durante o processo de fosfatação as amostras são submetidas a ciclos térmicos já estabelecidos de acordo com os trabalhos de Tsuchida<sup>[5,26]</sup>. Esses ciclos térmicos constituem-se de patamares, rampas de aquecimentos e resfriamento, de acordo com as figuras 5.1 e 5.2.

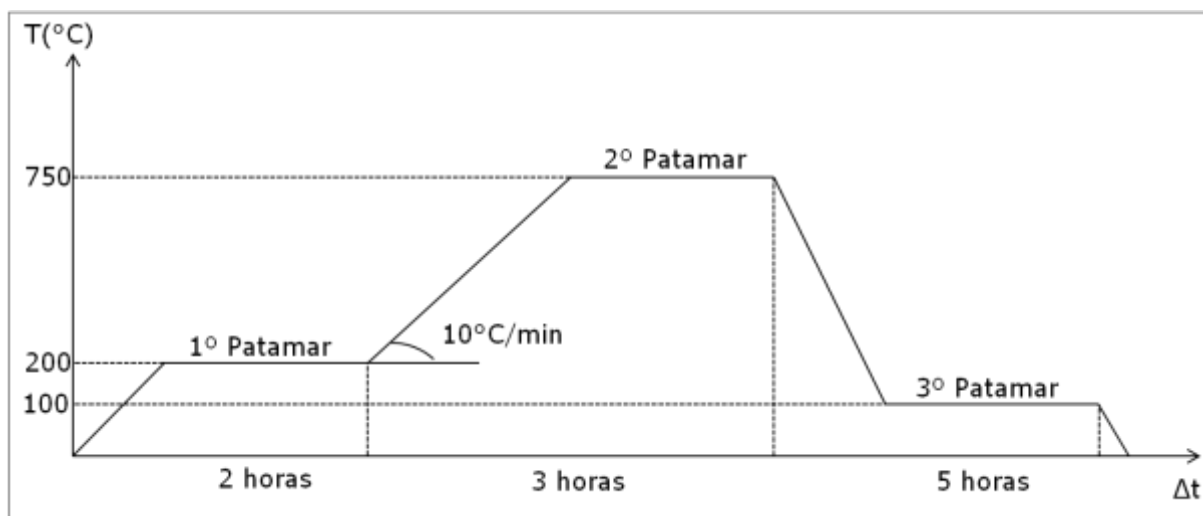
Figura 5.1: Ciclos térmicos no preparo do precursor  $\text{LiPO}_3$ .



Fonte: Autor

No 1º patamar ocorre a evaporação de moléculas de água produto da reação dos reagentes e parte de  $\text{CO}_2$ . Já no 2º patamar ocorre o início da fosfatação, tem-se a evaporação de  $\text{NH}_3$  e o restante de  $\text{CO}_2$ . O 3º patamar é responsável pela fosfatação em si. A temperatura de 100°C apresentada no 4º patamar é um procedimento usado para que o cristal não absorva umidade até ser removido do forno, chamamos esse procedimento de tratamento térmico, usado para melhorar a cristalinidade do material e garantir que o material não permaneça hidratado.

Figura 5.2: Ciclo térmico para o precursor  $\text{KPO}_3$



Fonte: Autor

No 1º patamar ocorre a evaporação de moléculas de água. Já no 2º patamar temos a fosfatação do  $\text{KPO}_3$ . O 3º patamar, tratamento térmico, usado para melhorar a cristalinidade do material e garantir que o material não permaneça hidratado.

O resfriamento lento, não controlado, é responsável pela cristalização do material, produto das reações (14) e (15). Ao final de cada ciclo térmico, as capsulas são retiradas do forno. O material adquire um aspecto poroso e são extraídos com o auxílio de ferramentas de aço inox e acomodados em potes plásticos, identificados, cobertos por filme de PVC e armazenado em dissecadores.

## 5.2 Fabricação dos vidros

Foram preparadas 6g de cada amostra de acordo com o sistema  $\text{K}_x\text{Li}_{(1-x)}\text{PO}_3$ , onde  $x$  determina a concentração do composto  $\text{KPO}_3$ , dado por  $0 \leq x \leq 1$ .

Os metafosfatos cristalinos foram pesados e misturados, na forma de pó, e colocados em um cadinho CHIAROTTI B-47, a mistura foi levada ao forno aquecido a  $950^\circ\text{C}$ , por um tempo total de 20 minutos, onde foram realizadas duas homogeneizações com intervalos de cinco minutos. O processo de homogeneização consiste em retirar rapidamente o cadinho do forno e realizar movimentos circulares para que a mistura fundida realize movimentos mecânicos a fim de melhorar a homogeneidade da mistura. Após a etapa de homogeneização a mistura retorna para o forno por um intervalo de 10 minutos para refino, nesta etapa ocorre a liberação de eventuais bolhas de gases que estavam imersas no material fundido. Após a etapa de refino a mistura fundida foi rapidamente removida do forno e vertida em placas de aço maciço à temperatura ambiente, esse procedimento é chamado de *Quenching*.

No método de fusão-*quenching*, as amostras com alta concentração de potássio, ou seja, com  $0,9 \leq x \leq 1$  precisam ser comprimidas com o auxílio da outra placa de aço, este método é chamado *splat cooling*, para que a troca de calor ocorra rapidamente, evitando a eventual cristalização do material. Para o método de fusão-*splat cooling*, a amostra é vertida entre duas lâminas de microscópio e comprimidas com outra placa de aço, a fim de garantir que as amostras tenham certa espessura.

Nas figuras 5.3 e 5.4 temos um exemplo do formato da amostra após cada método.

Figura 5.3: Amostra moldada pelo método de fusão-*quenching*.



Fonte: Autor

Figura 5.4: Amostra moldada pelo método de fusão-*splat cooling*.



Fonte: Autor

Todas as amostras foram submetidas a análise por difração de raio X (DRX), afim de verificar a composição dos cristais e para as amostras vítreas, verificar a existência de cristalização indesejada. Essa análise será discutida no capítulo seguinte.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentadas as composições realizadas para o sistema K-Li metafosfato.

Tabela 1: Composições do vidro  $K_x Li_{(1-x)} PO_3$

x	Composição $K_x Li_{(1-x)} PO_3$
0,0	$LiPO_3$
0,1	$K_{0,1} Li_{0,9} PO_3$
0,2	$K_{0,2} Li_{0,8} PO_3$
0,3	$K_{0,3} Li_{0,7} PO_3$
0,4	$K_{0,4} Li_{0,6} PO_3$
0,5	$K_{0,5} Li_{0,5} PO_3$
0,6	$K_{0,6} Li_{0,4} PO_3$
0,7	$K_{0,7} Li_{0,3} PO_3$
0,8	$K_{0,8} Li_{0,2} PO_3$
0,9	$K_{0,9} Li_{0,1} PO_3$
1,0	$KPO_3$

### 6.1 Difração de raios X (DRX)

Foram realizadas medidas de DRX a fim de identificar as fases cristalinas dos precursores  $KPO_3$  e  $LiPO_3$  e obter a confirmação do caráter amorfo das amostras. Nas figuras 6.1 a) e 6.1 b) temos os difratogramas dos vidros puros  $LiPO_3$  e  $KPO_3$  que foram obtidos nesse trabalho, as figuras 6.1 c) e 6.1 d) são os difratogramas dos precursores experimentais em comparação com a base de dados *Crystallography Open Database (COD)* para os precursores cristalinos  $LiPO_3$  (GUITEL, 1976) e  $KPO_3$  (JOST, 1969) respectivamente.

A análise do difratograma, ilustrado na figura 6.1 a) comprovaram o caráter amorfo da amostra  $LiPO_3$ , visto que o difratograma apresenta bandas largas característico em materiais amorfos.

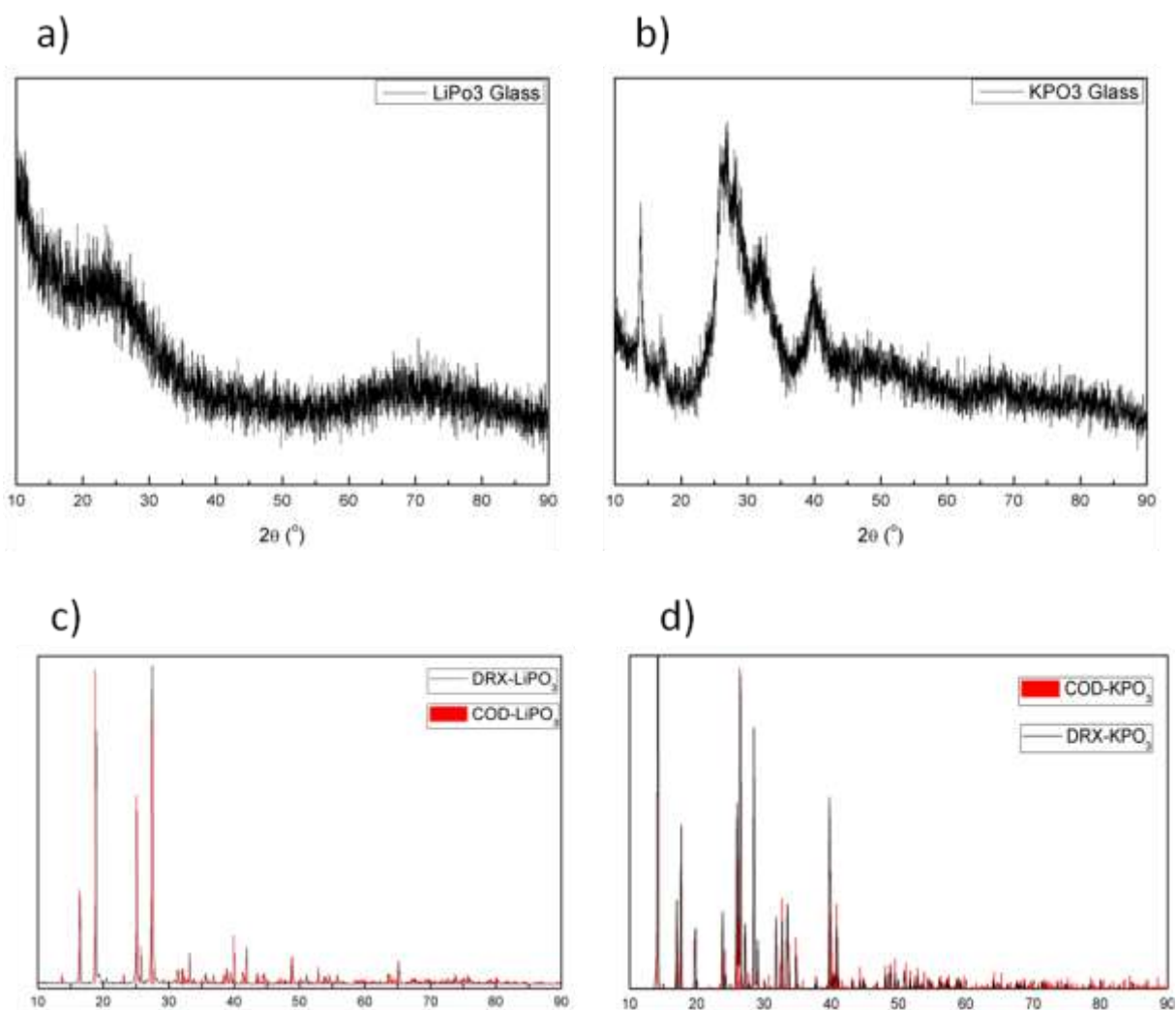
Na figura 6.1b) observa-se um indicio de cristalização para o vidro puro de  $KPO_3$ , por apresentar picos agudos em alguns pontos. Este fato condiz com figura 5.4, que apresenta no centro da amostra uma região esbranquiçada, indicando uma possível cristalização, esse fato é devido ao processo de obtenção do vidro, visto que os esses materiais com alta concentração



de  $\text{KPO}_3$  necessitam de que seja realizada a técnica de splat-cooling, devido a dificuldade de realizar o resfriamento rápido da amostra, o que facilita que algumas regiões do vidro cristalize.

O precursor  $\text{LiPO}_3$  (fig. 6.1c) foi identificado com sendo do grupo espacial Pn, com malha atravessada por duas cadeias de dez tetraedros, das quais cinco são independentes (GUITEL, 1976). O precursor  $\text{KPO}_3$  (fig. 6.1d) foi identificado para uma temperatura de  $275^\circ\text{C}$  pertencente ao grupo monoclinico  $\text{P2}_1/\text{a}$ , com cadeias de quatro tetraedros (JOST, 1969) (TSUCHIDA, 2007).

Figura 6.1: Difratogramas de raios x: a) vidro  $\text{LiPO}_3$  b) vidro  $\text{KPO}_3$ ; exibindo halos característicos de amostras vítreas e c) precursor  $\text{LiPO}_3$  d) Precursor  $\text{KPO}_3$



Fonte: Autor

## 6.2 Densidade e Volume Molar

Com o intuito de obter dados de algumas propriedades macroscópicas desse sistema vítreo em estudo, foram realizadas medidas de densidade, utilizando o método de Arquimedes e cálculo do volume molar.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores da densidade em função da razão de substituição (x) dos cátions modificadores, onde a incerteza é de  $0,005\text{g/cm}^3$ .

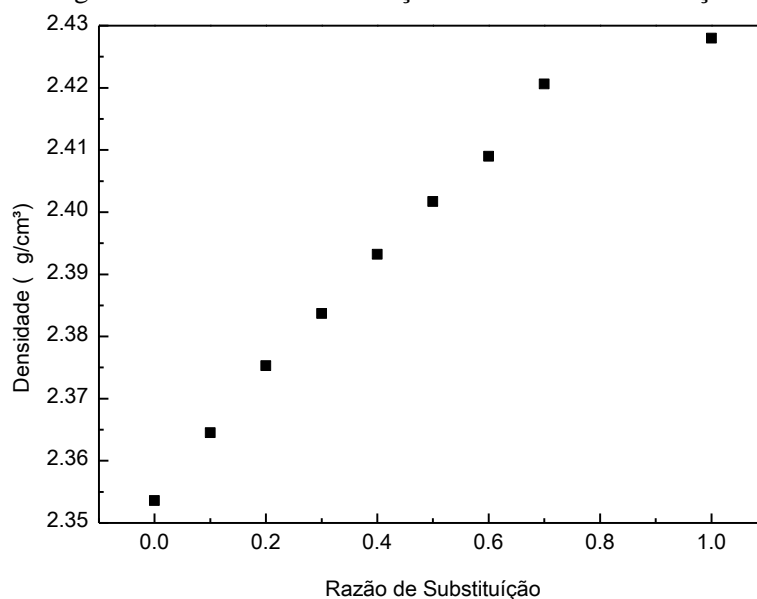
É importante ressaltar que as medidas de densidade para as concentrações de  $x=0,7$  a  $0,9$ , ainda devem ser realizadas, a fim de se ter um resultado completo desse sistema.

Tabela 2: Densidade em função da razão de substituição

Razão de Substituição (x)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) $\pm 0,005$	Volume Molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) $\pm 0,005$
0	2,354	36,503
0,1	2,364	37,695
0,2	2,375	38,877
0,3	2,384	40,089
0,4	2,393	41,273
0,5	2,402	42,466
0,6	2,409	43,673
0,7	2,421	44,792
1,0	2,428	48,628

Através dos dados da tabela 2, podemos gerar um gráfico para analisar o comportamento da densidade em função da razão de substituição, mostrado na figura 6.2.

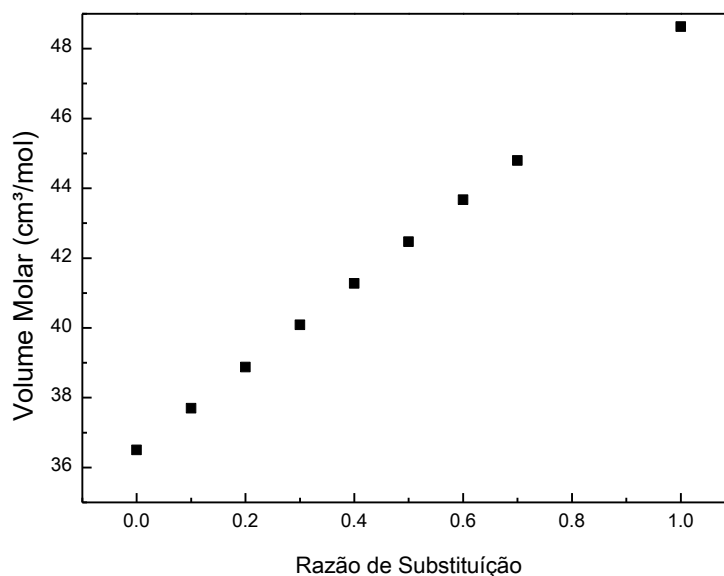
Figura 6.2: Densidade em função da Razão de substituição.



Fonte: Autor

A partir dos valores da densidade mostrados na tabela 1 e das respectivas massas molares, foi possível obter os valores dos volumes molares que estão apresentados na figura 6.3.

Figura 6.3: Volume molar em função da razão de substituição.



Fonte: Autor

Observa-se pelas figuras 6.2 e 6.3 que a densidade e o volume molar aumentam linearmente de acordo com a razão de substituição do Li por K. Essa dependência linear é uma característica da distribuição aleatória dos íons.

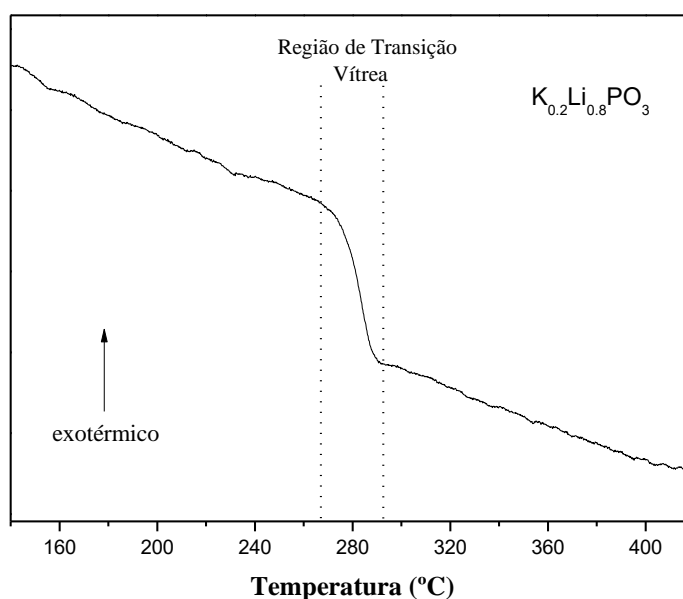
Sabe-se que o raio iônico do Potássio é de 243pm (DAYAH, 1997) enquanto que o raio do lítio é de 167pm (DAYAH, 1997), dessa forma o potássio possui um raio iônico maior que o do lítio, assim é de se esperar que o volume tenha a tendência de aumentar, e conseqüentemente a densidade.

Observando a densidade do vidro de  $KPO_3$  ( $x=1$ ), encontramos indícios de cristalização, uma vez que o valor da densidade desta amostra está um pouco deslocado do crescimento linear o qual segue as demais amostras, sabemos que a densidade dos cristais é menor que dos materiais amorfos, e como já foi observado nos resultados de DRX, então é possível dizer que esta amostra contém regiões cristalizadas.

### 6.3 Calorimetria Diferencial Exploratória

Esse estudo foi realizado com intuito de obtenção da temperatura de transição vítrea, na figura 6.4 é mostrado o gráfico de uma medida de DSC para o vidro  $K_{0,2}Li_{0,8}PO_3$ , onde podemos observar claramente a região de transição vítrea.

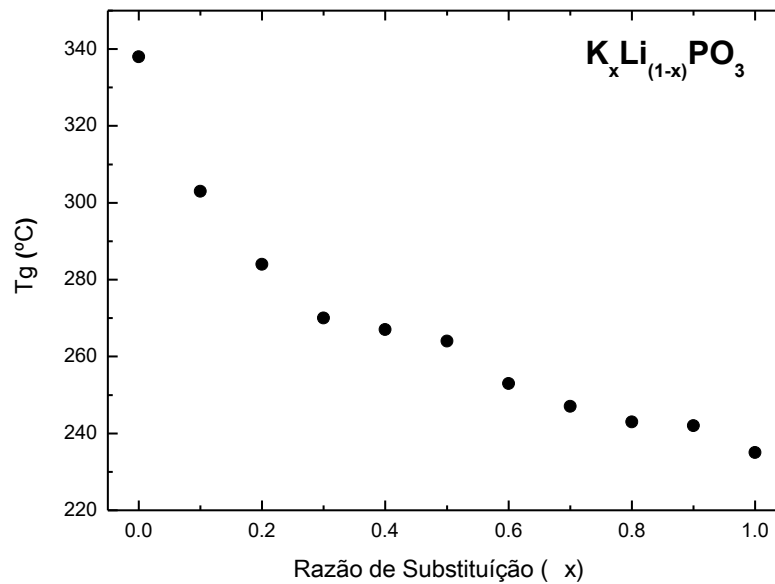
Figura 6.4: Região de Transição Vítrea par o vidro  $K_{0,2}Li_{0,8}PO_3$



Fonte: Autor

A figura 6.5 resume os valores medidos das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , em função das razões de substituição.

Figura 6.5: Tg em função da razão de substituição.



Fonte: Autor

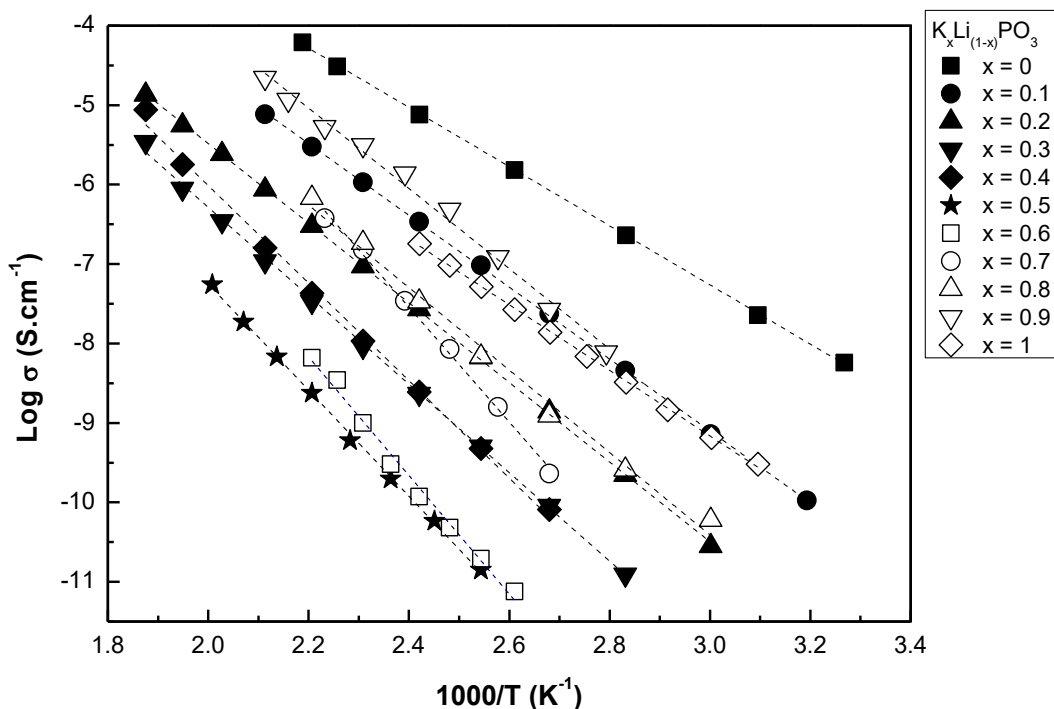
O decréscimo da Tg apresentado neste sistema vítreo está relacionado com a substituição de um cátion de maior potencial iônico (Li= 520,02 KJ/mol) por outro de menor potencial (K= 418,8 KJ/mol) (DAYAH, 1997).

Podemos notar que a figura 6.5 apresenta um comportamento não linear da Tg em função do aumento da concentração de potássio, indicando a existência do efeito MIE na temperatura de transição vítrea.

#### 6.4 Espectroscopia de Impedância

Os resultados de espectroscopia impedância são apresentados em função da curva de Arrhenius (log condutividade- $\sigma$  versus temperatura inversa), como apresentado na Figura 6.6. Esses resultados nos dão uma ideia da condutividade iônica dessas amostras para o sistema vítreo desse estudo. Pode-se observar que a condutividade iônica segue um comportamento de Arrhenius abaixo da temperatura de transição vítrea; os dados foram ajustados usando a equação (9).

Figura 6.6: Gráfico do Arrhenius para o sistema  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$

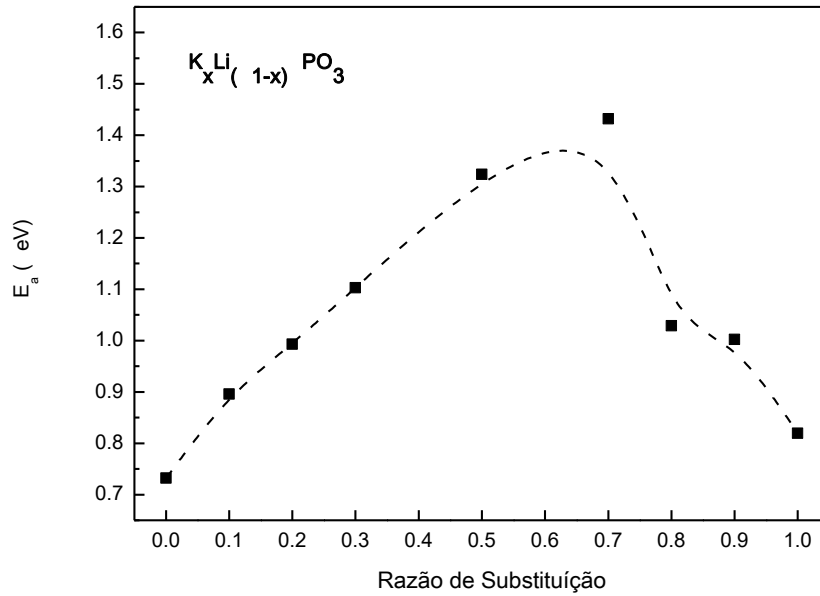


Fonte: Autor

As Fig. 6.7 e 6.8 mostram respectivamente as energias de ativação e os fatores pré-exponenciais obtidos a partir da regressão linear do gráfico de Arrhenius. A energia de ativação passa por um máximo na composição entre  $x=0,5$  a  $x=0,7$ .

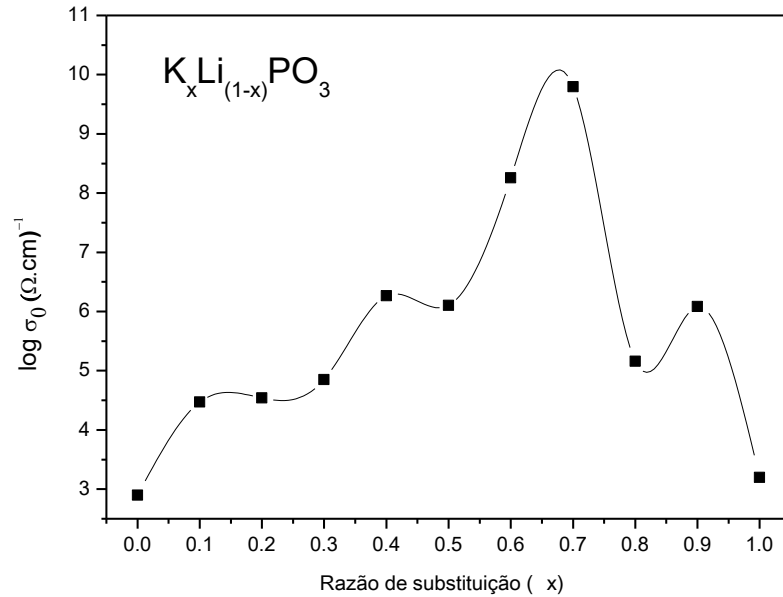
O fator pré-exponencial exibe uma dispersão ao longo da variação de concentração de potássio (K). Vale a pena notar que a condutividade iônica tem uma dependência exponencial da energia de ativação. Assim, a energia de ativação para condução tem uma influência muito mais forte na condutividade calculada em uma determinada temperatura do que o fator pré-exponencial  $\sigma_0$ .

Figura 6.7: Energia de ativação em função da razão de substituição.  
A linha tracejada é apenas uma guia para os olhos.



Fonte: Autor

Figura 6.8: Fator pré-exponencial em função da razão de substituição.

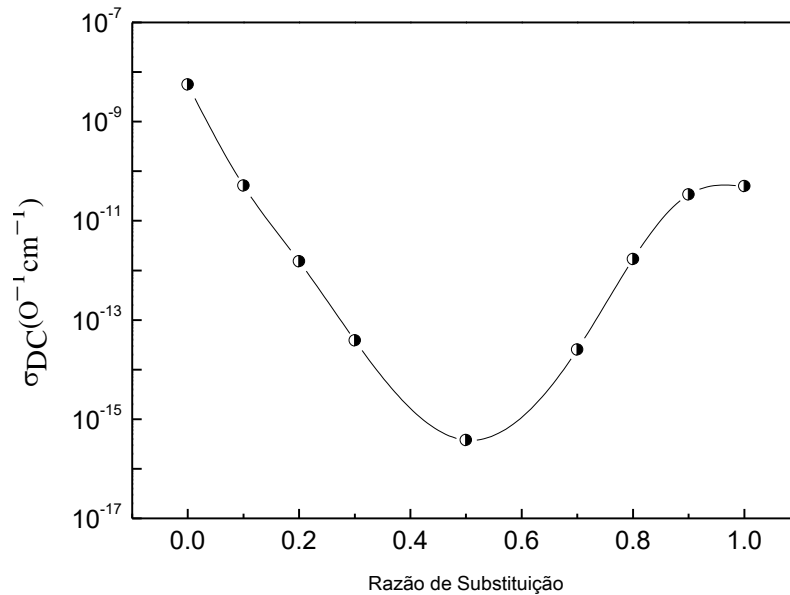


Fonte: Autor

A Fig. 6.9 mostra a condutividade iônica para o sistema em estudo, um MIE forte é claramente observado, a redução na condutividade iônica é em torno de seis ordens de grandeza com relação ao comportamento linear.

Para os vidros alcalinos simples, é importante observar que os valores de condutividade iônica apresentam uma diminuição progressiva (Fig. 6.9), enquanto a energia de ativação (Fig. 6.7) aumenta com a variação da razão de substituição.

Figura 6.9: Condutividade iônica à temperatura ambiente (25°C) em função da razão de substituição.

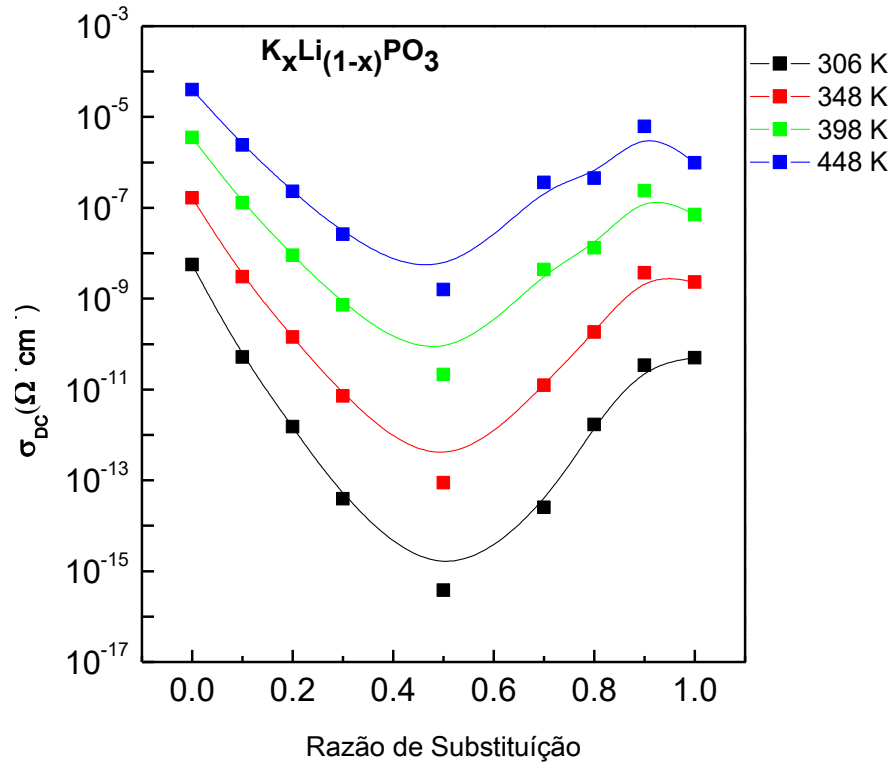


Fonte: Autor

A magnitude do MIE é afetada pela temperatura, a medida que a temperatura aumenta a mobilidades dos íons também aumento, diminuindo a intensidade do efeito de íons mistos. De fato, a Fig.6.10 mostra uma diminuição na magnitude do MIE com o aumento da temperatura. A condutividade iônica mostra um mínimo de 7 ordens de grandeza à temperatura ambiente, enquanto que a 448 K, esse mínimo é reduzido para 4 ordens de grandeza. Este efeito causado pela temperatura é um resultado direto das diferenças na energia de ativação no vidro. Em altas temperaturas, a escala de tempo da relaxação do local se aproximará da taxa de saltos dos íons alcalinos, e isso possibilita que um íon A se mova para um local B e vice-versa. Isto reduzirá a eficiência do bloqueio<sup>[20]</sup>.



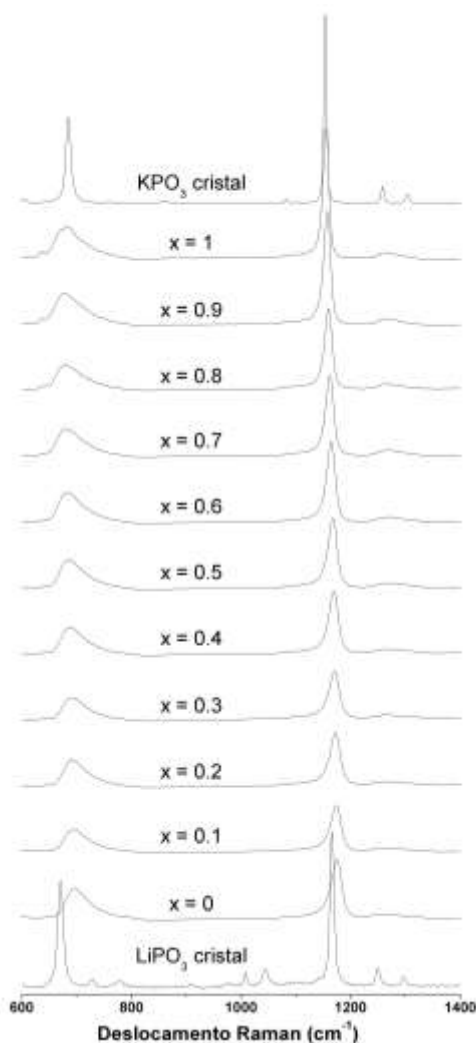
Figura 6.10: Condutividade iônica em função da temperatura



Fonte: Autor

## 6.5 Espectroscopia Raman

Figura 6.11: Espectros Raman para o sistema  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$  e seus respectivos cristais.



Fonte: Autor

Os espectros são dominados por picos em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Em particular o pico mais intenso  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibração do tipo stretching simétrico, envolvendo os oxigênio não pontes dos grupos  $Q^2$ , ou seja, neste pico temos presentes as ligações com os cátions modificadores K e Li e em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$  as vibrações do tipo stretching assimétricos dos grupos  $Q^2$ . Já o pico menos intenso  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ , é atribuído a vibração do tipo stretching envolvendo os oxigênios pontes do grupo  $Q^2$ , mostrando a ligação dos formadores de rede do tipo P-O-P<sup>[6]</sup>.

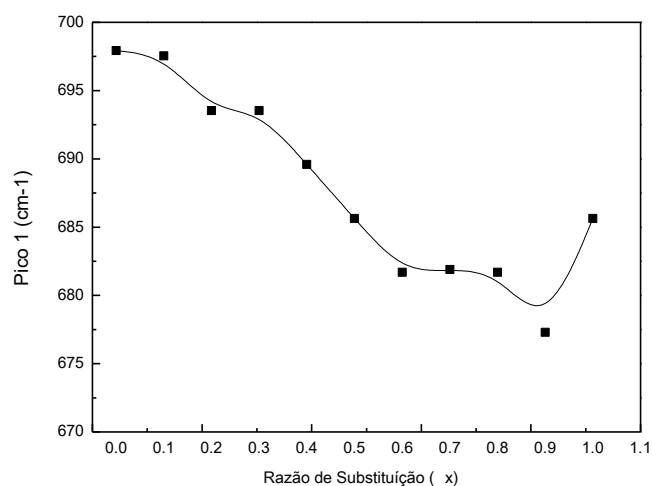
A tabela 3 representa os pontos de deslocamento Raman à medida que a concentração de  $KPO_3$  varia, nas figuras 6.12 e 6.13 temos a representação gráfica dos deslocamentos em função de cada pico. Observa que a medida que a concentração aumenta os valores para o

deslocamento vão diminuindo, uma vez que a massa molar do potássio é maior que do Lítio, assim essa substituição provoca uma diminuição na frequência de vibração como mostra as figuras.

**Tabela 3: Quantificação dos picos Raman**

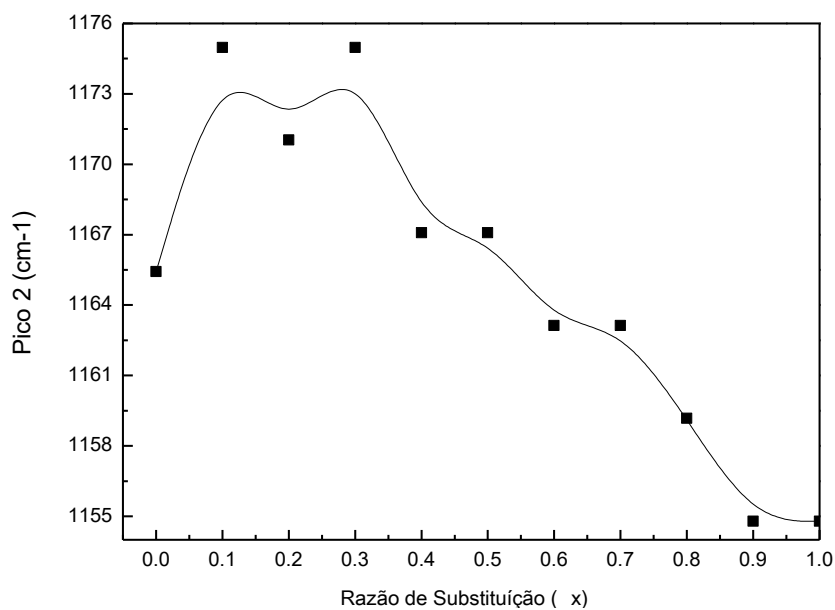
Razão de Substituição (x)	Pico 1 (cm <sup>-1</sup> )	Pico 2 (cm <sup>-1</sup> )
Cristal LiPO <sub>3</sub>	670	1.165
0	698	1175
0,1	698	1171
0,2	694	1175
0,3	694	1175
0,4	690	1167
0,5	686	1167
0,6	682	1163
0,7	682	1163
0,8	682	1159
0,9	677	1155
1,0	686	1155
Cristal KPO <sub>3</sub>	686	1159

Figura 6.12: Deslocamento Raman do pico 1 em função da razão de substituição



Fonte: Autor

**Figura 6.13: Deslocamento Raman do pico 2 em função da razão de substituição**



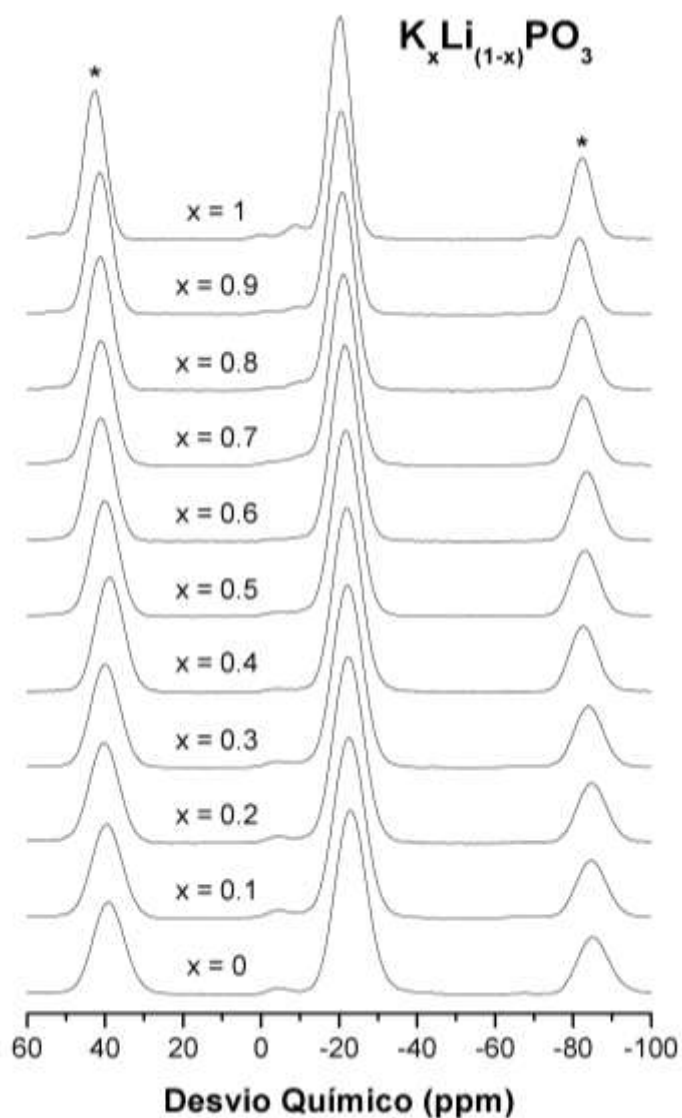
Fonte: Autor

## 6.6 Espectroscopia RMN

### 6.6.1 <sup>31</sup>P-MAS RMN

A figura 6.14 mostra a evolução dos espectros RMN na resolução <sup>31</sup>P e função da razão de substituição (x), onde é possível observar a presença de duas linhas de ressonâncias distintas em torno de -20ppm e -10 ppm, essas linhas foram identificadas<sup>[3]</sup> como tetraedros dos tipos Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup> respectivamente.

Figura 6.14: Espectros RMN para o vidro  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$



Fonte: Autor

Em vidros metafosfatos, a rede de fosfatos deve ser constituída unicamente de grupos  $Q^2$ , dispostos na forma de cadeias infinitas ou de anéis. A presença de grupos  $Q^1$  indica que tais cadeias não são infinitas e que os extremos das cadeias são exclusivamente formados pelos tetraedros  $Q^1$ .

Tendo em vista os pequenos picos em torno de 0ppm nos vidros com alta concentração de  $KPO_3$  ( $x=0,7$  a  $1,0$ ) observou-se indícios de cristalização, reforçando os resultados já apresentados para a densidade e DRX.

Foram realizados ajustes utilizando o *Software PeakFit*, a partir desses ajustes foram coletadas informações a respeito das quantidades dos grupos  $Q^1$  e  $Q^2$  presentes no vidro, o

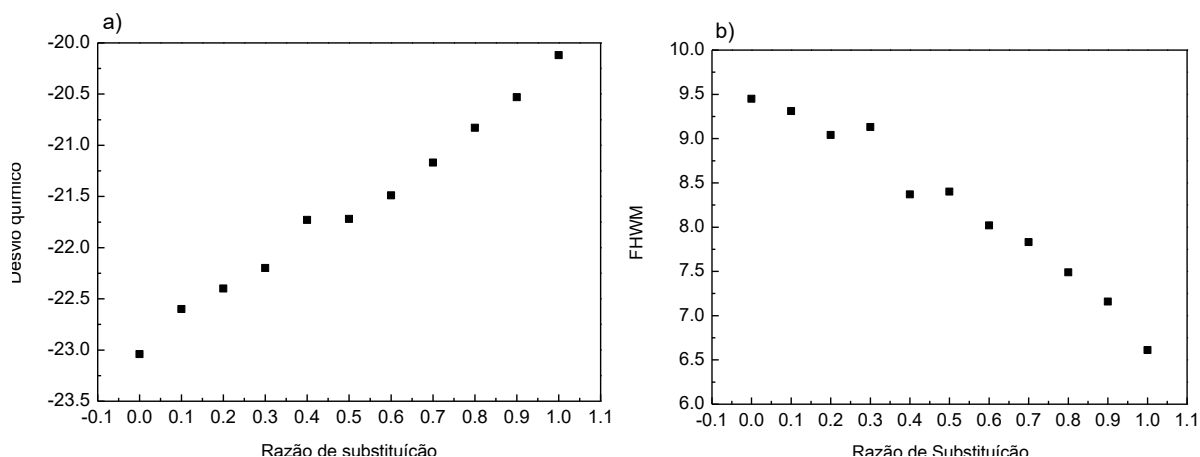
desvio químico isotrópico ( $\delta_{iso}$ ) e a largura total à meia altura da linha central (FWHM), esses dados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Informações obtidas a partir dos ajustes dos espectros de RMN  $^{31}\text{P}$ -MAS

Razão de Substituição	$Q^2$			$Q^1$		
	$\delta_{iso}$	FWHM	Área (%)	$\delta_{iso}$	FWHM	Área (%)
0,0	-23.04	9.45	98.6	-4.96	6.12	1.4
0,1	-22.6	9.31	97.1	-5.89	8.63	2.9
0,2	-22.4	9.04	97.6	-5.74	9.03	2.4
0,3	-22.2	9.13	98.4	-4.77	7.74	1.6
0,4	-21.73	8.37	98.5	-7.85	11.64	1.5
0,5	-21.72	8.4	98.4	-7.77	11.97	1.6
0,6	-21.49	8.02	99.4	-7.2	8.94	0.6
0,7	-21.17	7.83	96.4	-9.82	11.94	3.6
0,8	-20.83	7.49	97.8	-9.46	8.82	2.2
0,9	-20.53	7.16	97.5	-8.85	11.49	2.5
1,0	-20.12	6.61	95.9	-8.81	7.52	4.1

Na figura 6.15 a) e b) é possível observar o comportamento do  $\delta_{iso}$  e da FWHM em função da razão de substituição para os grupos  $Q^2$ .

Figura 6.15: a) Desvio químico b) largura dos picos dos espectros  $^{31}\text{P}$ - MAS dos vidros em função da razão de substituição.



Fonte: Autor

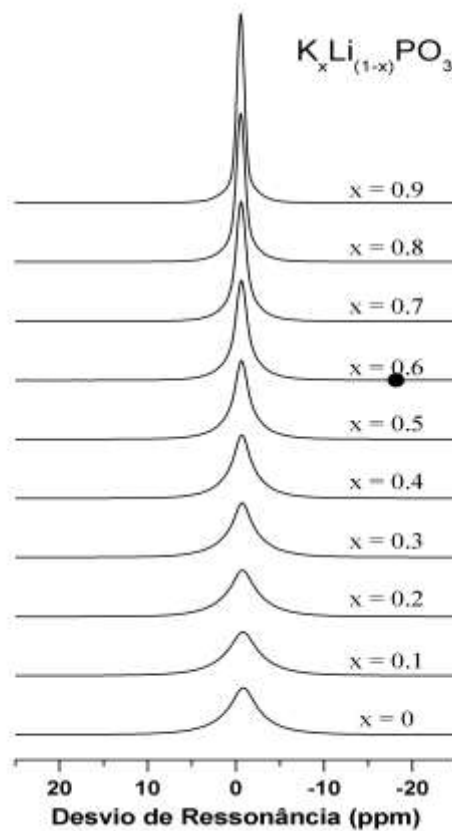
A figura 6.15 a) apresenta um crescimento linear para o desvio químico, o que é consistente para a correlação previamente estabelecida para vidros metafosfato, onde os íons de menor potencial diminuem sistematicamente a blindagem do  $^{31}\text{P}$ , devido a menor intensidade das ligações O-Me, aumentando assim o  $\delta$ iso.

Na figura 6.15b) o FWHM mostra um comportamento não linear até a composição de  $x=0,5$ , e diminuindo linearmente até o vidro  $\text{KPO}_3$ , os íons com potencial elétrico mais fraco causam distorções nas cadeias de fosfato, neste caso causando um estreitamento de cerca de 2 ppm.

### 6.6.2 $^7\text{Li}$ -MAS RMN

Com o intuito de obter informações a respeito do ambiente local dos átomos de lítio, foram realizados experimentos de alta resolução de RMN  $^7\text{Li}$ -MAS, os espectros obtidos são apresentados na figura 6.16.

Figura 6.16: Espectros RMN  $^7\text{Li}$ -MAS



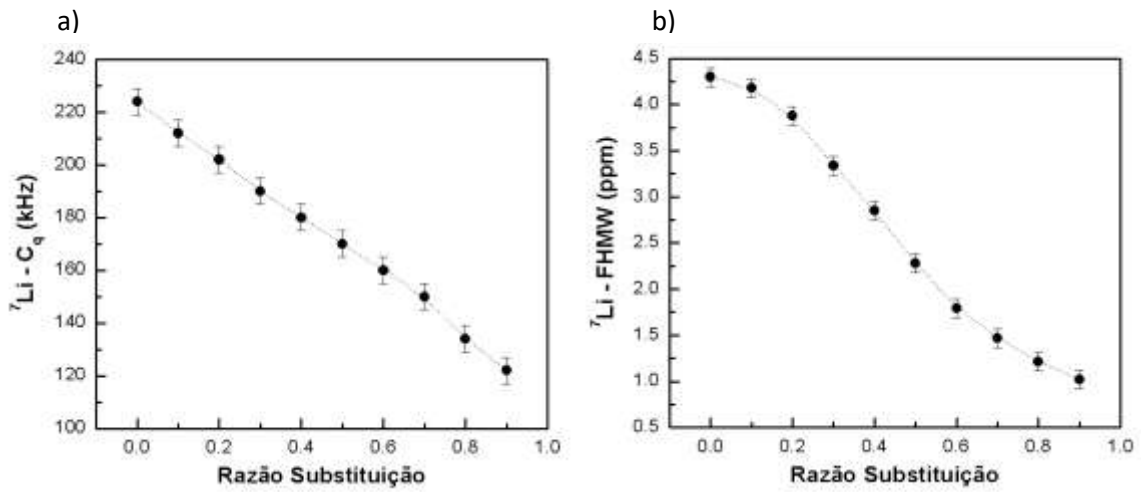
Fonte: Autor

A partir de alguns ajustes realizados sobre o pico central foi possível obter os valores para o  $\delta_{\text{iso}}$  e FWHM. As medidas de acoplamento quadrupolar elétrico ( $C_q$ ) e a FWHM estão representados nos gráficos da figura 6.17 a) e b) e o desvio químico  $\delta_{\text{iso}}$ , na figura 6.18.

A figura 6.17 a) apresenta os valores de  $C_q$  em função da razão de substituição, observamos que em baixa concentração os Li localizam-se em sítios mais simétricos e com o aumento na concentração ocorre a redução da simetria local ao redor do poliedro de coordenação do Li, dessa forma há um aumento no gradiente do campo elétrico. Na figura 6.17b) o comportamento da FWHM também é decrescente com o aumento da concentração de potássio na amostra, a largura da linha de ressonância é proporcional a média quadrática do acoplamento dipolar, assim com a diminuição de Li na amostra, esses íons tendem a se distribuir mais distantes uns dos outros, provocando um decréscimo no acoplamento dipolar homonuclear.



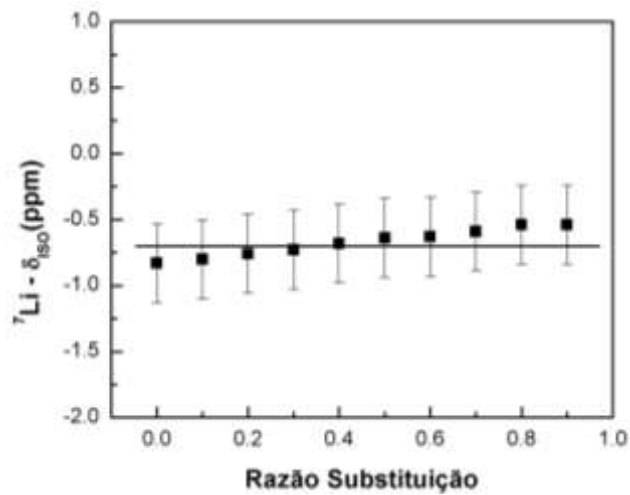
Figura 6.17: a) Cq e b) FWHM em função da razão de substituição



Fonte: Autor

Na distribuição do  $\delta_{\text{iso}}$ , figura 6.18, é possível perceber que seus valores se mantiveram praticamente constantes. Somente mudanças drásticas na ordem local do  ${}^7\text{Li}$ , tornaria possível observar uma variação no desvio químico, isso porque o  $\delta_{\text{iso}}$  para o  ${}^7\text{Li}$  possui uma faixa de desvio muito pequena comparada a outros isótopos<sup>[3]</sup>.

Figura 6.18: Desvio químico para  ${}^7\text{Li}$ .



Fonte: Autor

## 7 CONCLUSÃO

Pela observação dos dados apresentados e analisados na seção anterior, visto que a proposta para este trabalho era estudar o sistema  $K_xLi_{(1-x)}PO_3$  e buscar evidências que auxiliam na explicação do MIE, através da caracterização estrutural e do estudo de algumas propriedades físicas dos materiais, pode-se perceber a presença do MIE da temperatura de transição vítrea e na condutividade iônica.

Através da técnica de RMN podemos analisar o desvio químico em função da razão de substituição e pode verificar que o sistema não exhibe segregação de fase e através do comportamento linear da densidade e do volume molar, a mistura dos íons na rede vítrea é feita de forma aleatória.

O comportamento não linear da condutividade iônica é explicada pela substituição de um cátion de menor raio atômico e maior potencial iônico por outro de maior raio e menor potencial, o que causa o bloqueio da via de condução deste sistema, mais acentuada na proporção de  $x=0,5$ .

Ao misturar aleatoriamente os íons alcalinos (K e Li) os íons tendem a bloquear as vias de condução uns dos outros, uma vez que os ambientes estruturais locais, dos íons são distintamente diferentes, há uma grande incompatibilidade de energia para os saltos de Li nos locais de K e vice-versa. Este fato causa o forte efeito de íons mistos. Isto reduz a possibilidade de, por exemplo, os íons Li realizarem saltos iônicos energeticamente favoráveis, proporcionando em média uma maior energia de ativação e uma condutividade iônica mais baixa. Assim, nossa abordagem mostra que o MIE é uma consequência natural sempre que os íons móveis possuem diferentes tamanhos<sup>[20]</sup>.

Esse bloqueio das vias de condução é explicado pela teoria RIDM, que devido a diferença de tamanhos desses íons a rede vítrea possui sítios locais com dimensões diferentes o que impede um íon de saltar de um local para o outro, assim o MIE depende da estrutura local dos vidros e da mistura aleatória dos íons.

## 8 REFERÊNCIAS

A PRADEL,.; KUWATA, N; RIBES, M. Ion transport and structure in chalcogenide glasses. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 15, n. 16, p.1561-1571, 15 abr. 2003. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/16/306>.

[1]Luiza Justino de. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Calda, 2014. Disponível em: <<https://bdtd.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/632>>. Acesso em: 25 abr. 2018

ALVES, O.L.;GIMENEZ, I.F.;MAZALI, I.O..Vidros.Química Nova Escola, São Paulo, Brasil, v.maio, n.Ed. Esp., p.13-24, 2001 [2] Zanotto, E. D. **Vidros: Arte, Ciência e Tecnologia de 4000a.C à 2000 D.C**. Engenharia de Materiais 1 (1989), 33-36.

**CLEAR VIEW INTO GLASS: RESEARCHERS HAVE ANALYSED THE ATOMIC STRUCTURE OF AMORPHOUS SILICA**. Phys.org, 14 nov. 2012. Disponível em: <<https://phys.org/news/2012-11-view-glass-analysed-atomic-amorphous.html#jCp>>. Acesso em: 01 out. 2018.

DAYAH, M. (1997, October 1). Ptable: The Interactive Periodic Table. Retrieved February 28, 2019, from Ptable: <https://ptable.com>

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.. UMA DEMONSTRAÇÃO SOBRE O ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE LUZ: REPETINDO O EXPERIMENTO DE RAMAN. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 3, p.319-323, 21 nov. 1996. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n3/4953.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2018

FARIA, D.L.A; AFONSO, M.C.; EDWARDS, H.G.M. **Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais**. Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia, São Paulo, 12: 249-267,2002.

FARIA, Eduardo Sarcinelli. **EFEITO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO NAS TEMPERATURAS DE 645°C E 820°C NA CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 AVALIADO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**. 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: <[http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/9799/1/tese\\_9255\\_EDUARDO%20SARCINELLI%20FARIA.pdf](http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/9799/1/tese_9255_EDUARDO%20SARCINELLI%20FARIA.pdf)>. Acesso em: 21 nov. 2018.

FERNANDES, Roger Gomes. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TRANSPARENTES CONTENDO METAIS PESADOS E PARA APLICAÇÃO EM FOTÔNICA**. 2010. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, Departamento de Ciências

Exatas, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2010. Disponível em: <<http://www.unifal-mg.edu.br/fisica/files/file/TCCs/FernandesRG.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2017.

FERREIRA, Fábio Augusto de Souza. **Preparação de vidros boratos dos sistemas  $50B_2O_3 \cdot 15PbO \cdot (35-x)Li_2O \cdot xNa_2O$  e  $50B_2O_3 \cdot 15PbO \cdot (35-x)LiF \cdot xNaF$  e determinação do efeito dos alcalinos mistos.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, University of São Paulo, São Carlos, 2010. doi:10.11606/D.88.2010.tde-21082010-224845. Acesso em: 17 mar. 2017.

GRIEBENOW, Kristin et al. Mixed-modifier effect in alkaline earth metaphosphate glasses. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 481, p.447-456, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.041>.

GUITEL, J.C.; TORDJMAN, I. **Structure cristalline du polyphosphate de lithium,  $LiPO_3$ .** *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982), 1976, 32, 2960-2966.

HALL, Andreas et al. Mixed Mobile Ion Effect and Cooperative Motions in Silver-Sodium Phosphate Glasses. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 101, n. 19, p.195901-195901, 5 nov. 2008. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.101.195901>

INMAN, J.m. et al. Chemical structure and the mixed mobile ion effect in silver-for-sodium ion exchange in silicate glasses. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 194, n. 1-2, p.85-92, jan. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00462-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(95)00462-9).

JOST, K.H.; Schulze, H.J. Zur Phasentransformation des Kaliumpolyphosphates  $(KPO_3)_x$  *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982), 1969, 25, 1110-1118.

KJELDSEN, Jonas et al. Hardness and incipient plasticity in silicate glasses: Origin of the mixed modifier effect. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 104, n. 5, p.051913-051913, 3 fev. 2014. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4864400>.

LICHTENSTEIN, Leonid et al. The Atomic Structure of a Metal-Supported Vitreous Thin Silica Film. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 51, n. 2, p.404-407, 24 nov. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201107097>.

LICHTENSTEIN, Leonid; HEYDE, Markus; FREUND, Hans-joachim. Atomic Arrangement in Two-Dimensional Silica: From Crystalline to Vitreous Structures. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 116, n. 38, p.20426-20432, 17 set. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp3062866>.

SANTOS, Sabrina Nicoleti Carvalho dos. **Estudo das propriedades físicas em materiais vítreos do sistema  $50B_2O_3 - 15CuO - 20Li_2O - 15X$  ( $X = Na_2O, K_2O, RbCl$  e  $Cs_2O$ ).**

2012. 36 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/121045>>, acesso em: 06 jun.2018

SWENSON, Jan; ADAMS, Stefan. Mixed Alkali Effect in Glasses. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 90, n. 15, p.155507-155507, 17 abr. 2003. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.90.155507>.

THEVENIN ANNEQUIN, C. Electrochemical study of the silver-sodium substitution in a borosilicate glass\*1. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 80, n. 3-4, p.175-179, set. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00154-x](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(95)00154-x).

THOMAZINI NETO, Waldemar. **Preparação e caracterização estrutural de vidros fosfatos dopados com érbio**. 2005. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005

TSUCHIDA, Jefferson Esquina. **Estrutura local em vidros fosfatos de álcalis mistos e álcali-alumínio analisada por ressonância magnética nuclear de estado sólido**. 2011. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. doi:10.11606/T.76.2011.tde-28042011-155018. Acesso em: 10 mar. 2017

TSUCHIDA, Jefferson Esquina et al. Ionic conductivity and mixed-ion effect in mixed alkali metaphosphate glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 19, n. 9, p.6594-6600, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

TSUCHIDA, Jefferson Esquina. **Estrutura de vidros fosfatos ternários no sistema Pb-Al metafosfato**. 2007. Dissertação (Mestre em Física ) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

V.M.S. Gil, C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear, fundamentos, métodos e aplicações*. Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).

XIUJIAN, Zhao; SAKKA, Sumio. Mixed-alkali effect in fluoride glasses. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 112, n. 1-3, p.347-351, out. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90551-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(89)90551-6).

Zachariasen, W.. **The Atomic Arrangement in Glass**. J. Am. Chem.Soc, 3841,1932.

ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C.. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 471, p.490-495, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.