

IOLANDA SANTANA KLEIN

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS
METÁLICAS EM VIDROS FOSFATO CONTENDO
TUNGSTÊNIO

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Araraquara

2009

IOLANDA SANTANA KLEIN

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 06 de julho de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Younès Messaddeq (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Peter Hammer
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. José Fabian Schneider
Instituto de Física de São Carlos – USP, São Carlos

Iolanda Santana Klein

Data de nascimento: 21/06/1985

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Brasília-DF

Estado civil: Solteira

Filiação: Stanlei Ivair Klein e Maria Iza Campos Santana

Endereço Residencial: Av. Irmã Antônia de Arruda Camargo, nº331, Jardim Vale das Rosas, Araraquara-SP

e-mail: iolandask@gmail.com

Formação Acadêmica

Mestrado em Química

Curso de pós-graduação em Química.

Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara-SP.

A concluir.

Bacharelado em Química

Curso de bacharelado em Química, Instituto de Química – UNESP – Campus de Araraquara-SP.

Concluído em Dezembro de 2006.

Segundo Grau

Colégio Oswaldo Cruz, Araraquara-SP.

Concluído em dezembro de 2002.

Primeiro Grau

Escola Pueri Domus, Araraquara-SP

Concluído em Dezembro de 1999.

Participação em Reuniões Científicas

- **XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, realizada no período de 31 de Agosto a 4 de Setembro de 2008, em Foz do Iguaçu, Paraná.
- **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, realizada no período de 21 a 25 de Outubro de 2007, em Aracajú, Sergipe.
- **XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, realizada no período de 6 a 7 de Novembro de 2006, em Bauru, São Paulo.
- **XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, realizada no período de 8 a 9 de Novembro de 2005, em Araraquara, São Paulo.

Trabalhos Apresentados em Congresso

- KLEIN, I. S.; SANTAGNELLI, S. H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. **“Structural investigation of novel tungsten glasses containing silver oxide”**. In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu, Paraná.
- KLEIN, I. S.; SANTAGNELLI, S. H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; ECKERT, H. **“Investigation of novel glasses in the system WO_3 - $NaPO_3$ - Ag_2O ”** In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids and VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracajú, Sergipe.
- KLEIN, I. S.; MAURO, A. E.; MORO, A. C. **“Síntese e caracterização espectroscópica de dos complexos $[PdX_2(PhTU)PPh_3]$, $X=Cl, NCO, SCN, N_3$ ”**. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2006, Bauru, São Paulo.
- KLEIN, I. S.; MAURO, A. E.; MORO, A. C. **“Pseudo-haletos complexos de Pd(II) contendo ligantes fósforo e enxofre doadores”**. In: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2005, Araraquara, São Paulo.

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq pela orientação e respeito.

Ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

Ao Prof. Dr. Lauro June Queirós Maia pela amizade e orientação em diversos aspectos do trabalho.

Ao Laboratório de Materiais Fotônicos, em especial: Anne, Mônica, Alexandre, Bianca, Kíria, Hernane, Wanderson, Adriana, Elaine, Tâmara, Danilo (Maripa), Murilo (Bola), Yannick, Sílvia.

Ao Prof. Dr. Himanshu Jain pela oportunidade, orientação e respeito durante meu estágio na Universidade de Lehigh, PA, EUA.

Ao Dr. Andryi Kovalsky, pela orientação na parte de XPS, e pela amizade.

A todos do International Materials Institute, pela amizade e carinho durante minha estada: Yaping Zhang, Donghui Zhao, Nozomu Nakagawa, Lihua Ding, Bill Hefner, Sarah Wing, Prof. Dr. Paulo Pedreira e Vanda Pedreira, Prof. Dr. Luis Malacarne, Mohammed Ammar, Ahmed Issa, Shaojie Wang.

A Stephane e Fernanda pela grande amizade, desde a graduação.

Aos meus pais, Iza e Stanlei, e minhas irmãs, Catarina e Patricia, pelo amor e compreensão, me conduzindo tanto nas horas difíceis quanto alegres.

Ao Felipe Malavolta pela amizade, porque irmão também se escolhe.

Ao meu namorado, Felipe Decev, pelo amor e por sempre acreditar em mim, mesmo nos momentos em que eu mesma não acreditei.

Ao corpo docente e funcionários do IQ, pela formação e contribuição para realização deste trabalho.

A FAPESP, pelo auxílio financeiro.

E a Deus.

“Deus ao mar perigo e abismo deu,
mas nele é que espelhou o céu”

Fernando Pessoa

Não sou nada.

Nunca serei nada.

Não posso querer ser nada.

À parte isso, tenho em mim todos os sonhos do mundo.

Álvaro de Campos

RESUMO

Vidros no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ vem despertando intenso interesse acadêmico e tecnológico devido as suas propriedades ópticas promissoras tais como fotocromismo, termocromismo e eletrocromismo, bem como altos índices de refração não-lineares. Contudo, um estudo de inclusão de nanopartículas metálicas nestes vidros ainda não foi desenvolvido, o que poderia potencializar as suas aplicações já conhecidas. Neste trabalho, foram obtidos vidros no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, em que a concentração de óxido de tungstênio foi mantida fixa a 50% em mol, e variou-se a concentração de prata. A presença das nanopartículas de Ag em vidros submetidos a tratamento térmico foi confirmada por Microscopia Eletrônica de Transmissão, em que foi obtido o tamanho médio das partículas em função da concentração de Ag. No sistema estudado, foi confirmada a presença das unidades estruturais constituintes do sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, utilizando-se diversas técnicas espectroscópicas. A coloração dos vidros depende da concentração de prata incluída no sistema, em que as concentrações mais baixas (5-10% em mol) apresentam coloração vermelha, e em vidros contendo 12,5 a 20% em mols do metal apresentam coloração amarela. A fim de elucidar as diferenças entre estes domínios de concentração e coloração, diversas espectroscopias foram utilizadas, incluído Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios-X (XPS), a qual permitiu concluir que todas as amostras possuem apenas tungstênio no seu estado mais oxidado (W^{+6}), estando apenas “parcialmente” reduzido pela influência da prata nas amostras. Sugere-se que as diferenças entre os vidros então se devam principalmente na influência das ressonâncias de plasmon apresentadas pelas nanopartículas metálicas, sendo estas confirmadas por Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis.

Palavras-chave: Vidros tungstatos, nanopartículas de prata, ressonância de plasmon, XPS.

ABSTRACT

Glasses in binary system $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ are of great interest due to its promising optical properties, such as photochromism, thermochromism and electrochromism, as well as high non-linear refraction index. However, a study concerning metallic nanoparticle inclusion into these glasses has not been reported yet. In this work, glasses in the system $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ were prepared keeping tungsten oxide concentration constant at 50% mol concentration rate and varying silver concentration. Glass samples submitted to adequate thermal treatment shown the presence of Ag nanoparticles confirmed by Transmission Electron Microscopy, which allowed to determine nanoparticle average size versus Ag concentration. In this system, the constituting structural units of the binary system $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ were confirmed by several spectroscopic techniques. The coloration of glasses is directly correlated to silver concentration, showing a red color at lower amount of silver (5-10% mol) and yellowish for silver concentration in the range from 12.5 to 20% mol. To understand this behavior, several spectroscopy techniques were used, including X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), indicating the presence of tungsten only in its most oxidized form (W^{+6}) been only “partially” reduced by the influence of silver. We suggest that the difference between the glasses arise mostly on plasmon resonance of the metallic nanoparticles, confirmed by UV-Vis Electronic Spectroscopy.

Keywords: Tungstate glasses, silver nanoparticles, plasmon resonance, XPS.

Índice de Figuras

Figura 1 – Diagrama Volume-Temperatura de um vidro em relação ao líquido e ao cristal. Adaptado de Varshneya, A. K. <i>Fundamentals of Inorganic Glasses</i> . 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1994. 570 p.....	16
Figura 2 – Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.	18
Figura 3 – Clusters WO_6 presentes nos vidros $NaPO_3-WO_3$ ¹²	19
Figura 4 – Domínio vítreo do sistema binário $NaPO_3-WO_3$	19
Figura 5 – Dependência composicional da T_g no sistema binário $NaPO_3-WO_3$	20
Figura 6 – Mudança de coloração em amostras vítreas no sistema $50NaPO_3-50WO_3$ devido a temperatura de fusão.	23
Figura 7– Esquema da interação de radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. Um dipolo é induzido, que oscila em fase com o campo elétrico da luz incidente.	26
Figura 8 – Espectros de transmissão das 3 principais famílias de vidros: óxidos, halogenetos e calcogentos.....	31
Figura 9 – Modos vibracionais no Infravermelho para uma molécula R_2CH_2 . Adaptado de Silverstein, et al. <i>Spectrometric Identification of Organic Compounds</i> . 7th ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2005	32
Figura 10 – Mecanismos de radiação Stokes, Rayleigh e anti-Stokes.....	34
Figura 11 – Fotoionização e fotoemissão dos níveis eletrônicos internos dos átomos.....	38
Figura 12 – Vidros preparados neste trabalho. Acima: 0Ag, 5Ag, 7,5Ag, 10Ag. Abaixo: 12,5Ag, 15Ag, 20Ag.....	41
Figura 13 – Difractogramas de Raios-X das amostras vítreas no sistema $WO_3-NaPO_3-Ag_2O$	42
Figura 14 - Temperatura de transição vítrea em função da concentração de prata.....	43
Figura 15 – Curvas DTA das amostras vítreas estudadas.....	45
Figura 16 - Temperatura de início da cristalização das amostras estudadas, em função da concentração de Ag.....	46
Figura 17 – Espectros de absorção na região do IV para as amostras sintetizadas.	47
Figura 18 – Espectros Raman dos vidros estudados.....	49
Figura 19 – Espectros de transmissão no UV-vis das amostras vítreas.....	51
Figura 20 – Espectros de alta resolução de RMN ³¹ P para as amostras estudadas.....	52

Figura 21 – Unidades estruturais Q^2_{1W} , Q^3_{2W} e $Q^4_{(OW)4}$. Os oxigênios pertencentes aos WO_6 da estrutura $Q^4_{(OW)4}$ foram ocultos por simplicidade.	53
Figura 22 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 0Ag.	55
Figura 23 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 5Ag.	55
Figura 24 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 7,5Ag.	56
Figura 25 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 10Ag.	56
Figura 26 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 12,5Ag.	57
Figura 27 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 15Ag.	57
Figura 28 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 20Ag.	58
Figura 29 – Fotografia da amostra 5Ag sem tratamento térmico.	60
Figura 30 – Espectros EDX de uma nanopartícula (a esquerda) e da matriz vítrea (a direita), referentes a amostra 12,5Ag.	60
Figura 31 – Fotografia da amostra 5Ag.	61
Figura 32 – Fotografia da amostra 12,5Ag.	61
Figura 33 – Fotografia da amostra 20Ag.	62
Figura 34 – Difração da amostra 20Ag, correspondente a Figura 33.	62
Figura 35 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Ag da amostra 5Ag.	63
Figura 36 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Ag da amostra 12,5Ag.	63
Figura 37 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Ag da amostra 20Ag.	64
Figura 38 – Espectro total da amostra 0Ag.	66
Figura 39 – Níveis de caroço W 4f para a amostra 0Ag.	67
Figura 40 – Nível de caroço O 1s para a amostra 0 Ag.	68
Figura 41 – Níveis de caroço P2p para a amostra 0Ag.	69
Figura 42 – Unidades estruturais propostas para a amostra 0Ag (os oxigênios ligados aos W foram ocultos por simplicidade). A esquerda, $Q^3_{(2W)}$ e a direita $Q^4_{(OW)4}$	70
Figura 43 – Nível de caroço Ag 3d para as amostras contendo prata: 5Ag e 12,5 Ag.	70
Figura 44 – Espectro de nível de caroço W4f da amostra 5Ag.	71
Figura 45 – Espectro de nível de caroço W4f da amostra 12,5Ag.	72
Figura 46 – Níveis de caroço W4f das amostras estudadas.	73
Figura 47 – Espectro de nível de caroço O1s para as amostras contendo prata – 5Ag e 12,5Ag.	74
Figura 48 – Espectro de nível de caroço P2p para a amostra 5Ag.	75
Figura 49 – Espectro de nível de caroço P2p para a amostra 12,5Ag.	75

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Reagentes utilizados e procedência.....	28
Tabela 2 – Composição das amostras vítreas estudadas.....	40
Tabela 3 – Temperaturas características e parâmetro de estabilidade das amostras estudadas.	45
Tabela 4 – Bandas no IV das amostras estudadas, e suas possíveis atribuições'.....	47
Tabela 5 – Posição e atribuição dos componentes presentes nos espectros de ³¹ P MAS-RMN, listados nas figuras 22 a 28.	54
Tabela 6 – Tamanho médio das partículas para cada amostra estudada.....	59
Tabela 7 – Energias, em eV, correspondentes aos níveis de caroço das amostras 0Ag, 5Ag e 12,5Ag.....	65

Sumário

1. Introdução.....	15
1.1. Vidros.....	15
1.2. Vidros Fosfato.....	17
1.3. Vidros Fosfato Contendo Tungstênio.....	18
1.3.1. Formação Vítre.....	18
1.3.2. Propriedades Térmicas.....	20
1.3.3. Propriedades Fotoinduzidas.....	21
1.3.4. Propriedades Ópticas e Coloração dos Vidros.....	22
1.4. Nanopartículas Metálicas.....	24
1.5. Motivação.....	27
2. Objetivos.....	27
3. Parte Experimental.....	28
3.1. Metodologia.....	28
3.1.1. Equipamentos.....	28
4. Resultados e Discussão.....	40
4.1. Difração de Raios-X.....	42
4.2. Análise Térmica (DTA).....	42
Amostra.....	45
4.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	46
4.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	48
4.5. Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis.....	49
4.6. Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P.....	51
4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Raios-X (EDX).....	58
4.8. Espectroscopia de Fotoionização de Raios-X de alta resolução (XPS).....	64
5. Conclusões.....	76
6. Perspectivas Futuras.....	76
Referências.....	77

1. Introdução

1.1. Vidros

Nossas impressões da natureza dos vidros são afetadas pela nossa experiência diária com o material. Para o leigo, vidro é um sólido transparente que quebra facilmente. Porém alguns tipos de vidros, em particular os calcogenetos e vidros metálicos, são opacos na região do visível do espectro eletromagnético. Além disso, vidros com alta resistência mecânica podem ser feitos por várias técnicas, sendo alguns usados como segurança a prova de balas¹.

A “American Society for Testing Materials” (ASTM) define vidros como “produto inorgânico de fusão o qual foi resfriado a uma condição rígida sem cristalizar”. Mesmo essa definição é muito restritiva, pois muitos vidros orgânicos são conhecidos e fusão não é o único jeito de fazer um vidro¹. Uma definição mais ampla seria incluir na definição estrutural uma condição que determine a estabilidade interna do material. Os processos de obtenção dos sólidos não cristalinos acrescentam o mesmo excesso de energia, seja devido ao *quenching*, a ação mecânica ou a outro processo. Sólidos não cristalinos que apresentam o excesso de energia descrito correspondem a um estado da matéria classificado como metaestável ou estado de não equilíbrio. Tendo em vista essa discussão, a seguinte definição de vidro pode ser adotada: Vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea. Essa transição vítrea (T_g) corresponde a uma temperatura característica para os vidros definindo a passagem do estado vítreo para o estado super-resfriado por meio da chamada relaxação estrutural².

A aparência externa dos vidros é essencialmente sólida. A densidade, as propriedades mecânicas e as propriedades térmicas dos vidros são similares as dos cristais correspondentes. Entretanto, ao contrário dos cristais, os vidros não possuem um ponto de fusão bem definido nem clivam em direções preferenciais. Na ausência de forças aplicadas e estresse interno, os vidros são essencialmente isotrópicos, e a isotropia das propriedades físicas fazem com que os vidros lembrem líquidos. De fato, o arranjo atômico dos vidros é caracterizado por ter ordem de curto alcance¹.

Para entender os fundamentos da formação vítrea, está representado um diagrama volume-temperatura de um vidro em relação ao líquido e ao cristal correspondente na Figura 1.

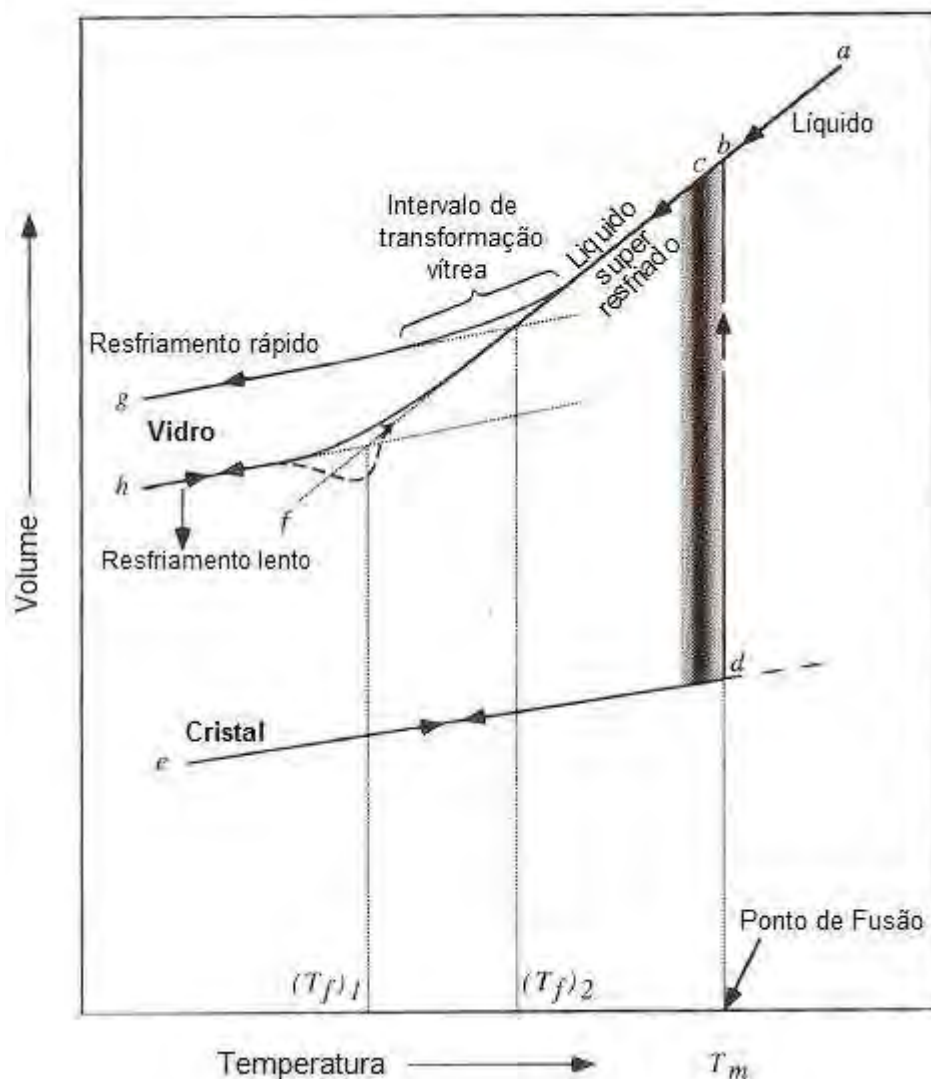


Figura 1 – Diagrama Volume-Temperatura de um vidro em relação ao líquido e ao cristal¹. Adaptado de Varshneya, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1994. 570 p.

Considere um pequeno volume de material na forma líquida a alta temperatura. Este estado é dado pelo ponto “a” no diagrama V-T, Figura 1. Ao resfriar, o volume gradualmente decresce ao longo do caminho “abc”. O ponto “b” corresponde a T_f , o ponto de fusão do cristal correspondente, que pode ser definido como a temperatura na qual o sólido e o líquido tem a mesma pressão de vapor ou a mesma energia livre de Gibbs. Nesta temperatura, uma quantidade infinitamente pequena de cristais está em equilíbrio termodinâmico com o líquido. Entretanto, para um nível perceptível de cristalização, é necessário que alguma quantidade finita do líquido seja resfriado ao ponto “c” abaixo de T_f . A cristalização ocorre somente se existe um número suficientemente grande de núcleos presentes na massa e uma taxa de

crescimento de cristais é suficientemente grande. Uma diminuição de volume geralmente acompanha a cristalização, e ao sofrer resfriamento os cristais formados tem seu volume diminuído ao longo da linha do cristal até o ponto “e”¹.

Se a cristalização não ocorrer abaixo de T_f (geralmente porque a taxa de resfriamento é alta), a massa líquida vai para o estado de líquido super resfriado ao longo da linha “bcf”. Continuando o resfriamento, as moléculas vão se tornando menos móveis, ou seja, a viscosidade do sistema aumenta rapidamente. A temperaturas suficientemente baixas, os grupos moleculares não podem se arranjar rápido o suficiente para alcançar o volume característico daquela temperatura. O material resultante é um vidro¹.

1.2. Vidros Fosfato

Os vidros fosfato tem sido alvo de intenso estudo devido as suas propriedades e aplicações. Estes vidros possuem vantagens sobre vidros silicatos e boratos devido a suas propriedades físicas superiores como alto coeficiente de expansão térmica, baixo ponto de fusão e baixa temperatura de transição vítrea, maior transmissão com relação a luz ultravioleta, bem como possuem dispersões mais baixas. Entretanto, a baixa resistência química, alta higroscopia e volatilidade destes vidros limitaram a substituição de vidros convencionais em um grande número de aplicações tecnológicas^{3,4}.

Os compostos de fosfato baseados no polifosfato de sódio (NaPO_3) são conhecidos por serem excelentes formadores de vidros, e são usados como matrizes devido a sua habilidade de dissolver altas concentrações de outros compostos, tais como metais alcalinos, óxidos de terras raras e de metais de transição como o óxido de tungstênio, sem a redução da habilidade de vitrificação⁵.

É conhecido que os vidros fosfato são formados por redes tetraédricas, formadas por unidades PO_4 . Estas são interligadas por ligações covalentes através de oxigênios em ponte, formando cadeias aniônicas. Os tetraedros são formados por orbitais híbridos sp^3 pelos orbitais mais externos ($3s^2 3p^3$) do fósforo. O quinto elétron é promovido a um orbital 3d onde orbitais moleculares π -ligantes são formados com os elétrons 2p do oxigênio. Cada tetraedro pode compartilhar no máximo três oxigênios com a unidade vizinha; a quarta ligação fósforo-oxigênio é terminal, significativamente mais curta que as outras, consequência do seu caráter π . Os tetraedros são classificados usando a terminologia Q^i , onde i representa o número de oxigênios em ponte por tetraedro. Na Figura 2, pode-se observar os diferentes tipos de tetraedro de fosfatos e sua classificação³.

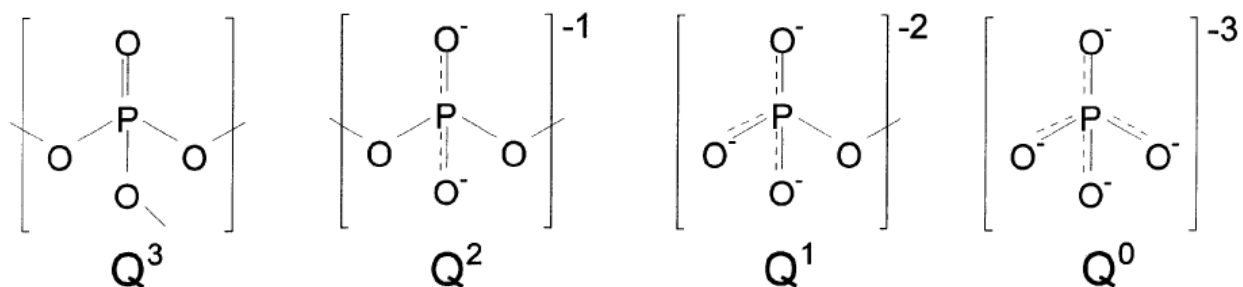


Figura 2 – Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.

As redes nos vidros fosfato podem ser classificadas pela razão oxigênio/fósforo, que determina o número de ligações através de oxigênios em ponte a tetraedros vizinhos³. Os vidros de metafosfato ($O/P = 3$) e o polifosfato ($O/P > 3$) tem estruturas que são baseadas em redes de fosfatos aniônicos (Q^0) interconectados através de oxigênios terminais por ligações iônicas com cátions modificadores. Os tetraedros Q^2 formam as ligações entre cadeias e os tetraedros Q^1 as finalizam. Os vidros de ultrafosfato ($O/P < 3$) possuem redes ramificadas formadas por unidades Q^3 .

1.3. Vidros Fosfato Contendo Tungstênio

1.3.1. Formação Vítreas

Os vidros fosfato contendo óxido de tungstênio (WO_3) são conhecidos por exibirem melhores propriedades mecânicas, resistência química contra umidade atmosférica e estabilidade térmica contra devitrificação. Inclusive, algumas composições não exibem o evento de cristalização⁵. As composições contendo altas concentrações molares em WO_3 ($\geq 40\%$) exibem absorção óptica não-linear, com índice de refração comparável aos vidros calcogenetos⁶. É sugerido que esta propriedade se deva ao fato dos vidros com alta concentração de WO_3 possuírem clusters de octaedros WO_6 em sua estrutura (Figura 3), que são altamente polarizáveis. Estes vidros também exibem aplicações como limitadores ópticos nas regiões do visível e infravermelho próximo⁷, e um novo efeito fotocromico volumétrico sob exposição a laser no visível, o que sugere uma nova aplicação como memórias ópticas^{8,9}.

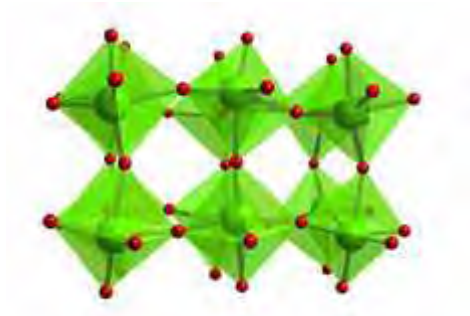


Figura 3 – Clusters WO_6 presentes nos vidros $NaPO_3$ - WO_3 ¹².

A partir das propriedades interessantes que estes vidros apresentam, o conhecimento de formação estrutural tornou-se necessário^{5,10,11,12}. É conhecido que este sistema binário apresenta um domínio vítreo muito amplo, como é exemplificado na Figura 4 em que quase todas as composições formam vidros¹².

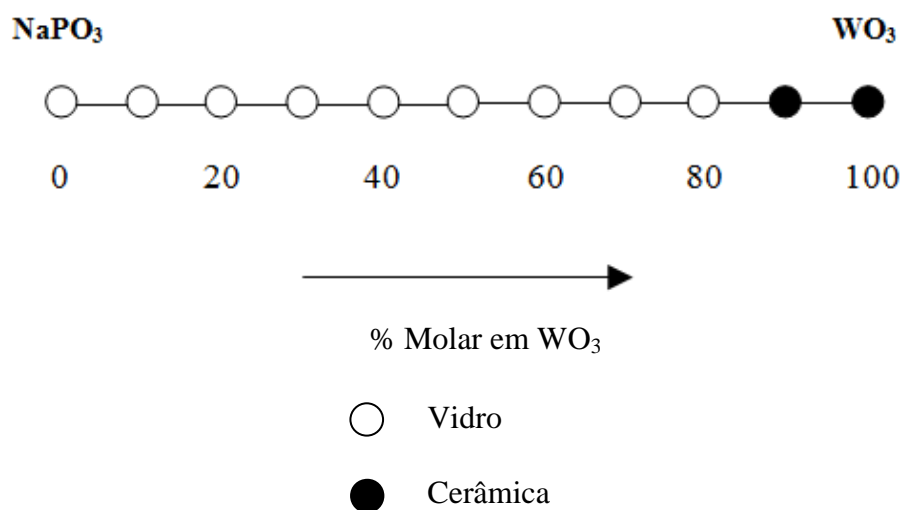


Figura 4 – Domínio vítreo do sistema binário $NaPO_3$ - WO_3 .¹²

A estrutura dos vidros binários $NaPO_3$ - WO_3 é dependente da concentração de WO_3 no sistema. Estudos por espectroscopia Raman e RMN de ^{31}P sugerem que existem dois domínios estruturais distintos: um com baixa concentração de WO_3 (<30% em mol) e outro com alta concentração (50 a 70% WO_3 , 40% sendo intermediário). Os vidros com até 30% em mol de WO_3 exibem estrutura constituída de clusters WO_6 isolados inseridos entre as cadeias de fosfato Q^2 , por ligações P-O-W. Aumentando a concentração do óxido do metal de transição para 50% em mol, sugeriu-se que os clusters WO_6 estão ligados uns aos outros por ligações W-O-W, inseridos entre os tetraedros de fosfato^{11,12}. De fato, estudos através de

difração de raios-X (EXAFS e XANES) confirmaram a geometria de octaedros altamente distorcidos na vizinhança do metal de transição¹³. Conforme citado anteriormente, sugere-se que as propriedades fotocromicas e não-lineares destes vidros estejam relacionadas a alta polarizabilidade destes clusters.

1.3.2. Propriedades Térmicas

Estudos revelam que há mudanças significativas nas propriedades térmicas dos vidros fosfato por incorporação de WO_3 . Autores observaram o aumento significativo e linear no valor da temperatura de transição vítrea com a incorporação sucessiva deste óxido (de 20% a 70% WO_3), como está ilustrado na Figura 5^{10,11}.

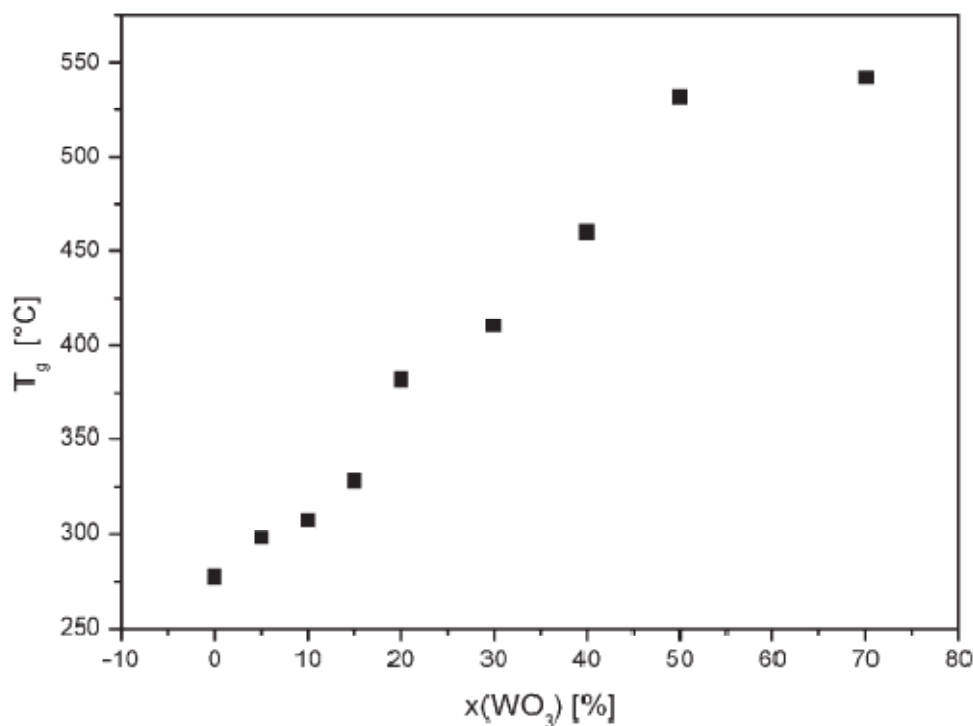


Figura 5 – Dependência composicional da T_g no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ ¹¹.

Estes resultados sugerem que a incorporação de WO_3 na matriz faz com que a rede vítrea se torne mais rígida. Em outras palavras, esta inclusão poderia aumentar a viscosidade dos vidros. Por exemplo, poderia-se dizer que estes vidros tomam algumas características do óxido de tungstênio já que este possui um alto ponto de fusão (1473 °C) indicando um cristal muito rígido. Alguns autores sugerem que este aumento na temperatura de transição vítrea se deve ao fato de que grupos de óxido de tungstênio (WO_4 e / ou WO_6) formam uma única rede com os tetraedros de fosfato, ou seja, estes grupos entram na rede dos fosfatos. Isto significa

que o fortalecimento da rede vítrea é ligada a presença de ligações POW. Ainda, a presença de poliedros com número de coordenação altos como WO_6 também poderiam causar o aumento da T_g pelo aumento da conectividade média da rede¹².

Quanto ao fenômeno de cristalização, foi observado que em vidros com concentração maior ou igual a 20% em WO_3 não se observa cristalização ou fusão no intervalo de 200-1200 °C. Esta propriedade torna estes vidros interessantes para confecção de fibras ópticas¹².

1.3.3. Propriedades Fotoinduzidas

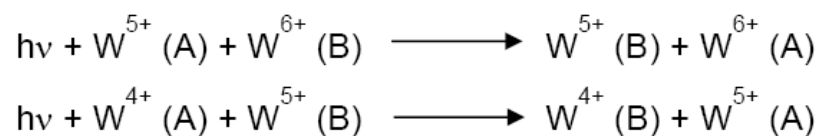
Fenômenos fotossensíveis em materiais são geralmente definidos como mudanças em qualquer propriedade do material sob exposição a luz. A interação material-luz pode resultar em mudanças estruturais induzindo mudanças ópticas. A primeira inclui mudanças termodinâmicas como fotocristalização, fotoamorfização, bem como variação de densidade (fotoexpansão ou fotocontração). As mudanças ópticas são atribuídas a variações do índice de refração (fotorefratividade) e do coeficiente de absorção (fotocromismo, fotoescurecimento ou fotocclareamento), devido a mudanças estruturais. De um ponto de vista geral, um material é chamado de fotocromico quando muda a sua transmissão a luz sob o efeito da luz do Sol ou da exposição a lâmpadas ou laser¹⁴.

Efeitos fotocromicos em materiais baseados em WO_3 são bem conhecidos em filmes finos amorfos e policristalinos e em vidros fosfato de composição $NaPO_3-BaF_2-WO_3-Sb_2O_3-Na_2O$, sob exposição a irradiação laser no visível ($\lambda=488$ nm)¹⁴. Nesta composição vítrea, o óxido de antimônio foi utilizado para oxidar o sistema e remover a coloração escura do vidro, conforme será discutido na seção “1.3.4.2 Agentes Químicos”. Porém, foi provado que o antimônio é necessário para a obtenção do efeito fotocromico desejado⁸. O fotocromismo neste vidro^{8,14} foi observado quando o mesmo foi exposto a um feixe de laser de argônio contínuo a 488 nm. Foi observado que a amostra de coloração amarela exibiu uma coloração escura através de toda a sua espessura, exatamente onde o vidro foi excitado pelo feixe de laser. Usando um programa gráfico, foi demonstrado que é possível “escrever” figuras pré-determinados ou formas geométricas no vidro. Utilizando-se luz UV, foi observado o efeito fotocromico apenas na superfície da amostra. Por fim, utilizando-se um laser de femtosegundos, o efeito fotocromico pode ser induzido apenas no ponto focal do feixe. Finalmente, foi reportado que o efeito pode ser “apagado” submetendo o vidro a um tratamento térmico adequado⁸.

Foi confirmado que o fotocromismo nos vidros é devido a aparição de uma banda larga de absorção no visível e infravermelho próximo em 900 nm. É conhecido que os efeitos fotocromicos em vidros são causados por pequenos cristalitos dissolvidos na rede, porém, para os vidros neste sistema fosfato-tungstênio, não foi detectada nenhuma fase cristalina. Foi atribuído então que o efeito fotocromico seja devido aos clusters WO_6 presentes na rede vítrea deste material⁸. As propriedades fotocromicas tornam este vidro um candidato para substituir as mídias atuais de gravação em CD's e DVD's baseadas em ligas Ag-In-Sb-Te mais caras e tóxicas. A possibilidade de gravar num ponto desejado dentro do volume torna também este material interessante para holografia e armazenamento tridimensional de dados.

1.3.4. Propriedades Ópticas e Coloração dos Vidros

Estudos através de espectroscopia no UV-Visível mostram que os vidros com altas concentrações de WO_3 possuem forte absorção no visível e uma segunda banda de absorção no infravermelho próximo (600 nm e 900 nm respectivamente)^{5,10}. De fato, estes vidros apresentam geralmente coloração azul intensa. A primeira absorção é atribuída na literatura a transições d-d causadas pela presença de espécies reduzidas W^{5+} e W^{4+} . A segunda banda, de menor intensidade, é atribuída ao processo de intervalência em sítios não-equivalentes, que corresponde a transferência de carga da espécie reduzida W^{5+} para a espécie oxidada W^{6+} ⁽¹⁵⁾:



Como efeitos redox são difíceis de controlar, essas bandas de absorção frequentemente limitam ou até mesmo proíbem as aplicações ópticas neste intervalo espectral. Baseado neste fato, estudos foram direcionados para a obtenção de vidros transparentes no visível, contendo altas concentrações de WO_3 ⁵. Diversas rotas para clareamento dos vidros foram investigadas, incluindo tempo de fusão, resfriamento e adição de agentes químicos. Estes estudos serão comentados a seguir.

1.3.4.1. Fusão e Resfriamento

Parâmetros de síntese como temperatura de fusão e taxa de resfriamento foram variados nos vidros fosfato baseados em WO_3 para determinar sua influência nos mecanismos redox que influenciariam sua coloração⁵. Foi observado que a transparência dos vidros no sistema 50NaPO_3 - 50WO_3 é altamente favorecida com o decréscimo da temperatura de fusão, Figura 6⁵.



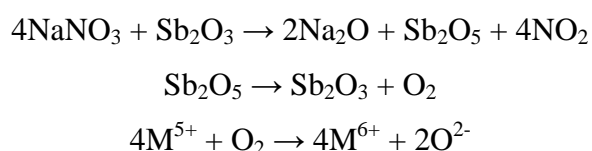
Figura 6 – Mudança de coloração em amostras vítreas no sistema 50NaPO_3 - 50WO_3 devido a temperatura de fusão.

As fortes bandas de absorção em 600 nm e 900 nm observadas para amostras fundidas a 1150 °C diminuem em amostra de mesma composição fundida a 1000 °C e desaparecem completamente na amostra fundida a 850 °C (Figura 6). Esta última amostra é incolor e incolor, enquanto que as primeiras apresentam coloração azul-escuro e azul respectivamente. Para explicar a remoção de coloração nos vidros, foi sugerido que ocorra um equilíbrio termodinâmico na fusão entre espécies W^{5+} e W^{6+} e que a constante de equilíbrio correspondente seja dependente da temperatura. Neste modelo, uma menor temperatura de fusão promove o deslocamento do equilíbrio para a formação de espécies oxidadas W^{6+} , onde uma temperatura mais alta de fusão promove o equilíbrio para a formação de espécies reduzidas W^{5+} e conseqüentemente vidros coloridos. Por esta razão, leis de equilíbrio químico podem ser usadas para sugerir que a oxidação neste caso é um fenômeno exotérmico. Quando a temperatura de fusão é diminuída, o sistema tende a deslocar o equilíbrio para promover uma reação exotérmica e minimizar a perturbação. Como toda redução deve ser associada a uma oxidação, os íons oxidados a temperaturas mais altas neste sistema binário devem ser anions O^{2-} provenientes das ligações W-O, que quando oxidados, O_2 gasoso é formado e induz deficiência de oxigênio na fase líquida. Após a devitrificação, esta deficiência de oxigênio poderia ser entendida como vacâncias na rede vítrea. Entretanto foi observado neste estudo que as diferentes amostras com diferentes colorações não apresentaram mudanças estruturais mensuráveis⁵.

1.3.4.2. Agentes Químicos

Outra rota para obtenção de vidros no sistema NaPO₃-WO₃ transparentes no visível na literatura segue a introdução de agentes químicos⁵. Um modo de promover oxidação no líquido de fusão é utilizar de agentes oxidantes ou sistemas oxidantes que liberem O₂ gasoso durante a fusão. O óxido de cério CeO₂ é um agente oxidante conhecido e foi utilizado para dopar composições altamente concentradas em WO₃, como 50 e 60% em mols deste óxido. Os resultados mostraram que a banda de absorção é removida em ambos os casos e os vidros resultantes são transparentes no visível⁵.

Foi sugerido como mecanismo neste trabalho que os cátions W⁵⁺ perdem um elétron e reduzem Ce⁴⁺ para Ce³⁺. Outro sistema oxidante estudado foi o antimônio/nitrato⁵. Este par químico é conhecido e amplamente empregado em manufatura de vidros para oxidar e homogeneizar fundidos, conforme mostrado na sequência de reações:



Esta propriedade é relacionada com a habilidade deste sistema de liberar O₂ gasoso na fusão. Este sistema provou ser eficiente na oxidação e melhorou a transparência no visível da composição contendo 50% WO₃. Esta amostra também já foi identificada como sendo fotocromica a exposição a laser, e poderia ser usada como memória óptica 3D, conforme já mencionado anteriormente⁵.

1.4. Nanopartículas Metálicas

As dimensões das estruturas em nanomateriais, como o nome sugere, são da ordem de 1-100 nm. É neste intervalo que as propriedades físicas e químicas diferem mais pronunciadamente das observadas nos demais materiais, e em estruturas com tamanhos menores que 50 nm pode ocorrer quantização por tamanho^{16,31}. O crescente interesse em pesquisar a preparação, caracterização e aplicação dos nanomateriais é dinamizada pelo interesse em explorar os benefícios dos efeitos quânticos de tamanho. Ao mesmo tempo, a pesquisa também se direciona para a exploração dos mecanismos fundamentais que tornam as

propriedades ópticas, eletrônicas e químicas destes materiais tão diferentes dos seus análogos na forma sólida maciça “bulk”¹⁶.

Recentemente, o progresso nas nanociências tem aberto novos e diversos campos de aplicação para estes sistemas, incluindo fontes de campo próximo, circuitos fotônicos integrados e marcação biológica. Na área da óptica, as propriedades das nanopartículas de metais nobres (Cu, Ag, Au) são as mais interessantes, devido ao seu espectro de absorção no UV-Vis, que é dominado por uma ressonância muito intensa devida ao movimento coletivo dos elétrons s de valência, chamada ressonância de plasmon de superfície (RPS)¹⁷. Esses metais são escolhidos porque, apesar de outros metais como Pb, In, Hg, Sn e Cd apresentarem a RPS, suas nanopartículas são facilmente oxidadas tornando os experimentos de plasmon muito difíceis de serem executados. Além disso, a frequência de plasmon se localiza na parte UV do espectro e suas nanopartículas não apresentam efeitos fortes de mudança de cor¹⁸. Entre todos os metais, a prata exibe RPS mais eficiente na região do visível, devido a dependência favorável de frequências nas partes reais e imaginárias da função dielétrica. Os fatores que afetam a frequência e a intensidade da RPS incluem tamanho e forma das nanopartículas, a função dielétrica do meio circundante, a presença de espécies adsorvidas na superfície das partículas, as interações de campo próximo entre as partículas e também a densidade eletrônica que pode ser controlada eficientemente por reações redox na superfície destas partículas¹⁹.

A RPS são ondas eletromagnéticas de superfície que podem se propagar na interface entre materiais condutores e um meio dielétrico em grande intervalo de frequências, desde frequências de rádio até a região do visível¹⁸. Os modos de oscilação compreendem um campo eletromagnético acoplado as oscilações dos elétrons de condução. Eles são caracterizados por aumento do campo na interface, enquanto o vetor campo elétrico decai exponencialmente com a distância da superfície (escala nanométrica). Quando as dimensões do condutor são reduzidas, efeitos de superfície e fronteira se tornam muito importantes, e por esta razão, as propriedades ópticas de nanopartículas de metais são dominadas por tais oscilações coletivas de elétrons condutores em ressonância com radiação eletromagnética, Figura 7¹⁸.

Embora os esforços iniciais foram direcionados em identificar e quantificar os efeitos de tamanho (relação entre o tamanho das partículas e propriedades ópticas e eletrônicas), o desenvolvimento das técnicas de síntese, amplamente derivadas da química dos colóides, tem permitido aos pesquisadores controlar vários outros parâmetros que afetam (frequentemente mais pronunciadamente do que o tamanho da partícula) as propriedades dos metais. Tais

parâmetros incluem composição (dopagem, formação de ligas), modificação da superfície (incluindo deposição de cascas de outro metal, semiconductor ou dielétrico), formato da partícula, índice de refração médio, carga superficial e interações interpartícula¹⁸.



Figura 7– Esquema da interação de radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. Um dipolo é induzido, que oscila em fase com o campo elétrico da luz incidente¹⁸.

Por outro lado, efeitos interessantes de coloração são observados em vidros contendo nanopartículas metálicas. As partículas coloidais dispersas em vidros permitem a coloração vermelha, que não é possível de ser obtida só pela presença de cátions metálicos. Outras cores também são possíveis, pela escolha apropriada do material, como amarelo, marrom, laranja e cinza. Este efeito é devido ao espalhamento da luz incidente por suspensões coloidais, fato quantificado teoricamente por Mie^{20,21}.

A formação da suspensão coloidal de partículas metálicas em vidros se dá por precipitação e agregação tanto durante a formação do vidro quanto no seu recozimento. As forças de tensão superficial tendem a influenciar o tamanho esférico das partículas. Em geral serão produzidas partículas de vários tamanhos. As forças de cristalização das partículas maiores pode contrastar com as forças de tensão superficial. Uma partícula muito grande vai resultar no espalhamento da luz – o interesse é o intervalo de tamanho de partículas que está abaixo da resolução tanto do olho humano quanto de um microscópio óptico comum, pois deste modo a transparência do vidro não é afetada. Tais tamanhos estariam no intervalo de 1-50 nm²⁰.

Em vidros, é conhecido que a introdução de nanopartículas metálicas pode potencializar suas propriedades ópticas lineares e não lineares. Sua não-linearidade de terceira ordem relativamente alta e tempo de resposta ultra-rápido tornam estes materiais adequados a aplicações como chaveadores ópticos^{22, 23}. Acredita-se que a RPS seja responsável pela geração da não linearidade²³.

1.5. Motivação

Conforme apresentado acima, os vidros binários $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ possuem propriedades ópticas interessantes e promissoras. Contudo, um estudo de inclusão de nanopartículas de prata nestes vidros ainda não foi desenvolvido, o que pode ser de grande valor para a potencialização de suas aplicações tecnológicas. No contexto do alto interesse tecnológico e acadêmico destes vidros, este trabalho é voltado a exploração de novas composições deste sistema binário, desta vez com a incorporação de nanopartículas metálicas. Nestas condições, vidros com alta concentração de óxido de tungstênio e alta concentração de nanopartículas de prata foram preparados. Diversas técnicas, tais como Análise Térmica, Espectroscopia no UV-vis e no IV, MAS RMN de ^{31}P , foram empregadas para elucidar a formação vítrea neste sistema. A Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada para determinar o tamanho das partículas e Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios-X de alta resolução foi feita no sentido de determinar o estado de oxidação do W e Ag.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho podem ser divididos da seguinte maneira:

1. Preparação dos vidros no sistema $50\text{WO}_3\text{-(50-x)NaPO}_3\text{-xAg}_2\text{O}$, variando-se x de 0 a 20% (porcentagens em mol).
2. Tratamento térmico nas amostras vítreas para nucleação e crescimento das partículas de prata.
3. Determinação das propriedades ópticas e estruturais dos vidros após o tratamento térmico.

3. Parte Experimental

3.1. Metodologia

Os vidros foram preparados pela técnica convencional de fusão-choque térmico. Os precursores foram pesados, triturados em almofariz de ágata e colocados num cadinho de platina antes de serem levados a fusão na temperatura de 1000°C durante 1 h num forno convencional, a atmosfera ambiente. A prata foi incorporada na forma de Ag₂O na mistura inicial. O choque térmico foi realizado em um molde de aço inoxidável pré-aquecido a temperatura próxima da T_g. O tratamento térmico para nucleação e crescimento das partículas metálicas foi realizado em todas as amostras, a temperatura de 500 °C durante 24 h.

Para as medidas ópticas, os vidros foram polidos em Politriz Struers DPU-10 com lixas de granulometria 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 e 4000. Para as medidas de análise térmica, os vidros foram macerados em almofariz de ágata.

Foram utilizados os seguintes reagentes de partida:

Tabela 1 – Reagentes utilizados e procedência.

Componente	Nome	Fornecedor	Pureza
NaPO ₃	Polifosfato de sódio	Merck	99+%
WO ₃	Óxido de tungstênio	Fluka	99,9%
Ag ₂ O	Óxido de prata	Sigma-Aldrich	99,9%

3.1.1. Equipamentos

Os vidros sintetizados e submetidos a tratamento térmico foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de Raios-X, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopias na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Infravermelho (IV), Ressonância Nuclear Magnética de ³¹P (RMN ³¹P), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Fotoionização induzida por Raios-X de alta resolução (XPS).

3.1.1.1. Difração de Raios-X

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda, da magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos (de 0,1 a 1Å). Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe²⁴.

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados que, são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento da onda incidente. Os sólidos não-cristalinos (amorfo) não possuem um arranjo atômico periódico ao longo de distâncias atômicas relativamente grandes, portanto os picos de difração, característicos de materiais cristalinos, estão ausentes nestes materiais²⁴.

As amostras preparadas foram submetidas a análise por Difração de Raios X de pó com a finalidade de verificar seu caráter amorfo. Foi utilizado um Difratorômetro D5000 Siemens com radiação CuK α . As medidas foram realizadas no intervalo 2 θ de 4 a 50°, com radiação gerada a 30mA e 40kV, tempo de integração de 1s e resolução de 0,05°.

3.1.1.2. Análise Térmica (DTA)

A análise térmica diferencial, ou DTA, é uma técnica termoanalítica, em que o material sob estudo e uma referência são submetidos a um programa de temperatura controlada. A diferença de temperatura entre amostra e referência são então plotadas em função da temperatura ou do tempo.²⁵

Através desta técnica pode-se acompanhar os efeitos de calor associados à alteração física ou química da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, congelamento, mudança de estrutura cristalina) ou reações de desidratação, decomposição, óxido-redução, entre outras capazes de causar variação de calor. Esta técnica também permite estudar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais a mais comum é a transição vítrea apresentada por vidros e polímeros. Sob aquecimento, tal transição não envolvem absorção ou liberação de calor, de forma que não há variação de entalpia ($\Delta H=0$). Entretanto a capacidade calorífica do estado vítreo é diferente do estado super-resfriado, o que resulta num deslocamento para baixo na linha de base²⁶.

Neste trabalho, as análises por DTA foram feitas num equipamento TA Instruments usando uma célula DTA 1600 e usando como referência $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os experimentos foram realizados utilizando as amostras pulverizadas em cadinhos abertos de Pt-Au em atmosfera inerte de nitrogênio. As medidas foram realizadas entre 400 e 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.1.1.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação de níveis de energia de átomos ou moléculas. No caso das moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas. Se não for considerada a energia devida aos movimentos translacionais, a energia total de uma molécula excitada será a soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional, sendo esta última considerada apenas no caso de moléculas em fase gasosa²⁷.

A espectroscopia no UV-Vis envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na região do visível, UV próximo e IV próximo. Conforme já mencionado, nessa região de energias as moléculas estão sujeitas às transições eletrônicas.

A janela de transmissão ou transparência de um vidro é definida por duas fronteiras no espectro eletromagnético: a borda de absorção (“bandgap”) para comprimentos de onda mais curtos, corresponde a absorção de luz por transições eletrônicas da banda de valência a banda de condução do material. A borda multifônon, em comprimentos de onda mais longos, é devido as vibrações das ligações químicas e seus harmônicos. Ambos os tipos de absorção são ditas intrínsecas do material, ou seja, dependem diretamente da estrutura e composição (seus elementos químicos constituintes). A Figura 8 mostra representações do espectro de transmissão das três grandes famílias de vidros: os vidros óxidos (como vidros de sílica), os vidros haletos (principalmente feitos de fluoretos) e os vidros calcogenetos²⁸.

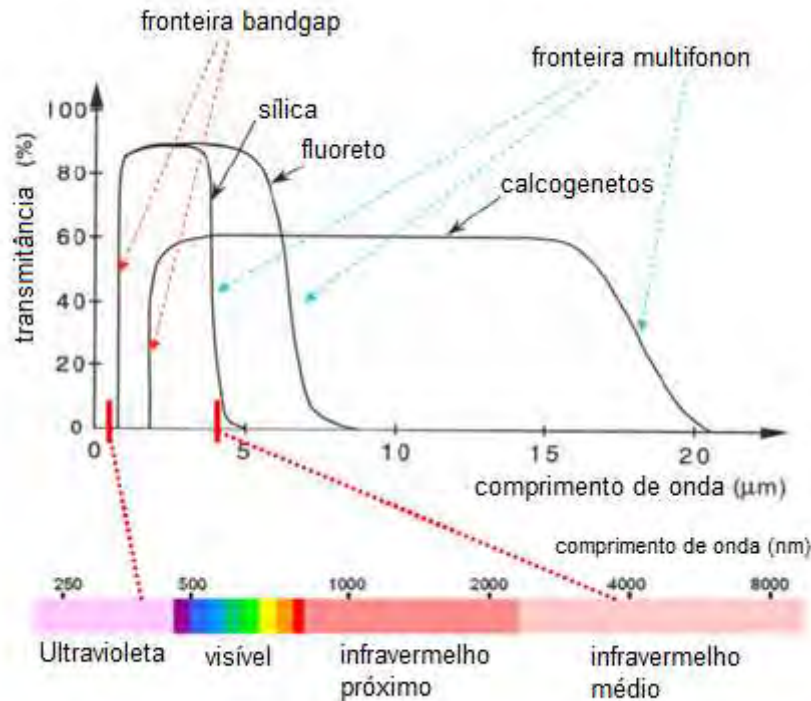


Figura 8 – Espectros de transmissão das 3 principais famílias de vidros: óxidos, halogenetos e calcogenetos²⁹.

O corte para comprimentos de onda curtos ou bandgap óptico está geralmente situado na região do UV-Visível, e é devido a transições de caráter eletrônico na matriz vítrea. A energia do menor comprimento de onda que o vidro pode transmitir representa a diferença de energia (gap) entre a banda de condução e a banda de valência do vidro. Para os comprimentos de onda mais curtos, a energia da radiação é absorvida pelas transições entre estas duas bandas, e o vidro é mais opaco.

Espectros de transmissão na região do UV-Vis foram obtidos diretamente dos vidros polidos. Os experimentos foram realizados no espectrômetro Cary modelo 500, entre 200 e 2000 nm.

3.1.1.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).

A espectroscopia de absorção na região do IV é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do IV do espectro eletromagnético. Ela se baseia no fato de que os diferentes grupos moleculares possuem frequências de vibração específicas, as quais

correspondem as transições entre níveis de energia vibracionais das moléculas. Tais frequências dos modos de vibração da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico²⁹.

Se a molécula é excitada com radiação eletromagnética correspondente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma banda de absorção apareça no espectro IV, a molécula precisa ter momento dipolar que varia durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio. As frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos envolvidos. Dependendo da estrutura da molécula, ela pode vibrar de até seis modos: estiramentos (“stretching”) simétrico (a) e assimétrico (b), tesoura (c), “wag” (d), “twist” (e) e “rocking” (f), Figura 9³⁰.

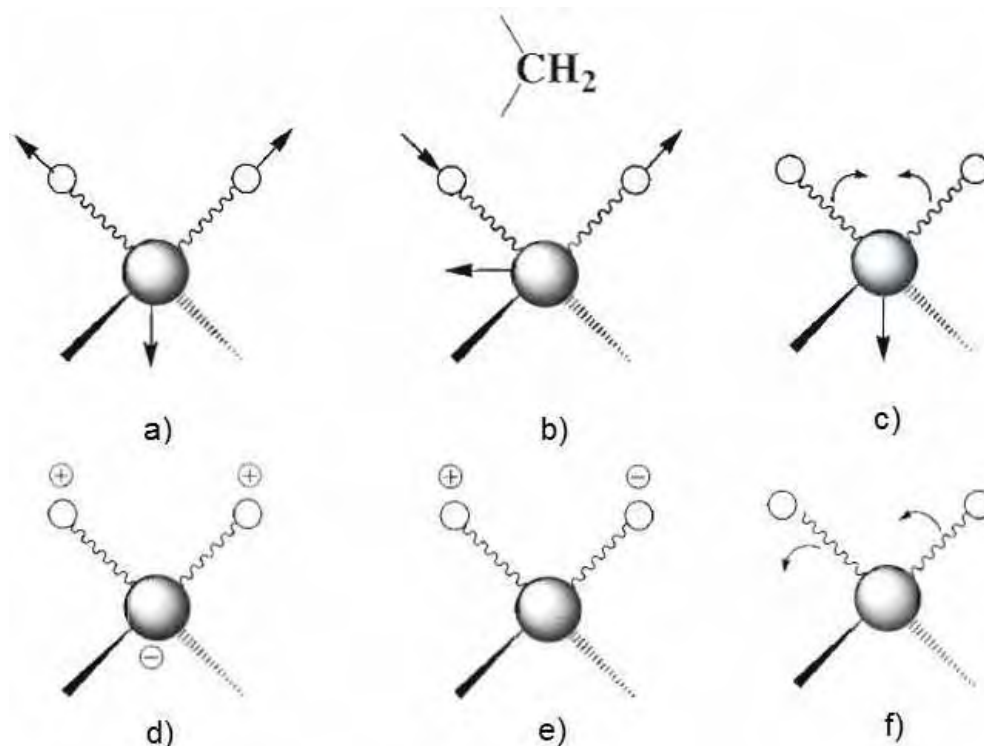


Figura 9 – Modos vibracionais no Infravermelho para uma molécula R_2CH_2 .

Adaptado de Silverstein, et al. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed.

New York: John Wiley & Sons, INC, 2005³⁰.

Os espectros dos vidros pulverizados foram obtidos em pastilhas de KBr, utilizando-se um espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.1.1.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia que se utiliza do processo de espalhamento inelástico de luz para induzir uma mudança nas moléculas que pode ser puramente rotacional ou vibracional, ou vibração-rotação. A energia da luz correspondente é alterada por essa quantidade. A luz incidente empregada é normalmente monocromática na região do visível ou ultra-violeta. O critério para que ocorra uma absorção no Raman é a mudança de polarisabilidade da molécula durante a vibração, e a intensidade está relacionada com o quão polarizável os átomos e suas ligações são²⁸.

Como o mecanismo do espalhamento Raman é fisicamente diferente da absorção no infravermelho, as regras de seleção para ambos os tipos de espectroscopia vibracional são diferentes. Esta diferença justifica o fato destas duas técnicas serem complementares, já que uma frequência de absorção no infravermelho pode ser proibida no Raman e vice-versa. O efeito Raman é devido ao espalhamento Rayleigh de radiação monocromática excitando uma molécula (Figura 10). No espalhamento Raman Stokes, um fóton de energia $h\nu_0$ interage com a molécula em um estado fundamental vibracional E_0 levando a um estado intermediário E_i e é espalhado com uma energia $h(\nu_0-\nu_v)$ onde ν_v é a frequência vibracional correspondente a transição $E_2-E_0=h\nu$. No caso do fóton interagir com a molécula no estado vibracional excitado E_2 , o fóton é liberado do nível intermediário E_i para o nível fundamental E_0 , tendo energia $h(\nu_0+\nu_v)$ maior do que a do fóton incidente dando origem ao espalhamento anti-Stokes. Se o fóton incidente sofrer uma colisão puramente elástica, vai ser espalhado com a mesma frequência original (espalhamento Rayleigh)²⁹.

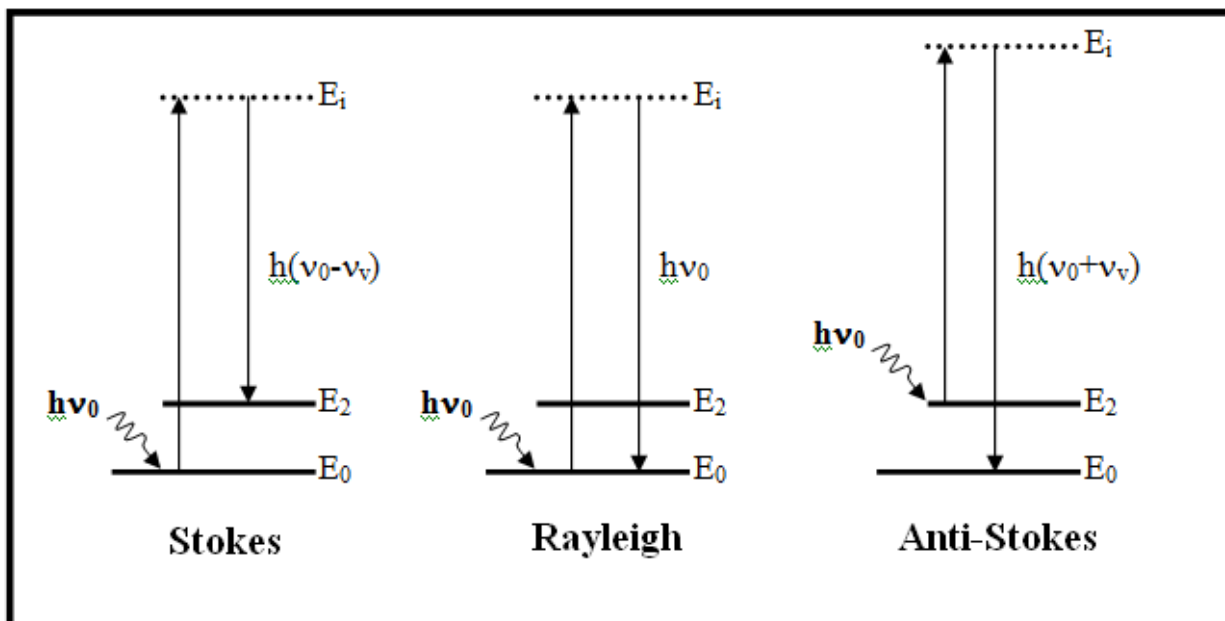


Figura 10 – Mecanismos de radiação Stokes, Rayleigh e anti-Stokes²⁹.

Temperaturas baixas favorecem a emissão Stokes porque o número de moléculas a energia menor é maior. O efeito da temperatura sobre a população dos estados vibracionais excitados (distribuição de Boltzmann) é responsável pelo surgimento da radiação anti-Stokes. A espectroscopia Raman depende da análise dos modos normais de vibração correspondentes às transições vibracionais das entidades estruturais envolvidas no espalhamento. Em um cristal, devido à periodicidade do meio, as vibrações dos átomos são divididos em ondas plano-polarizadas (frequência ω , vetor de onda $k = 2\pi/\lambda$). Cada modo de vibração é então associado a um fonon, quanta vibracional. A regra de seleção das transições implica que seus modos de vibração onde $k = 0$ são observadas no infravermelho e Raman (região de baixa frequência, fonons de comprimento de onda grandes). No entanto, em vidros, a falta de periodicidade torna ativo todos os modos normais de vibração que não podem ser descritos por ondas planas. A regra de seleção $k = 0$ não tem validade, e os espectros dos vidros apresentam bandas largas características de uma ampla distribuição de frequências¹².

Os espectros Raman foram obtidos com o espectrômetro JOBIN YVON HORIBA – HR800 operando com um laser de Nd/YAG em 532 nm.

3.1.1.6. Ressonância Nuclear Magnética (RMN)

A técnica de ressonância nuclear magnética consiste na absorção de ondas de rádio pelos núcleos atômicos, submetidos a um campo magnético. Para que isto ocorra, os núcleos devem ter spin total diferente de zero. As amostras, após a absorção da energia, vão do estado excitado para o estado fundamental emitindo energia na região das radiofrequências. Os valores das frequências emitidas e o tempo requerido a amostra para retornar ao estado inicial dão informações sobre a sua estrutura molecular e sobre a dinâmica global de moléculas similares. A condição para um átomo ser ativo no RMN é ter um momento angular intrínscio (spin) e momento magnético associado diferente de zero¹².

Na ausência de um campo magnético, os spins nucleares não tem uma orientação específica. Na presença de um campo magnético B_0 os spins nucleares se orientam na direção do campo. A fim de tirar os spins da orientação de equilíbrio, estabelecido pela presença do campo magnético, ou seja, alterar a orientação dos núcleos, é necessário gastar uma certa quantidade de energia. Tal energia é aplicada na forma de pulsos eletromagnéticos ligados a um segundo campo magnético perpendicular a B_0 . Como o momento magnético do núcleo está relacionado ao seu ambiente químico é possível identificar a estrutura química ao redor do átomo. Isto ocorre devido a contribuição dos elétrons da molécula ao campo magnético total “sentido” pelo núcleo atômico¹².

No estado sólido, geralmente se lida com amostras em pó; ou seja, amostras que consistem de muitos cristalitos com orientações aleatórias. As interações spin nucleares que afetam um espectro de RMN no estado sólido, blindagem química, acoplamento dipolo-dipolo, e acoplamento quadrupolar, são dependentes da orientação dos cristalitos (são anisotrópicos). Como resultado, o espectro de uma amostra em pó é constituído de linhas largas ou ‘padrões de pó’, já que todas as diferentes orientações moleculares presentes na amostra dão origem a diferentes frequências espectrais. Entretanto, quando há muitos sítios nucleares não-equivalentes em uma amostra, os padrões de pó de cada um podem se sobrepor. Consequentemente o espectro peca por falta de resolução.

Portanto é necessário aplicar técnicas em RMN do estado sólido que permitam alcançar espectros com alta resolução. Para isto, se utiliza a técnica MAS (“Magic-angle spinning”, ou rotação no ângulo mágico), cuja tarefa primária é remover os efeitos da anisotropia do deslocamento químico e assistir na remoção de efeitos de acoplamentos dipolares heteronucleares. Em RMN de soluções, os efeitos da anisotropia, acoplamento dipolar, etc., são raramente observados, porque os movimentos rápidos isotrópicos das

moléculas em solução compensa a dependência da orientação molecular das frequências de transição a zero na escala de tempo do experimento, ou seja, a taxa de mudança de uma orientação molecular é rápida em relação a magnitude da anisotropia ou deslocamento químico, acoplamento dipolo-dipolo, etc., em unidades de frequência. A MAS alcança o mesmo resultado para os sólidos, resultando em espectros de alta resolução.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P foram obtidos com espectrômetro Bruker DSX 400, na frequência de 162 MHz, utilizando como referência H_3PO_4 85%. Foram utilizados pulsos de 90° de 2 μs , com tempo de espera entre pulsos de 100 s e rotação MAS de 10 kHz.

3.1.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Raios-X (EDX)

Microscopia eletrônica se utiliza de um feixe focado de elétrons para formar imagens magnificadas de amostras. Na microscopia eletrônica de transmissão, os elétrons são acelerados a 100 KeV ou mais (até 1 MeV), projetados em uma amostra fina (espessura menor que 200 nm) através de um sistema de lentes condensadoras, e penetram através da amostra tanto desviados quanto não-desviados. As maiores vantagens da MET sobre outras microscopias são maior intervalo de magnificação, de 50 a 10^6 e sua habilidade de prover tanto imagem com resolução atômica quanto informações de difração da amostra.

Os processos de espalhamento que os elétrons sofrem durante sua passagem através da amostra determinam o tipo de informação a ser obtida. O espalhamento elástico não envolve perda de energia e dá origem a padrões de difração. Interações inelásticas entre elétrons primários e orbitais eletrônicos da amostra com heterogeneidades como limites de grão, desarticulações, partículas de segunda fase, defeitos, variações de densidade, etc., causam absorção complexa e efeitos de espalhamento, levando a uma variação espacial na intensidade dos elétrons transmitidos. Na MET pode-se alternar entre a obtenção da imagem da amostra e obtenção do seu padrão de difração mudando os campos das lentes intermediárias.

A alta magnificação ou resolução de todos os MET são resultado de pequenos comprimentos de onda efetivos dos elétrons, λ , que é dado pela relação de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}}$$

Onde m e q são a massa e carga do elétron, h é a constante de Planck e V é a diferença de potencial na qual os elétrons são acelerados. Por exemplo, elétrons de energia de 100 KeV tem comprimento de onda de 0,37 nm e são capazes de transmitir efetivamente através de 0,6 μm de silício. Quanto maior a voltagem de operação de um microscópio eletrônico de transmissão, maior é sua resolução lateral (espacial). A resolução teórica instrumental ponto-a-ponto é proporcional a $\lambda^{3/4}$. Instrumentos MET de alta voltagem tem a vantagem adicional de maior penetração de elétrons, porque elétrons de alta energia interagem menos fortemente com a matéria do que os de baixa energia. Logo é possível trabalhar com amostras mais espessas.

Uma desvantagem da MET é sua resolução limitada por profundidade. A informação de espalhamento de elétrons em uma imagem de MET é originada de uma amostra tridimensional, porém é projetada em um detector bidimensional. Portanto, a informação estrutural através da direção do feixe de elétrons é superposta no plano da imagem. Embora o aspecto mais difícil da técnica de MET seja a preparação da amostra, este aspecto não é tão pronunciado para nanomateriais³¹.

Embora a microscopia eletrônica de transmissão não tenha a capacidade inerente de distinguir espécies atômicas, o espalhamento de elétrons é altamente sensível. A Espectroscopia de Raios-X (EDX) é uma técnica de microanálise usada para detectar os raios-X emitidos pelos elementos da amostra durante sua interação com o feixe de elétrons em microscópio eletrônico. Os raios-X detectados são específicos de cada elemento - quando um elétron incidente (como os de raios-X) colide com um átomo no estado fundamental, um elétron de uma camada interna é ejetado e deixa um buraco ou vacância na camada interna. Um elétron de uma camada externa preenche o buraco diminuindo sua energia potencial, e a diferença de energia é liberada através da emissão de raios-X característicos. Cada átomo na tabela periódica tem uma estrutura eletrônica única com um arranjo de níveis de energia único então as linhas espectrais de raios-X são características do elemento em questão³¹.

As fotografias das amostras pulverizadas e suspensas em etanol foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM200, com as câmeras: Camera Soft Imaging System, modelo KeenView, 1,5 Mpixels e Camera Soft Imaging System, modelo Morada, 11 Mpixels.

Os espectros de EDX foram obtidos simultaneamente as fotografias, e o equipamento utilizado foi o Detetor EDX Princeton Gamma Tech PGT Prism.

A distribuição de tamanho das nanopartículas presentes nas amostras foram obtidas através da análise direta das fotografias obtidas pela MET, utilizando o software "Image-Pro

Plus 4.5". A análise através do software permitiu a contabilização das partículas pertencentes a cada intervalo de tamanho, presentes nas amostras.

3.1.1.8. Espectroscopia de Fotoionização induzida por raios-X de Alta Resolução (XPS).

A espectroscopia de fotoionização induzida por raios X é uma técnica de análise de superfície. Nesta técnica, a amostra sólida é irradiada por uma fonte de raios X monoenergéticos ($AlK\alpha=1486,6$ eV ou $MgK\alpha=1256,3$ eV ou energias específicas escolhidas utilizando Luz Síncrotron). Os raios X causam fotoionização dos níveis eletrônicos internos dos átomos da amostra e a resposta, na forma de fotoemissão, é observada por medida de energia cinética (E_C) dos elétrons emitidos das primeiras monocamadas (<3 nm), Figura 11.

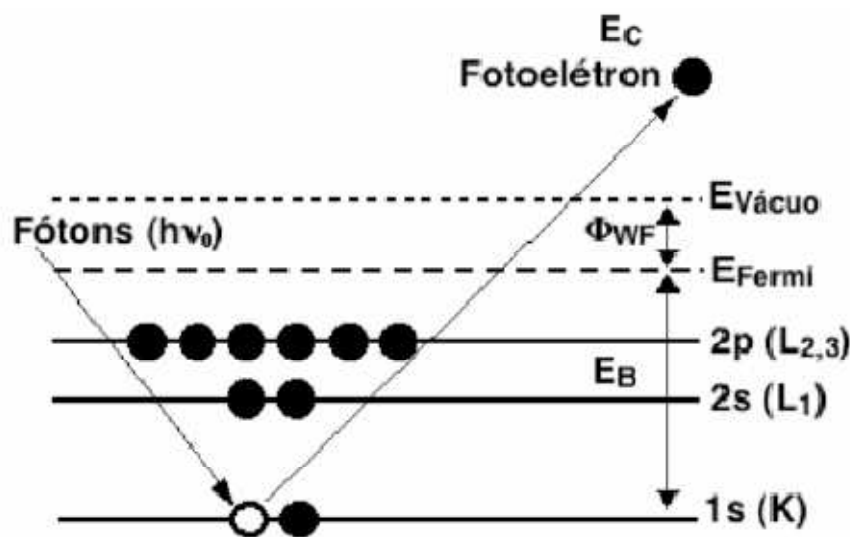


Figura 11 – Fotoionização e fotoemissão dos níveis eletrônicos internos dos átomos².

Além dos elétrons de valência, que participam nas ligações químicas, cada átomo (exceto hidrogênio e lítio) possui elétrons internos em níveis discretos, não envolvidos nas ligações. A chamada “energia de ligação”, E_b , a energia potencial do elétron medida a partir do nível de Fermi ($E_f = 0$), é característica para cada elemento. Informações da E_b dos elétrons em uma amostra permite análise elementar qualitativa. Em um experimento básico de XPS, a superfície da amostra é irradiada por uma fonte de raios X de baixa energia sob

ultra alto vácuo (UHV). A fotoionização que ocorre na região superficial da amostra produz fotoelétrons com energia cinética (E_c) relacionada a energia do raio X e a E_b pela relação de Einstein:

$$E_c = hv - |E_b| - \varphi$$

φ = função trabalho da amostra.

Os fotoelétrons de um determinado orbital $hv > E_b$ escapam da superfície ultrapassando a função trabalho da amostra, e é dito que ocorreu uma *fotoemissão*³².

O espectro de XPS é então a medida da intensidade (número de fotoelétrons emitidos por segundo) em função da E_c (ou E_b) com características (picos elásticos) que permitem determinar:

- Todos os elementos presentes no material a partir do lítio ($Z > 2$). A espessura analisada é limitada pelo livre caminho médio (Λ) de elétrons entre colisões inelásticas, que depende do material e da energia cinética dos elétrons. A probabilidade do escape pode ser calculada por:

$$P = e^{\left(\frac{-d}{\Lambda \sin(\theta)}\right)}$$

θ = ângulo tomado entre a horizontal e a direção do analisador.

- Composição do material com concentração de elementos $> 0,5\%$ (atômico). O limite de detecção de um dado elemento depende da intensidade do pico elástico, que é o produto do número de átomos/cm³ e fator de sensibilidade relativa, descrito pela probabilidade de ionização de um orbital, livre caminho médio e eficiência de detecção.

- Estrutura das ligações químicas a partir do deslocamento químico dos picos. Esse deslocamento de um pico (0-10 eV) ocorre devido aos diferentes ambientes de ligações químicas e depende do tipo de ligação, número e eletronegatividade dos ligantes³³.

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um espectrometro Scienta ESCA-300 com uma fonte de raios X Al K α (1486.6eV). O espectrômetro operou em um modo com largura de nível de Fermi de 0,4eV para Ag⁰. Para eliminar possíveis erros de interpretação devido a oxidação de superfície, todas as medidas foram feitas nas superfícies limpas das amostras, obtidas clivando-se cada amostra dentro da câmara do XPS, sob ultra-alto vácuo (vácuo melhor que 10⁻⁸ mbar). O ângulo entre a superfície e o detector foi de 90°, com uma análise de profundidade de aproximadamente 100Å. Foi utilizado o Carbono (posição 235 eV) como referência para correção do eixo de energia de ligação por carregamento. Para isso, foi medido o nível de caroço C 1s antes e depois da análise de cada amostra, para se verificar se a posição do pico mudava temporalmente devido a um possível carregamento da amostra.

Os dados de XPS consistem de varreduras sob todo o intervalo de energias de ligação (BE) e varreduras selecionadas sobre os picos de fotoemissão dos níveis de caroço de interesse (no caso, W, Ag, P, O). Um incremento de energia de 1,0 eV foi usado para a varredura e 0,05 eV para os níveis de caroço. Os espectros dos níveis de caroço foram obtidos utilizando uma energia de passo constante de 150 eV.

4. Resultados e Discussão

Os vidros sintetizados apresentaram diferentes colorações, em função da concentração de prata. Na Tabela 2, estão apresentados os nomes e as composições dos vidros estudados, bem como as colorações apresentadas.

Tabela 2 – Composição das amostras vítreas estudadas.

Amostra	% em mol de WO ₃	% em mol de NaPO ₃	% em mol em Ag ₂ O	Coloração
0Ag	50	50	0	Azul
5Ag	50	45	5	Vermelho
7,5Ag	50	42,5	7,5	Vermelho
10Ag	50	40	10	Vermelho
12,5Ag	50	37,5	12,5	Amarelo
15Ag	50	35	15	Amarelo
20Ag	50	30	20	Amarelo

Na Figura 12, pode-se observar as amostras sintetizadas. As amostras com concentrações de Ag de 5% a 10% em mol tem cor vermelha e de 12,5% a 20% de Ag a cor é amarela. Uma análise preliminar leva a sugestão que estes dois domínios de concentração de prata, diga-se “baixa” para os vidros contendo até 10% Ag e “alta” para vidros a partir de 12,5% Ag, devem possivelmente ter diferenças entre si, porém não possuem diferenças marcantes entre os vidros do mesmo domínio. Estas diferentes colorações poderiam estar relacionadas a diferentes estados de oxidação dos metais de transição dos componentes (W e Ag) ou ainda relacionados a efeitos de ressonância de plasmon de superfície das

nanopartículas, conforme apresentado no parágrafo 1.2 da Introdução. Através das caracterizações estruturais e ópticas, essas possibilidades serão elucidadas.



Figura 12 – Vidros preparados neste trabalho. Acima: 0Ag, 5Ag, 7,5Ag, 10Ag.
Abaixo: 12,5Ag, 15Ag, 20Ag.

A seguir, serão discutidos os dados obtidos através da caracterização térmica por DTA e Espectroscopias: Espectroscopia Vibracional na Região do IV e Raman, Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis, RMN ^{31}P e XPS.

4.1. Difração de Raios-X

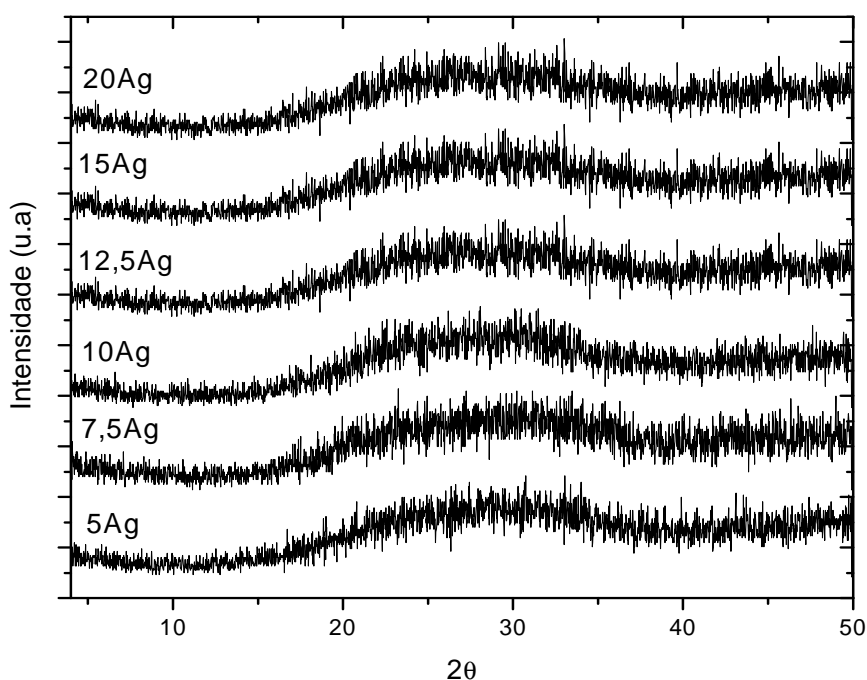


Figura 13 – Difratoogramas de Raios-X das amostras vítreas no sistema $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios-X das amostras vítreas preparadas no sistema $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, com diferentes concentrações de Ag.

Todas as amostras apresentam bandas largas de difração características de materiais não-cristalinos, confirmando a natureza vítrea dos materiais sintetizados.

4.2. Análise Térmica (DTA)

As temperaturas características das amostras estudadas (temperatura de transição vítrea, T_g , e a temperatura de cristalização, T_x) e o parâmetro de estabilidade ($T_x\text{-}T_g$) estão listados na Tabela 3. Estes valores foram obtidos das curvas DTA referentes as amostras (Figura 15).

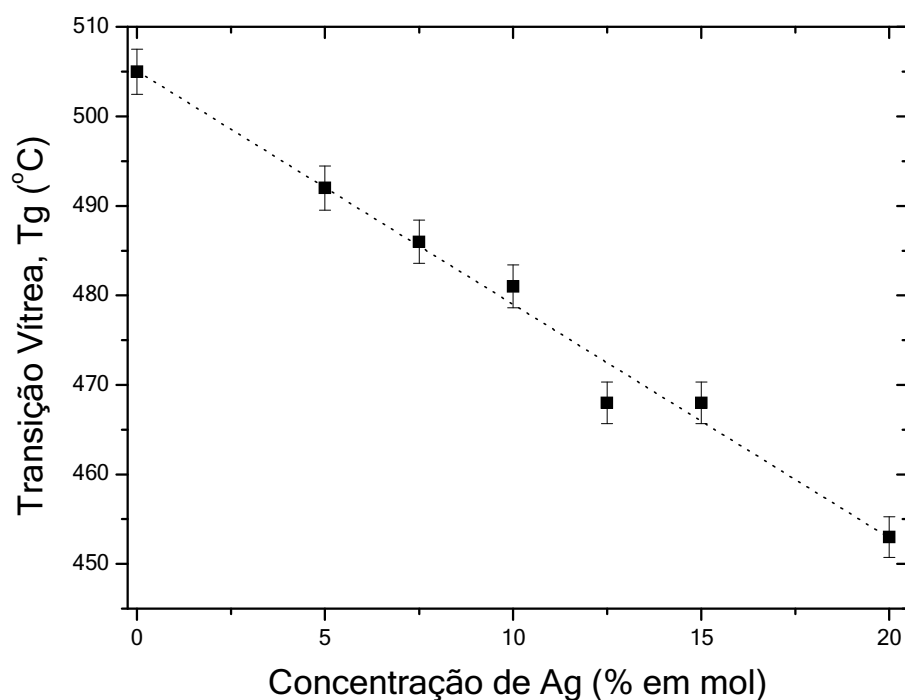


Figura 14 - Temperatura de transição vítrea em função da concentração de prata.

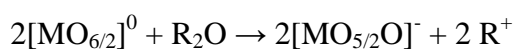
A partir dos valores de Tg obtidos, pode-se observar que esta diminui linearmente em função do aumento da concentração de Ag₂O nos vidros (Figura 14). Para explicar este comportamento, deve-se levar em consideração a estrutura dos vidros do sistema binário WO₃-NaPO₃. Conforme já descrito na Introdução, este sistema é constituído de octaedros WO₆ incorporados na rede de tetraedros PO₄ por ligações P-O-W. Nas amostras mais concentradas em WO₃ (≥40% em mol), os octaedros WO₆ formam clusters, conectados entre si por ligações W-O-W¹¹. Observou-se para o sistema binário que a Tg aumenta com o aumento da concentração do óxido de tungstênio, e este fato foi atribuído ao aumento da conectividade da rede vítrea^{11,12}. No caso do presente trabalho, óxido de prata foi adicionado a este sistema binário substituindo polifosfato de sódio, ou seja, um aumento gradual na concentração de prata significa diretamente redução gradual na concentração de NaPO₃. Isto pode ser traduzido na substituição progressiva de um formador vítreo por um modificador de rede.

O efeito da adição de modificadores de rede nos vidros fosfato é conhecido por causar a depolimerização da estrutura vítrea, e conseqüentemente diminuição na Tg. O modificador

substitui os tetraedros PO₄ interligados entre si por tetraedros que possuam maior concentração de oxigênios terminais, para manter o equilíbrio de cargas. O cátion metálico se posiciona próximo aos oxigênios terminais carregados negativamente, coordenando-se a eles³⁴. No caso dos vidros WO₃-fosfatos, foi sugerido na literatura que a adição de um modificador R₂O (onde R é um cátion metálico) resulta na depolimerização da cadeia, onde a quebra de ligação ocorre preferencialmente segundo a ordem³⁴:



Onde esta é a ordem reversa das energias de ligação. Logo, quando um modificador de rede é adicionado, espera-se que este quebre preferencialmente a ligação W-O-W, onde o cátion se posicionaria próximo a ligação terminal W-O³⁴:



No presente trabalho, sugere-se que o mesmo comportamento ocorra, de depolimerização da cadeia preferencialmente nas unidades W-O-W com posicionamento do cátion Ag⁺ resultante próximo ao oxigênio terminal gerado. A redução na conectividade da cadeia resulta em redução do valor da Tg, onde este efeito é dependente da concentração do modificador Ag₂O. Este dado é consistente com os dados de XPS a serem discutidos no item 3.1.1.8, em que somente as energias de ligação do W, e não do P, são afetadas pela adição de Ag.

O segundo resultado observado da Tabela 3 e da Figura 15 é a presença da temperatura de cristalização em todas as amostras ricas em prata. A amostra 0 Ag não possui temperatura de cristalização no intervalo de temperaturas da medida. O comportamento da Tx, ao contrário da Tg, em função da concentração de Ag nas amostras, não é linear (Figura 16). Observa-se uma diminuição gradual da Tx com o aumento da incorporação de prata nos vidros, atingindo um mínimo quando a concentração molar em Ag é de 12,5%. A partir da amostra 15Ag, os valores de Tx aumentam. Entretanto, uma investigação acerca do parâmetro de estabilidade apresentado na Tabela 3, nos mostra que a amostra mais estável frente ao fenômeno de cristalização é a mais concentrada em Ag (20Ag) e a menos estável sendo a 12,5Ag. Estas observações concordam com as medidas de RMN de ³¹P realizadas (item 4.6), onde observa-se, após deconvolução dos espectros, componentes referentes a fases cristalinas mais pronunciados na amostra 12,5Ag, sendo a amostra 20Ag a que menos apresenta contribuições cristalinas, refletindo as respectivas estabilidades frente a cristalização observadas por análise térmica.

Tabela 3 – Temperaturas características e parâmetro de estabilidade das amostras estudadas.

Amostra	Tg ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)	Tx ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)	Tx-Tg ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)
0 Ag	505	-	-
5Ag	492	600	108
7,5Ag	486	588	102
10Ag	481	573	92
12,5Ag	468	567	99
15Ag	468	578	110
20Ag	453	580	127

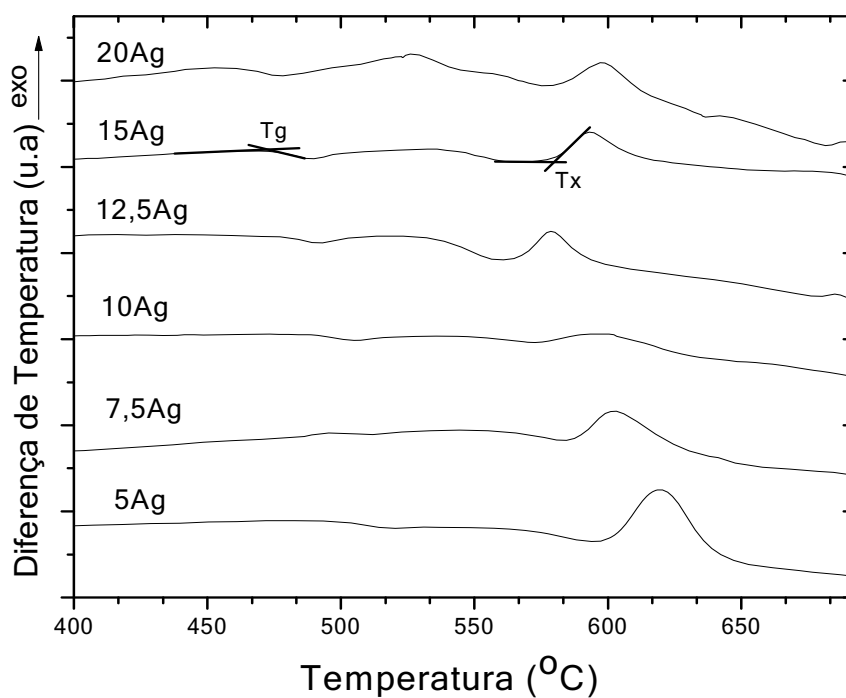


Figura 15 – Curvas DTA das amostras vítreas estudadas.

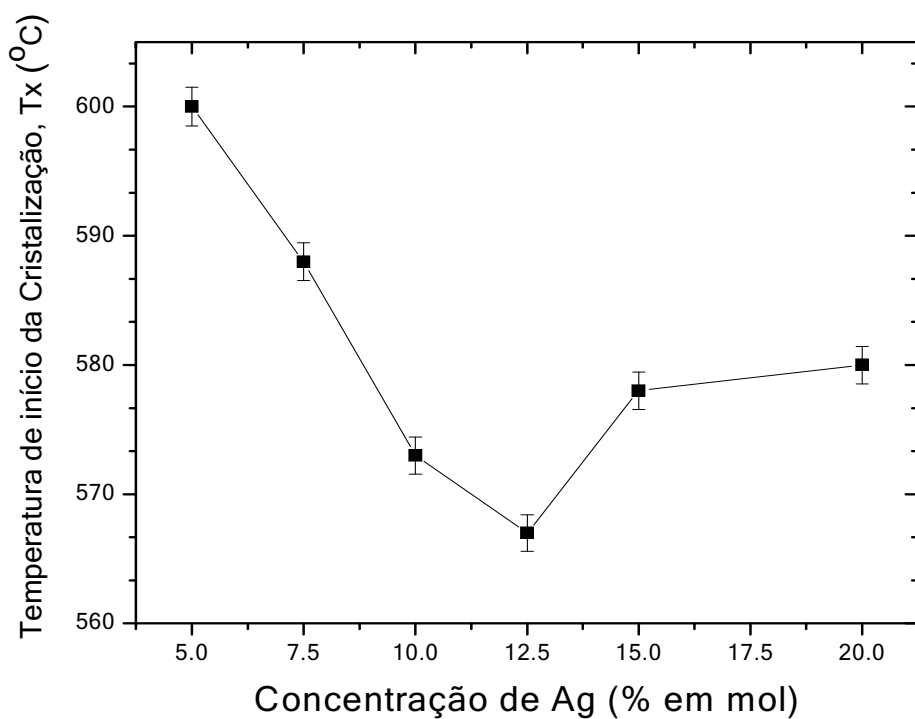


Figura 16 - Temperatura de início da cristalização das amostras estudadas, em função da concentração de Ag.

4.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros no IV obtidos para o sistema $50\text{WO}_3-(50-x)\text{NaPO}_3-x\text{Ag}_2\text{O}$ estão mostrados na Figura 17. Os valores das bandas encontrados a partir dos espectros e as possíveis atribuições estão listados na Tabela 4.

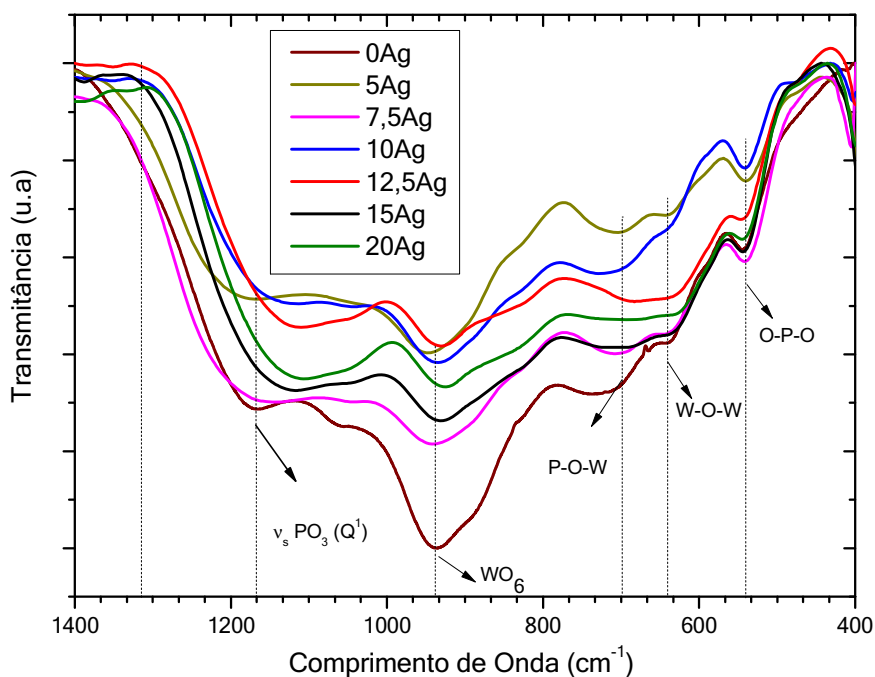


Figura 17 – Espectros de absorção na região do IV para as amostras sintetizadas.

Tabela 4 – Bandas no IV das amostras estudadas, e suas possíveis atribuições^{5,10}.

Posição da banda (cm ⁻¹)	Atribuição
530	O-P-O
640	W-O-W
700	P-O-W
950	WO ₆
1180	Q ¹ (PO ₃)

No espectro apresentado na Figura 17, pode-se observar as bandas características de vidros fosfato contendo tungstênio^{5,10}. Os espectros de transmissão das amostras são similares e apresentam fundamentalmente as mesmas bandas, na região de 1400-400cm⁻¹. A banda central em 950 cm⁻¹ é atribuída aos estiramentos simétricos dos octaedros de WO₆. As bandas observadas em 1180 e 530 cm⁻¹ são atribuídas ao NaPO₃ – a primeira se deve ao estiramento simétrico do tetraedro Q¹(PO₃), e a segunda se deve ao estiramento simétrico das ligações (O-P-O). Em 700 cm⁻¹, observa-se a banda atribuída ao estiramento simétrico das ligações P-O-

W, e em 820 cm^{-1} ao estiramento W-O-W. A presença destas bandas leva a sugerir que a estrutura destes vidros é similar a do sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ – Octaedros WO_6 ligados entre si e conectados por ligações P-O-W aos grupos fosfato^{5,10}.

De acordo com Sambasiva et al. e referencias citadas³⁵, os vidros de fosfato exibem uma banda em 1313 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação dupla P=O. Esta banda característica não é observada nos espectros da Figura 17. A ausência de ligações P=O também é verificada por XPS, que será discutido no ítem 4.7. Este fato é importante para a compreensão da estrutura do sistema vítreo.

Comparando-se os espectros das amostras do domínio de baixa concentração de prata (i.e, 5-10Ag) com as amostras de alta concentração de prata (12,5-20Ag), observa-se que dentre o mesmo domínio de concentração, os espectros são similares. As amostras com alta concentração de Ag tem suas bandas, em geral, deslocadas para números de onda menores, com a exceção da banda atribuída a ligações O-P-O. O não-deslocamento desta banda leva a sugerir que a prata preferencialmente estaria localizada próxima aos octaedros WO_6 e não próxima aos tetraedros PO_3 , diminuindo a ordem de ligação dos octaedros de tungstênio. Esta sugestão concorda com os resultados de XPS, a serem discutidos no ítem 4.8.

4.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Na Figura 18, estão apresentados os espectros Raman das amostras sintetizadas. Para todas as amostras, pode-se observar bandas características do óxido de tungstênio: na região de 950 cm^{-1} , atribuída a vibrações das ligações W-O terminais¹⁰; em 820 cm^{-1} , os espectros exibem a banda atribuída ao estiramento W-O de unidades W-O-W^{10,11,36}.

Estudos anteriores do sistema vítreo $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$ mostraram que o aumento progressivo da concentração de oxido de tungstênio provoca o desaparecimento gradual das bandas características dos grupos fosfato, em 1160 e 680 cm^{-1} . Tais bandas são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétricos dos grupos PO_2 e P-O-P¹¹. No presente trabalho, não se observou a presença destas bandas para os vidros estudados, assim como reportado anteriormente para vidros com a mesma concentração de WO_3 ¹¹.

Nos espectros apresentados na Figura 18, pode-se observar que as bandas nas regiões de 950 e 820 cm^{-1} deslocam-se para valores menores com o aumento da concentração de prata, caracterizando o enfraquecimento das ligações W-O-W e das ligações W-O terminais. Este deslocamento também foi observado nos espectros no IV, Figura 17. Este deslocamento,

de 26 cm^{-1} para menores energias no caso da Figura 18, indica que o caráter de dupla ligação (W-O) terminal, é enfraquecido conforme se aumenta a concentração de Ag no sistema. Este fenômeno pode indicar a coordenação do cátion Ag^+ ao oxigênio terminal ligado ao W, gerado pela introdução do modificador de rede Ag_2O (conforme discutido no item 3.1.1.4). Estes resultados confirmam a atribuição feita para os espectros no IV.

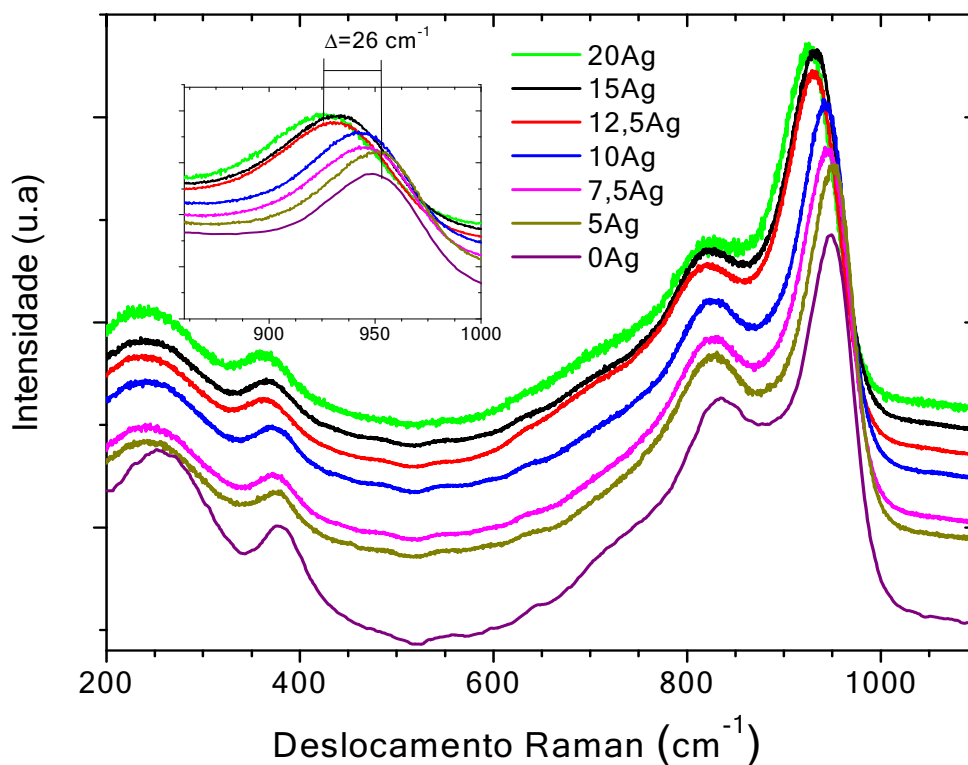


Figura 18 – Espectros Raman dos vidros estudados.

4.5. Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis

A Figura 19 mostra os espectros de transmissão no UV-Vis obtidos para as amostras vítreas submetidas a tratamento térmico. A partir destes espectros observa-se que nas amostras 5, 7,5 e 10Ag apresentam uma banda de absorção aproximadamente na mesma região, 480 nm. As amostras 12,5, 15 e 20Ag apresentam uma banda de absorção mais intensa e mais larga, na região de 580 nm. Estas bandas estão situadas na região típica de absorção dos plasmões de nanopartículas metálicas^{19,20,21}. A amostra 0Ag, sem adição de prata, não possui tal banda.

Existem estudos que relacionam a coloração de vidros contendo oxido de tungstênio com os estados de oxidação deste metal^{5,37}. Segundo estas referências, os espectros de absorção no UV-Vis apresentam duas bandas de absorção, ou seja, dois eventos distintos – o primeiro, na região de 600 nm, associado as transições eletrônicas resultantes do desdobramento dos orbitais d do W. Em campo octaédrico esses orbitais sofrem perturbação do campo ligante e são desdobrados em dois níveis de energia, t_{2g} e e_g . Esta transição é atribuída as transições d-d, onde os elétrons do estado de menor energia t_{2g} são promovidos aos orbitais de maior energia e_g , pela absorção de fóton de comprimento de onda adequado. O segundo evento descrito, uma banda larga na região de 900 nm, é atribuída ao processo de intervalência, que corresponde a transferência de carga das espécies W^{+5} e W^{+6} . Nos espectros apresentados na Figura 19, somente se observa uma absorção larga entre 600 e 900 nm para a amostra 0Ag, de coloração azul e sem adição de prata. Conforme análise de XPS, em nenhuma das amostras temos espécies reduzidas de W (somente espécies W^{+6}), o que descarta a possibilidade da banda em 580 nm ser atribuída a transições d-d do W no caso das amostras contendo prata. Cabe destacar que a espécie mais oxidada do W, W^{+6} não apresenta absorção no UV-Visível, já que este é um sistema d^0 , portanto sem elétrons para efetuar transições d-d^{5,37}.

Estas análises levam a sugestão que a coloração dos vidros do sistema em estudo no presente trabalho seja atribuída então a ressonância de plasmon de superfície das nanopartículas metálicas, e as diferentes posições da banda seriam então atribuídas ao tamanho e a distância entre as nanopartículas^{16,17}. Esta sugestão é confirmada pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Fotoionização induzida por Raios-X (XPS), a serem discutidas nas seções 4.7 e 4.8.

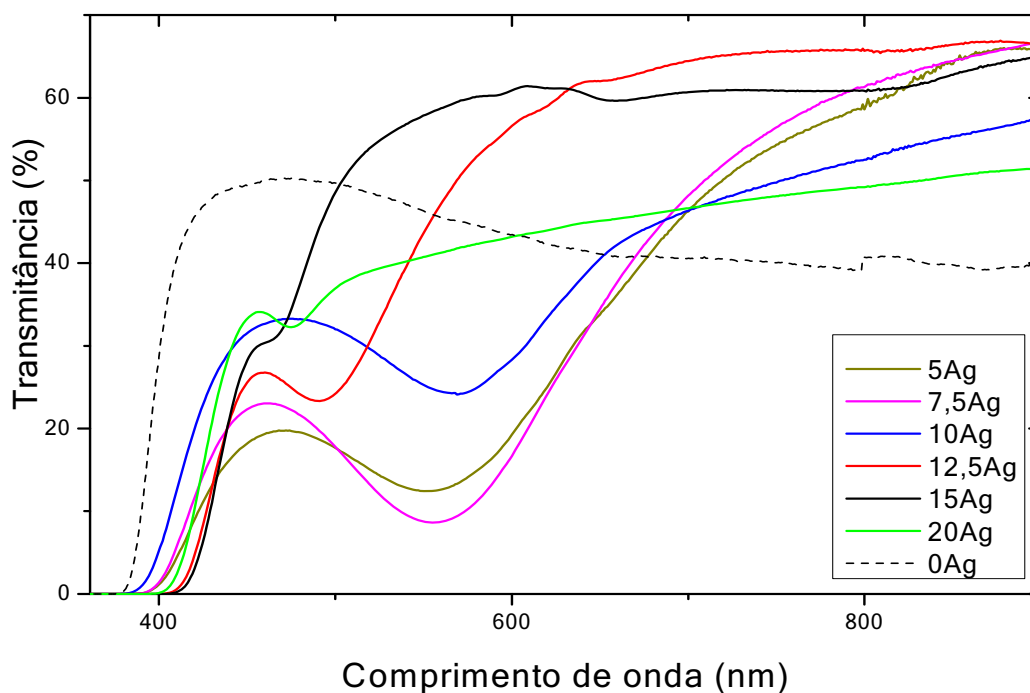


Figura 19 – Espectros de transmissão no UV-vis das amostras vítreas.

4.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P

Medidas de MAS ^{31}P RMN podem elucidar os diferentes sítios de fósforo em um material. De fato, cada sítio do elemento estudado apresentará um desvio químico isotrópico em ppm característica do sítio em questão¹². Além disso, a comparação da intensidade relativa de cada banda dá informações sobre a proporção de cada espécie. Na Figura 20, os espectros RMN das amostras estudadas após submissão a tratamento térmico e do polifosfato de sódio vítreo (NaPO_3) estão sobrepostas para melhor visualizar a natureza mutável dos tetraedros PO_4 em função da composição.

O espectro do polifosfato de sódio apresenta uma banda centrada a -20 ppm, característica de tetraedros Q^2 ^(38,39,40,41). A banda de baixa intensidade observada na região de -5 ppm se deve a presença de tetraedros Q^1 terminais^{42,43,44}. A evolução dos espectros de RMN das amostras estudadas evidencia uma mudança significativa na natureza dos tetraedros de fosfato, incluindo afinamento de linhas. Sugerimos que este afinamento presente nos espectros das amostras ricas em prata pode ser originada por dois fatores: ou um fenômeno de

cristalização, em que o fósforo estaria presente na fase cristalina; ou pela presença de uma espécie altamente simétrica, em que o ambiente local seria uniforme. como nos compostos de Keggin¹¹. O aparecimento deste tipo de espécie foi sugerido na literatura para vidros no sistema binário $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$ ¹¹, e será discutido abaixo.

Pela forma assimétrica dos espectros e pelo aparecimento do afinamento de linhas, pode-se observar que as bandas dos espectros das amostras de 5 a 20Ag são constituídas de várias bandas elementares. Em uma tentativa de elucidar os possíveis diferentes sítios de fósforo presentes nas amostras, foi realizada a deconvolução dos espectros utilizando o software “Dmfit”⁴⁵. As Figuras 22 a 27 mostram os espectros deconvoluídos das amostras de 0Ag a 20Ag e a Tabela 5 lista os seus componentes e tentativas atribuições.

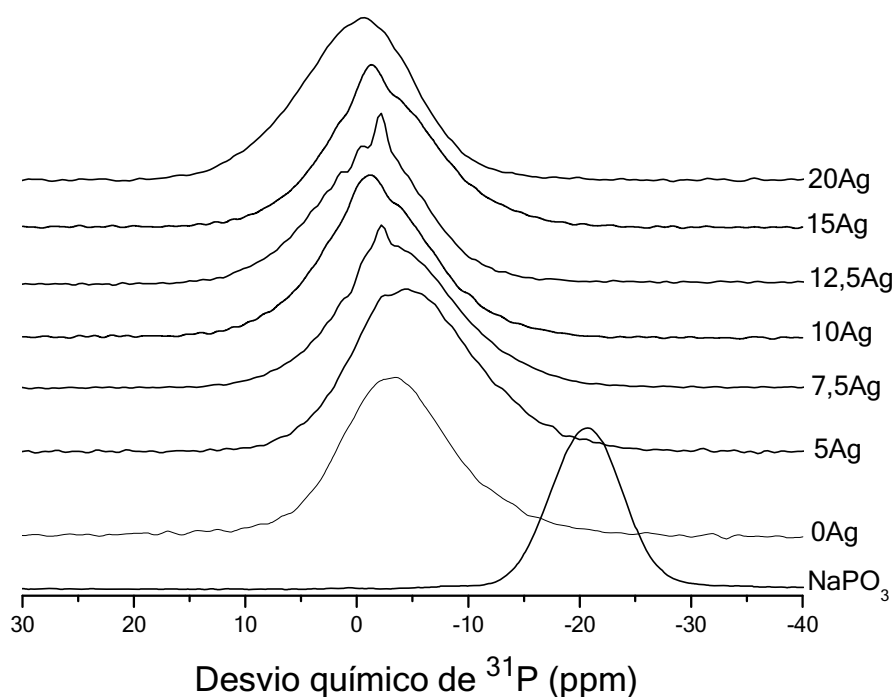


Figura 20 – Espectros de alta resolução de RMN ³¹P para as amostras estudadas.

O método da deconvolução mostra em grande detalhe a natureza dos sítios do átomo de fósforo nos vidros estudados. A incorporação de Ag nas amostras conduziu ao desaparecimento da banda característica dos tetraedros Q^2 presente a -20 ppm na amostra de NaPO_3 vítreo, e o aparecimento de bandas entre +1,8 e -19 ppm, atribuídas a tetraedros Q^0 e Q^1 conforme listados na Tabela 5^{46,47}. Estudos acerca dos vidros no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ mostram que para concentrações em WO_3 maiores que 30% de fato os tetraedros Q^2

desaparecem, indicado pelo desaparecimento da banda a -20 ppm, conforme encontrado no presente trabalho¹¹. Foi sugerido que os octaedros de WO_6 se incorporem entre os fosfatos, gerando estruturas Q^1 e Q^0 , que seriam Q^2_{1W} , Q^3_{2W} e até mesmo $Q^4_{(OW)4}$, o que depende da concentração de WO_3 ¹¹. Estas estruturas estão exemplificadas na Figura 21. Para concentrações molares de WO_3 maiores que 40%, foi sugerido que a estrutura majoritária presente seria a $Q^4_{(OW)4}$, exibindo um sinal próximo de -5 ppm. Os sinais próximos a -12 ppm foram atribuídos a unidades Q^3_{2W} e sinais próximos a -7 ppm seriam devidos a Q^2_{2W} , sendo que esta espécie estaria presente em vidros com concentrações de WO_3 menores (até 30% em mol)¹¹.

No presente trabalho outro efeito que pode contribuir para a exclusividade de espécies Q^0 e Q^1 pois ao incorporar Ag nos vidros, retiramos o componente $NaPO_3$ sucessivamente, diminuindo ainda mais a conectividade das cadeias de fosfato. Estes fatos são consistentes com os dados de espectroscopia vibracional e análise térmica – respectivamente, a falta de bandas características dos grupos fosfato Q^2 e diminuição progressiva da T_g .

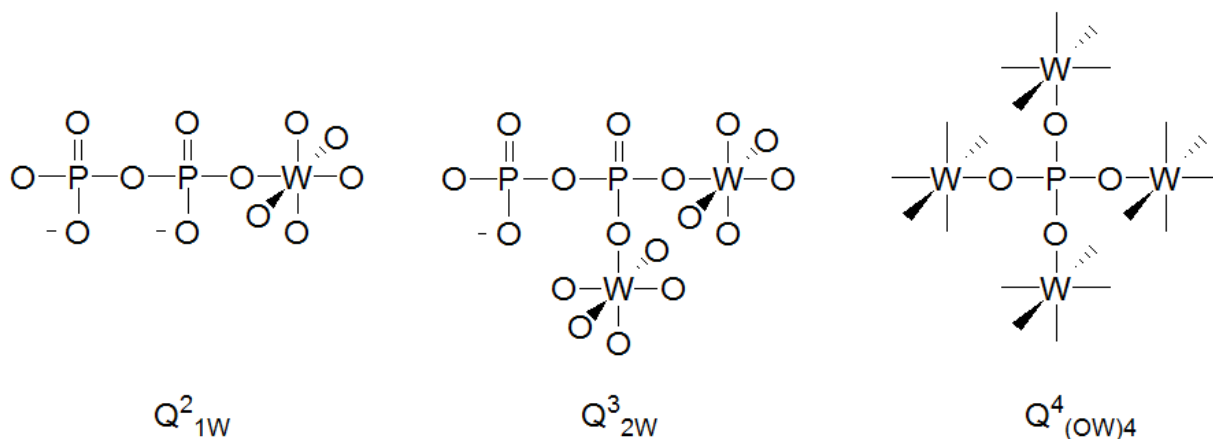


Figura 21 – Unidades estruturais Q^2_{1W} , Q^3_{2W} e $Q^4_{(OW)4}$. Os oxigênios pertencentes aos WO_6 da estrutura $Q^4_{(OW)4}$ foram ocultos por simplicidade.

Analisando a Figura 20, podemos observar o fenômeno do afinamento de linhas nos espectros de RMN, mencionado anteriormente, atribuído ao fenômeno de cristalização ocorrendo nos vidros. Observando os componentes presentes nos espectros das Figuras 22 a 28, podemos observar que a amostra que possui maior concentração de componentes “cristalinos” é a 7,5Ag e a amostra que possui menor concentração é a amostra 20Ag, seguida da 15Ag. Cabe lembrar que a intensidade dos picos em RMN é proporcional a concentração de cada componente, portanto com a deconvolução, é possível obter as concentrações relativas dos componentes de cada amostra, que confirmam estas suposições.

As observações de maiores quantidades de componentes “cristalinos” na amostra 7,5Ag e menor quantidade na amostra 20Ag é consistente com os dados de análise térmica apresentados. A amostra 7,5Ag apresenta menor fator de estabilidade e portanto maior concentração de componentes atribuídos a fases cristalinas. Em contraste com a amostra 20Ag, que possui o maior fator de estabilidade, que pode ser traduzido a maior “dificuldade” de sofrer cristalização e no RMN conseqüentemente a menor quantidade de componentes cristalinos.

Tabela 5 – Posição e atribuição dos componentes presentes nos espectros de ^{31}P MAS-RMN, listados nas figuras 22 a 28.

Amostra	Desvio químico de ^{31}P (ppm)					
	NaPO ₃	-20,6	-	-	-	-
0Ag	-	-13,0	-	-3,2	-	-
5Ag	-	-13,0	-	-4,8	-2,2	-
7,5Ag	-	-19,0	-	-4,5	-2,3	-
10Ag	-	-14,7	-1,2	-2,2	-	-
12,5Ag	-	-	-0,4	-1,5	-2,7	1,8
15Ag	-	-12,4	-	-2,5	-1,3	-
20Ag	-	-	-	-0,5	-	-
Atribuição	Q ²	Q ³ _(2W)	*	Q ⁴ _{(OW)4}	*	*

* = componentes responsáveis pelo afinamento de linhas.

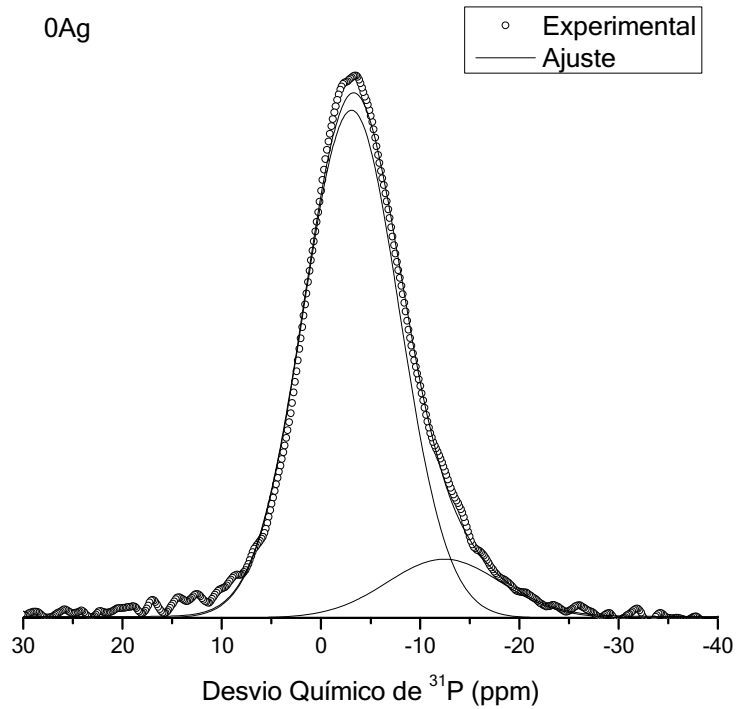


Figura 22 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 0Ag.

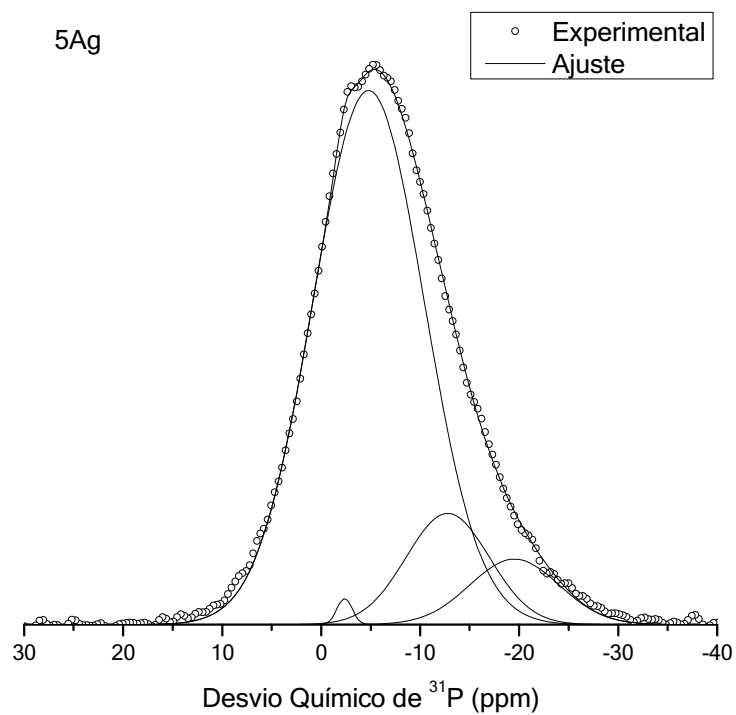


Figura 23 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 5Ag.

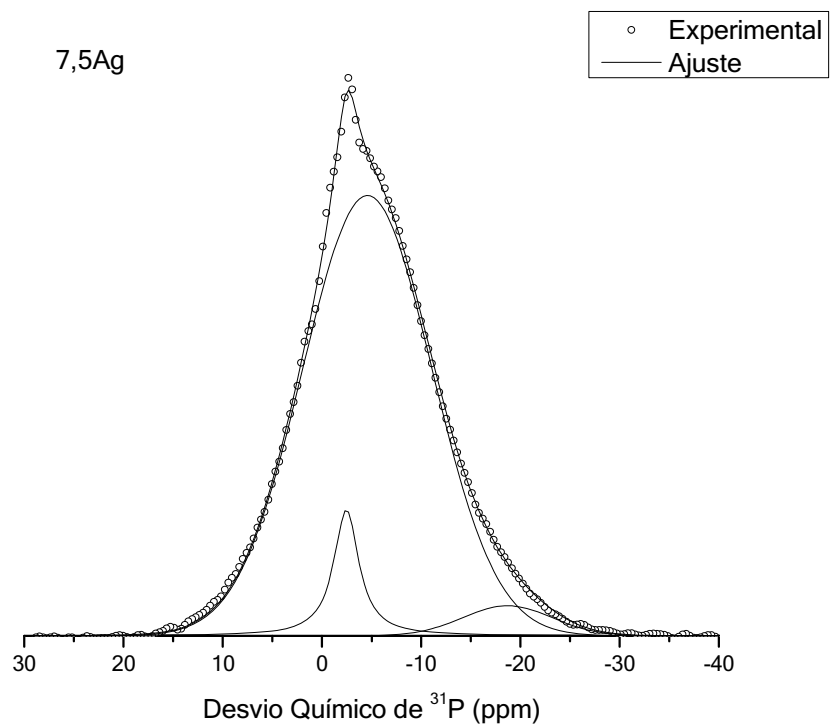


Figura 24 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 7,5Ag.

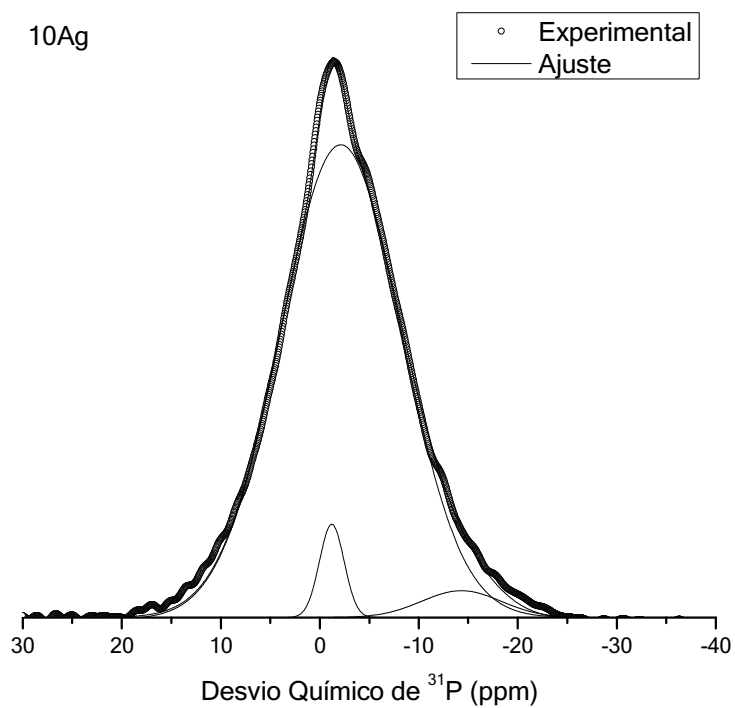


Figura 25 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 10Ag.

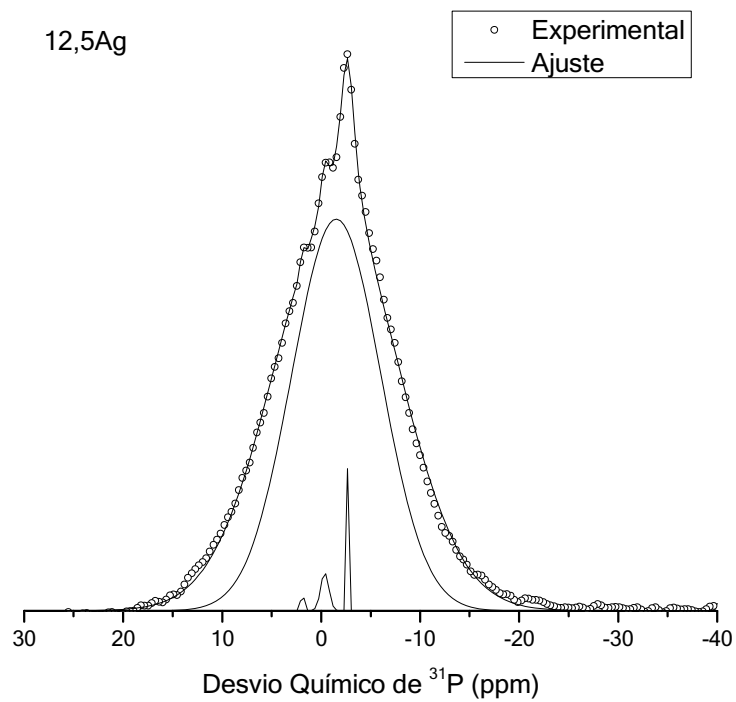


Figura 26 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 12,5Ag.

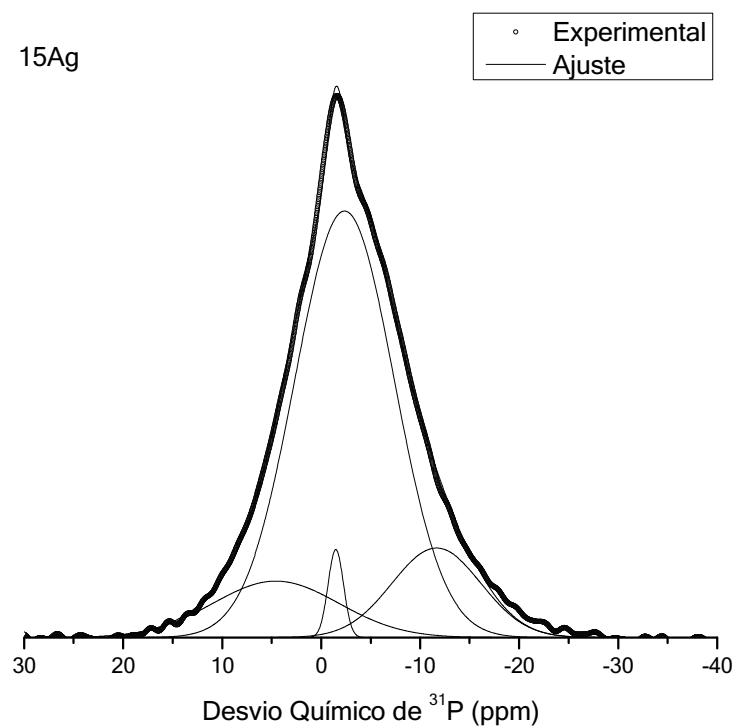


Figura 27 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 15Ag.

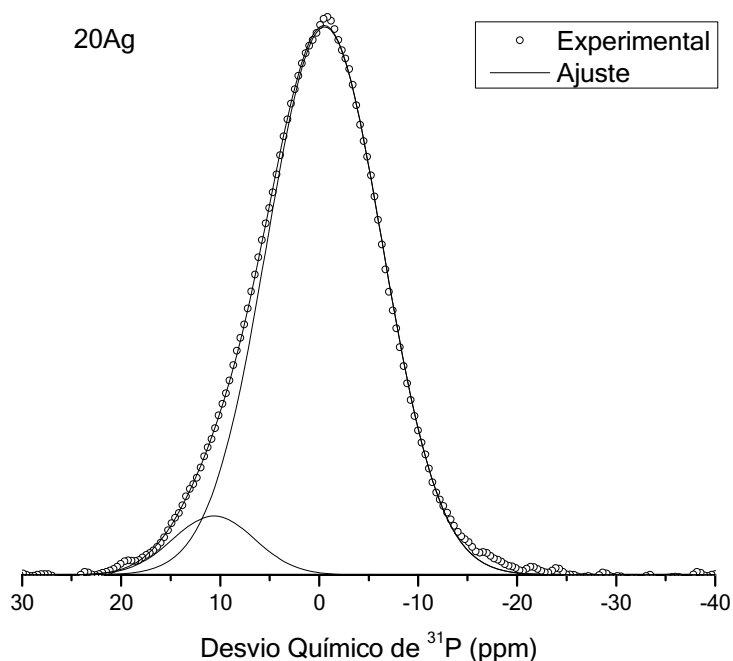


Figura 28 – Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{31}P da amostra 20Ag.

4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Raios-X (EDX)

Nas figuras 31, 32 e 33 pode-se observar as fotografias das amostras tratadas termicamente 5Ag, 12,5Ag e 20Ag, respectivamente. Na Figura 29, observa-se a fotografia da amostra 5Ag sem tratamento térmico, para efeito comparativo. Estas amostras foram selecionadas por serem representativas de diferentes concentrações de Ag: baixa, intermediária e alta. Simultaneamente a obtenção das fotografias, foram obtidos os espectros de difração de raios-X (EDX) das diferentes regiões das partículas: bulk do vidro, e nanopartículas (Figura 30).

Podemos observar que, sem a realização do tratamento térmico, Figura 29, não ocorre a formação das nanopartículas de prata. No respectivo espectro de EDX, Figura 30, podemos observar os picos pertencentes ao tungstênio e ao fósforo. O pico de Cu observado na figura refere-se à grade do porta amostra. Nas amostras tratadas termicamente, Figuras 31, 32 e 33,

observa-se a formação de nanopartículas, homogeneamente distribuídas sobre toda a superfície das amostras.

Os espectros EDX das nanopartículas revelam da presença da Ag, como pode ser observado na Figura 30.

As amostras apresentam uma distribuição de tamanhos relativamente próximos. Estas distribuições de tamanhos, estimadas nas Figuras 34, 35 e 36 para as amostras 5Ag, 12,5Ag e 20Ag respectivamente, foram obtidas a partir das fotografias das amostras. Estas distribuições seguem uma lei log normal, conforme representada na curva das figuras citadas. Os diâmetros médios das partículas encontrados pelo ajuste encontram-se listados na Tabela 6. A análise por dispersão de raios X (EDX) revelou que estas nanopartículas são compostas por prata.

Tabela 6 – Tamanho médio das partículas para cada amostra estudada.

Amostra	Tamanho médio das partículas (nm)
5Ag	$9,7 \pm 1$
12,5Ag	$5,4 \pm 1$
20Ag	$9,1 \pm 3$

Na Figura 34, está mostrada a figura correspondente a Difração de elétrons de Área Seleccionada (SAD) da amostra 20Ag, onde pode-se observar os halos de difração da matriz amorfa, e pontos correspondente aos cristalitos de Ag, confirmando a presença dos nanocristais.

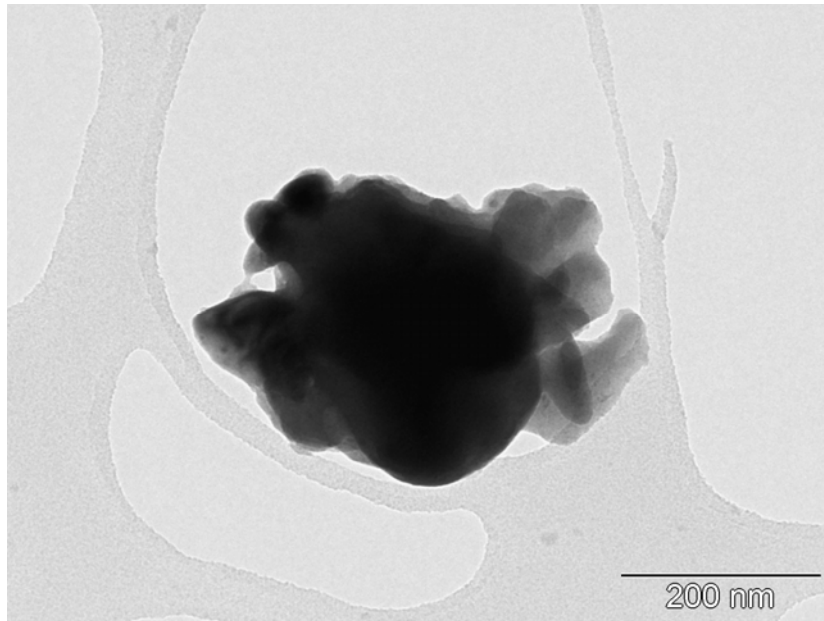


Figura 29 – Fotografia da amostra 5Ag sem tratamento térmico.

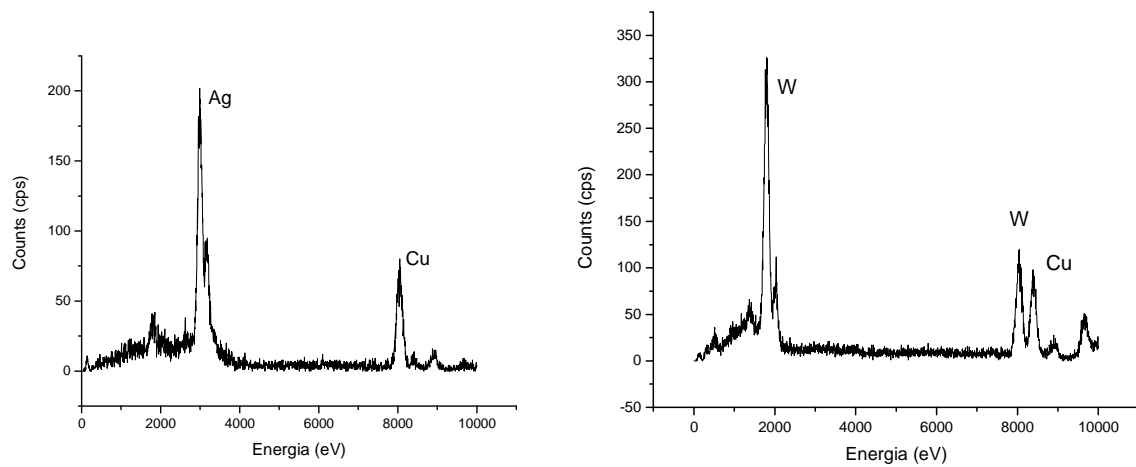


Figura 30 – Espectros EDX de uma nanopartícula (a esquerda) e da matriz vítrea (a direita), referentes a amostra 12,5Ag.

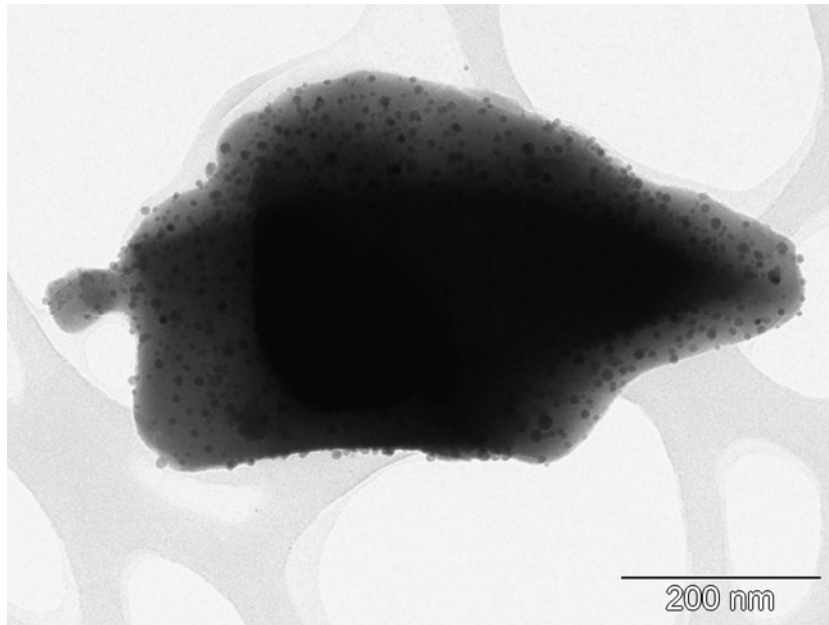


Figura 31 – Fotografia da amostra 5Ag.

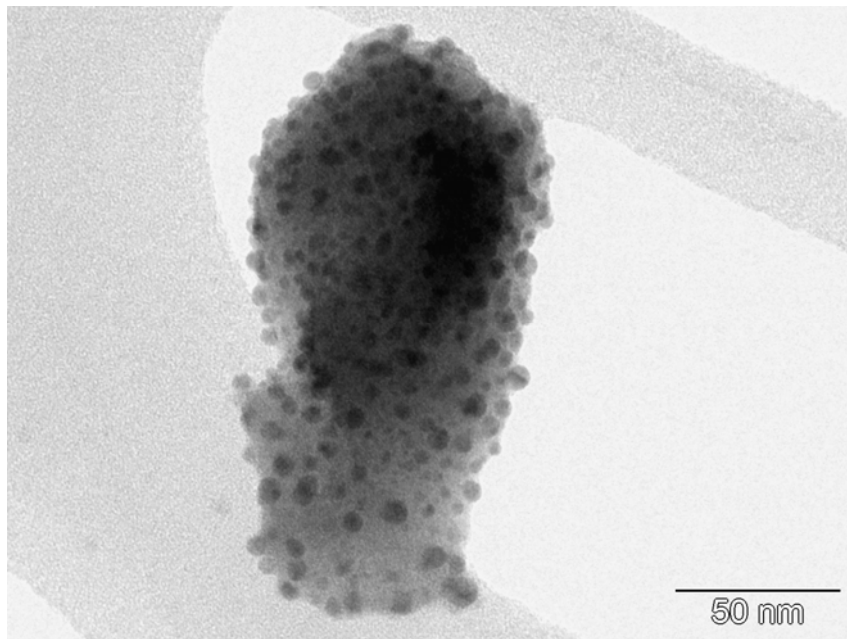


Figura 32 – Fotografia da amostra 12,5Ag.

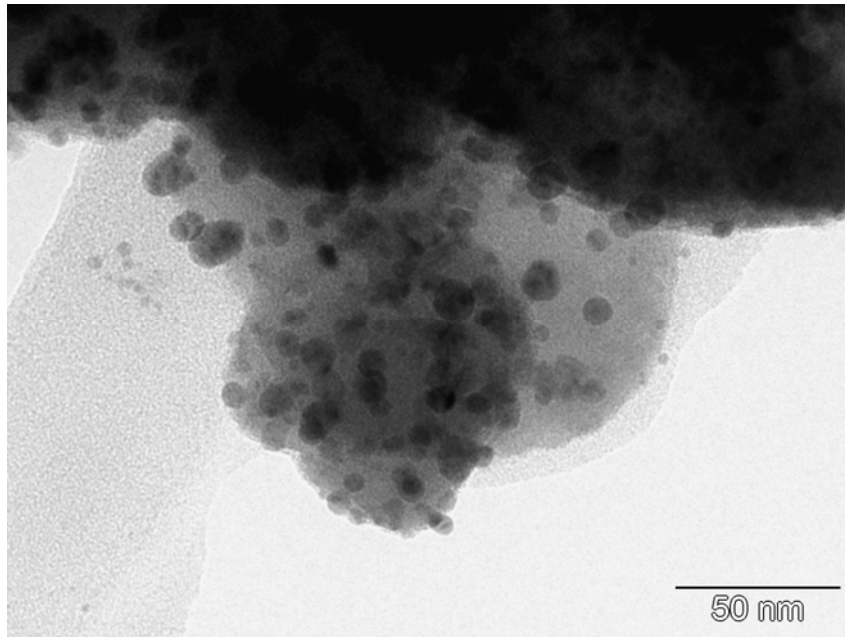


Figura 33 – Fotografia da amostra 20Ag.



Figura 34 – Difração da amostra 20Ag, correspondente a Figura 33.

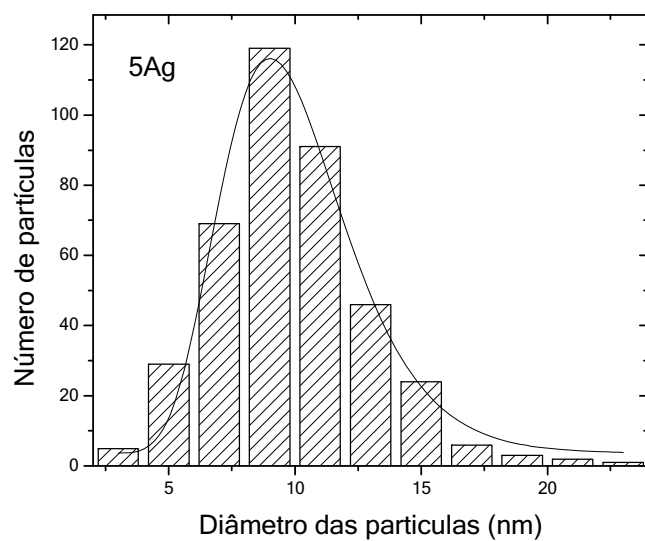


Figura 35 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Ag da amostra 5Ag.

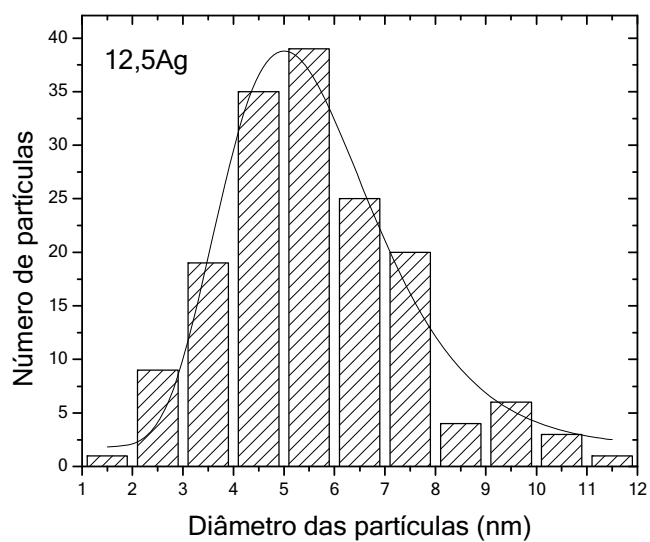


Figura 36 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Ag da amostra 12,5Ag.

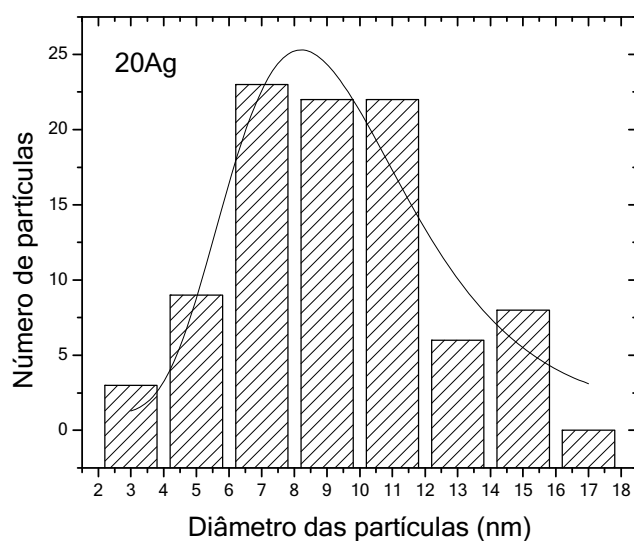


Figura 37 – Distribuição de tamanho das nanopartículas de Ag da amostra 20Ag.

4.8. Espectroscopia de Fotoionização de Raios-X de alta resolução (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas para concluir a elucidação da estrutura dos vidros estudados. Primeiramente, foi coletado o espectro do “padrão”, amostra com mesma concentração em WO_3 porém sem adição de Ag_2O (0Ag). Posteriormente, obteve-se os espectros XPS para as amostras representativas 5Ag e 12,5Ag. Estas amostras foram escolhidas por representarem os domínios de coloração diferentes (vermelho para as amostras menos concentradas e amarelo para as amostras mais concentradas). Foram obtidos então os espectros de varredura e níveis de caroço do W, P, O e Ag para todas as amostras (exceto níveis de caroço da prata para a amostra 0Ag).

A análise dos dados foi conduzida utilizando-se o software “CasaXPS”. Para análise dos espectros dos níveis de caroço, um “background” do tipo “Shirley” foi subtraído e o formato de linha “Voigt” (combinação de curvas Gaussianas e Lorentzianas) foi ajustada aos picos. As concentrações dos elementos químicos apropriados foram determinadas da área dos picos dos níveis de caroço utilizando-se os fatores de sensibilidade apropriados.

Cada nível de caroço P2p, O1s, Ag3d e W4f foram submetidos a ajuste matemático para obter um conjunto de dubletos que representassem o desdobramento spin órbita dos níveis eletrônicos p, d, e f respectivamente. O número de dubletos ajustado para um dado pico foi determinado pela qualidade do ajuste, em que apenas os dubletos que melhoraram

significativamente a qualidade do ajuste foram considerados. Os parâmetros de desdobramento (razão de intensidades e separação dos picos) para os dupletos de orbitais de um dado elemento foram obtidos de referências para os elementos puros e seus compostos estequiométricos. Os valores de largura a meia altura (FWHM) foram assumidos ser os mesmos para picos de um mesmo duplete. Entretanto, valores de FWHM diferentes foram permitidos para dupletos independentes de um mesmo pico de nível de caroço. A mesma soma de partes Gaussiana (90%) e Lorentziana (10%) da função Voigt foram escolhidas para todos os dupletos de um dado nível de caroço. Este procedimento de ajuste resultou em valores de assimetria próximos de zero para todos os picos. Com esses limites, a incerteza na posição de um pico e área de cada componente foi de $\pm 0,2$ eV e $\pm 2\%$, respectivamente. As posições exatas dos picos de um dado componente dependem do ambiente químico do átomo correspondente, do estado de oxidação do átomo, número e eletronegatividade dos átomos vizinhos e do tipo de ligação química.

Primeiramente serão discutidos os espectros obtidos para a amostra sem prata, 0Ag. Na Figura 38, observa-se o espectro total para esta amostra. Os espectros dos níveis de caroço W4f, P2p e O1s podem ser observados nas Figuras 39, 40 e 41 respectivamente. Na Tabela 7, estão demonstradas as energias correspondentes a todos os níveis de caroço para todas as amostras analisadas.

Tabela 7 – Energias, em eV, correspondentes aos níveis de caroço das amostras 0Ag, 5Ag e 12,5Ag.

Amostra	O 1s	P 2p _{3/2}		W 4f _{7/2}		Na 1s	Ag 3d _{5/2}
		I	II	I	II		
0 Ag	531,9	134,0	134,6	36,8*		1072,0	-
5 Ag	531,7	133,8	134,3	36,3	36,0	1071,8	368,4
12,5 Ag	531,4	133,5	134,3	36,0	36,5	1071,7	367,6

“I” e “II” são relativos aos componentes I e II presentes nos níveis de caroço P 2p e W 4f. *A amostra 0Ag não possui mais de um componente no nível W4f.

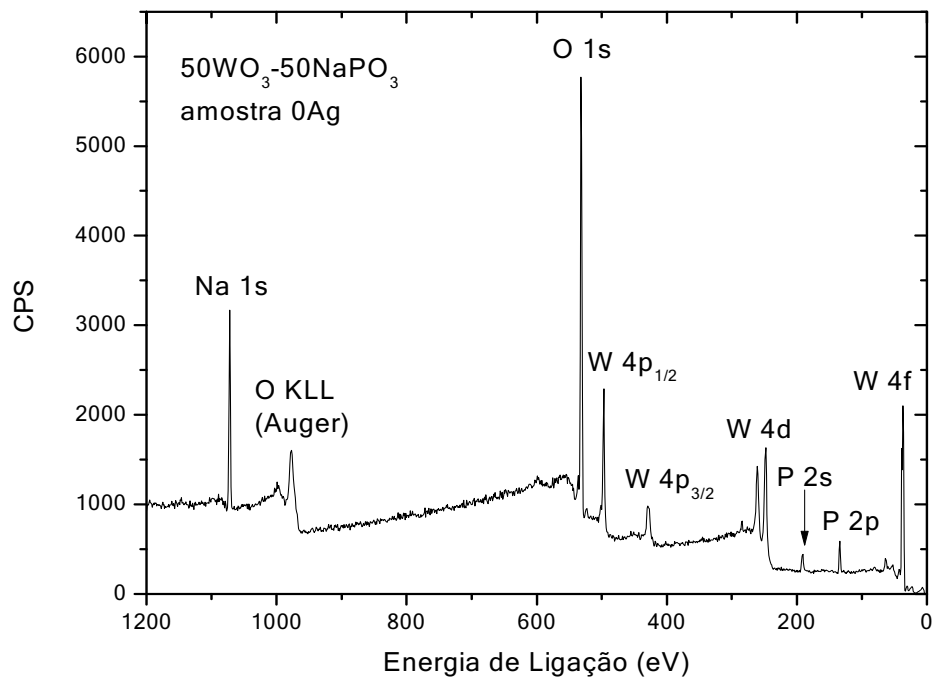


Figura 38 – Espectro total da amostra 0Ag.

Na Figura 38 pode-se observar o espectro total para a amostra sem adição de prata, 0Ag. Nesta figura, verifica-se os picos característicos de cada elemento constituinte do vidro. Pode-se verificar também que não foram detectadas impurezas na amostra.

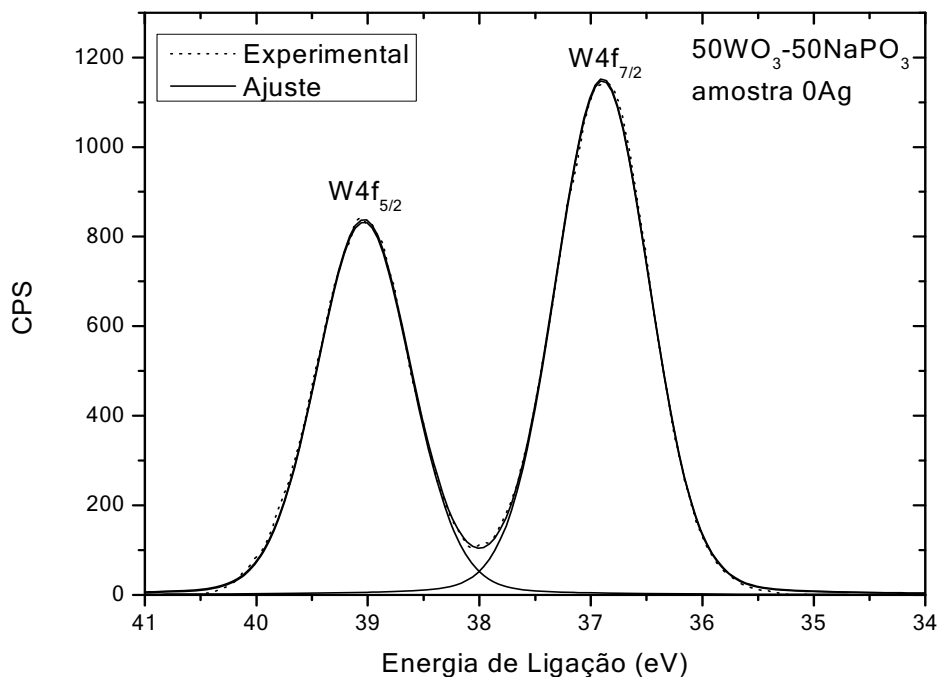


Figura 39 – Níveis de caroço W 4f para a amostra 0Ag.

Na Figura 39, está mostrado o espectro do nível de caroço W 4f para a amostra 0 Ag (sem adição de prata). Observa-se dois picos no espectro devido ao desdobramento spin-órbita do nível 4f ($4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$). Os valores dos picos, 36,8 eV e 39,0 eV respectivamente para os picos $W4f_{5/2}$ e $W4f_{7/2}$ são atribuídos ao estado de oxidação W^{+6} , bem concordante com a literatura ⁴⁸. A partir da análise do espectro da Figura 39 podemos sugerir que não há tungstênio em um segundo estado de oxidação nesta amostra – os picos referentes ao estado W^{+5} , quando presentes, se localizam 1,4 eV deslocados para menores energias, e os picos relativos aos estados W^{+4} e W^{+3} se deslocam 3 eV e 4 eV para menores energias em relação ao estado W^{+6} ⁴⁸.

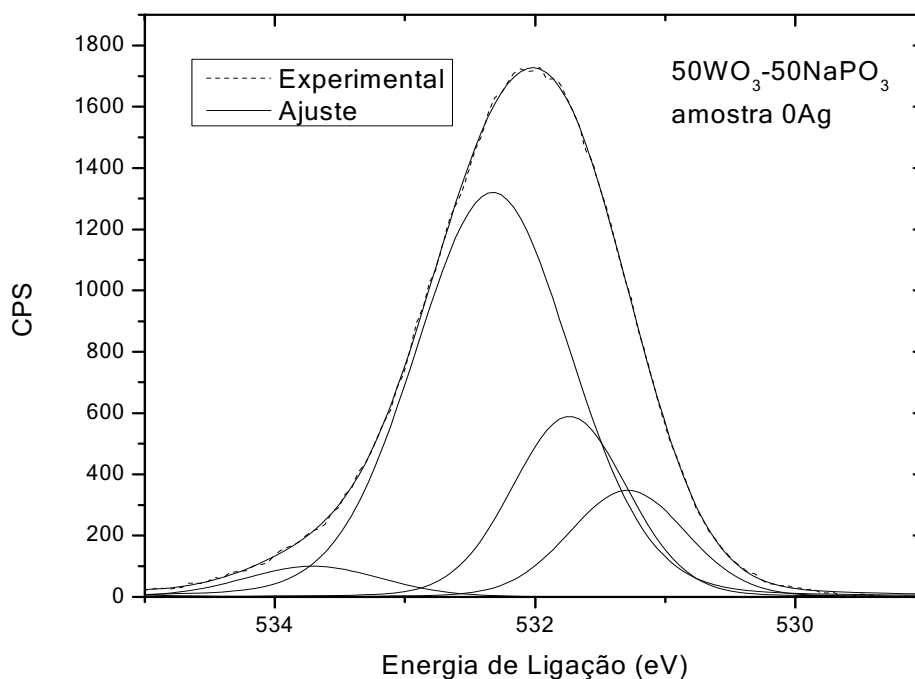


Figura 40 – Nível de caroço O 1s para a amostra 0 Ag.

O espectro de nível de caroço O 1s da amostra 0Ag está apresentado na Figura 40. Geralmente, a análise de um espectro de XPS de oxigênio não é trivial, porque o pico O 1s frequentemente é altamente simétrico. Devido a simetria, um número de funções matemáticas podem ser usadas na deconvolução sem a perda da qualidade do ajuste⁴⁹. Por outro lado, a amostra sob análise é complexa e esperaríamos até 5 picos em um espectro XPS de oxigênio, relativos as possíveis espécies presentes: P=O, W=O, P-O-P, W-O-W, P-O-W. Sabendo que os diferentes picos em um espectro de XPS se diferenciam pelas diferenças em eletronegatividade dos átomos⁴⁹, e sabendo que a eletronegatividade do P é muito próxima do W (na escala de Pauling, P=2,19 e W=2,36), acreditamos que não seja seguro realizar atribuições detalhadas de cada pico presente na deconvolução mostrada na Figura 40. Entretanto, uma observação cuidadosa do espectro O 1s da amostra 0Ag nos conduz a um resultado importante - a falta de duplas ligações P=O, conforme já observado no espectro de absorção na região do IV das amostras com prata apresentadas neste trabalho (Figura 17). O pico atribuído a ligação dupla P=O se localiza abaixo de 530 eV no espectro O 1s dos compostos que a contém⁵⁰. A falta de um pico ou saliência nesta região nos leva a propor a inexistência deste tipo de ligação nesta amostra.

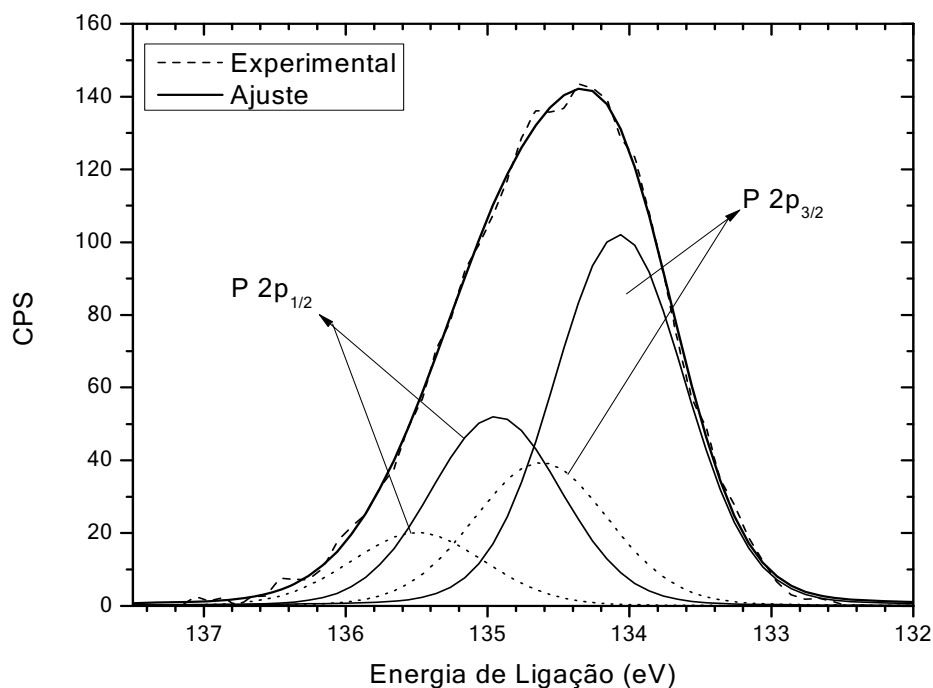


Figura 41 – Níveis de caroço P2p para a amostra 0Ag.

Na Figura 41, apresentamos o espectro do nível de caroço P2p para a amostra sem adição de prata, 0Ag. Pode-se observar a partir da deconvolução, que temos quatro picos – dois picos devido ao desdobramento spin-órbita P2p_{3/2} e P2p_{5/2} para dois estados diferentes do fósforo. Segundo consta na literatura, o pico localizado a energias de ligação (BE) mais alta (134,6 eV) é atribuído ao fósforo Q⁴, e o pico localizado a BE menor (134,0 eV) atribuído ao fósforo Q³⁵⁰. Estas atribuições concordam diretamente com a proposta estrutural dos vidros do sistema binário WO₃-NaPO₃, feita a partir das medidas de espectroscopia Raman e Ressonância Magnética Nuclear de P³¹⁽¹¹⁾. Foram propostas duas unidades estruturais para os vidros com alta concentração de WO₃ (>40% mol): uma unidade Q³_(2w), e uma unidade Q⁴_{(OW)4}. Os resultados obtidos por XPS de alta resolução apresentados neste trabalho concordam com as estruturas propostas nesta referência.

Associando os resultados obtidos a partir do XPS com o conhecimento já publicado sobre a estrutura dos vidros do sistema binário WO₃-NaPO₃ (conforme descrito no ítem 1. Introdução), propomos então, na Figura 42, as unidades estruturais constituintes da amostra 0Ag (composição 50WO₃-50NaPO₃):

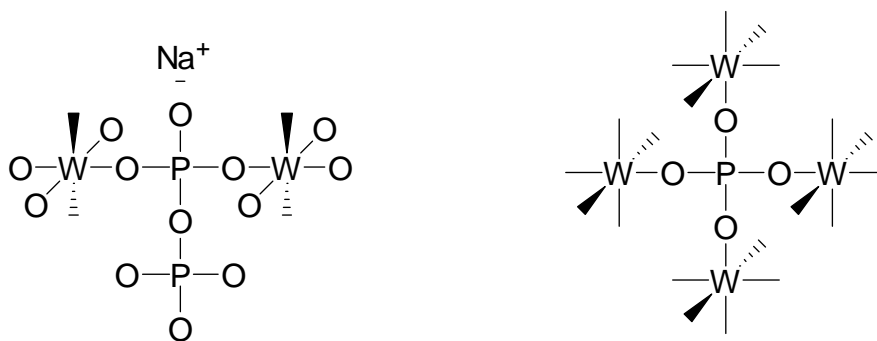


Figura 42 – Unidades estruturais propostas para a amostra 0Ag (os oxigênios ligados aos W foram ocultos por simplicidade). A esquerda, $Q^3_{(2W)}$ e a direita $Q^4_{(OW)4}$.

Terminadas as considerações da amostra livre de prata, 0Ag, iremos agora iniciar a discussão das amostras representativas de prata – 5Ag e 12,5Ag. Cabe lembrar que estas amostras foram escolhidas por representar os domínios de diferentes colorações (baixa concentração de Ag, coloração vermelha, e alta concentração de Ag, coloração amarela). Portanto acreditamos que uma análise de XPS destas amostras leve a conclusões importantes sobre todo o sistema estudado. Na Figura 43, apresenta-se o espectro Ag 3d de ambas as amostras.

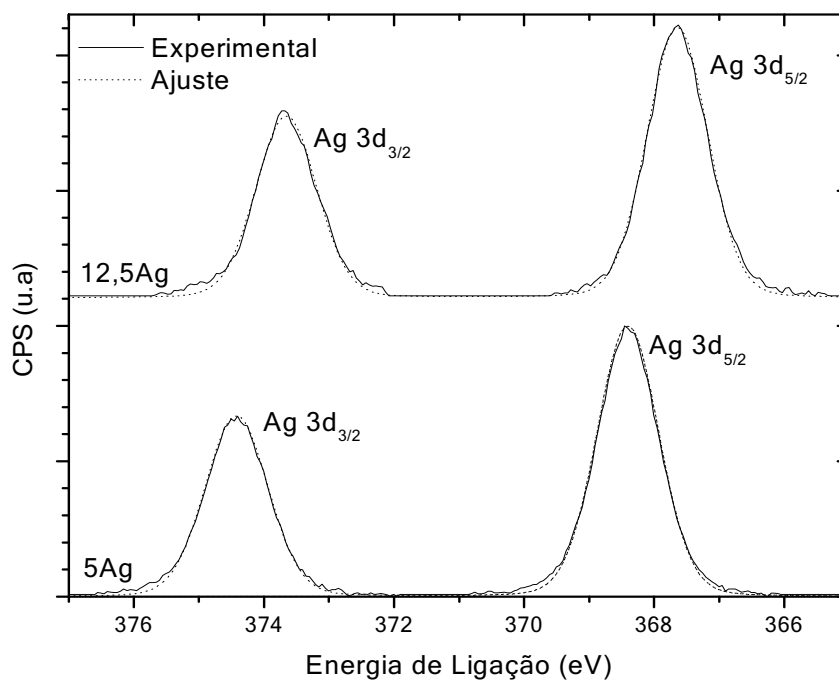


Figura 43 – Nível de caroço Ag 3d para as amostras contendo prata: 5Ag e 12,5 Ag.

A partir da Figura 43 pode-se observar uma diferença em 1 eV nos picos referentes ao nível de caroço da prata. A amostra 5Ag, possui o pico $3d_{5/2}$ localizado em 368,4 eV, bem concordante com a literatura, atribuído a Ag^0 (prata metálica), e a amostra 12,5Ag possui o mesmo pico localizado a 367,4 eV, atribuído a ligações $Ag-O^{51}$. Este resultado é interessante quando analisamos os espectros do nível de caroço W4f de ambas as amostras, Figuras 44 e 45. Podemos observar dois componentes nestes espectros: o componente I, de maior concentração, tem os picos $W4f_{7/2}$ e $W4f_{5/2}$ localizados 0,5 eV deslocados em relação ao componente II, de menor concentração. O componente II tem seus picos localizados na mesma posição que os picos atribuídos a W^{+6} na amostra livre de prata (Figura 39), sendo então atribuídos a mesma espécie⁴⁸. Como o componente II não tem deslocamento suficiente para ser atribuído a W^{+5} , que deveria ser de 1,4eV⁴⁸, não podemos atribuí-lo a uma espécie “totalmente reduzida” de tungstênio, mas sim sugerir que parte dos átomos de Ag estão localizados preferencialmente próximos ao W e então causando um efeito de carga parcial mais reduzida nestes átomos. Para efeito comparativo, os espectros correspondentes aos níveis de caroço W4f de todas as amostras estudadas apresentam-se sobrepostos na Figura 46.

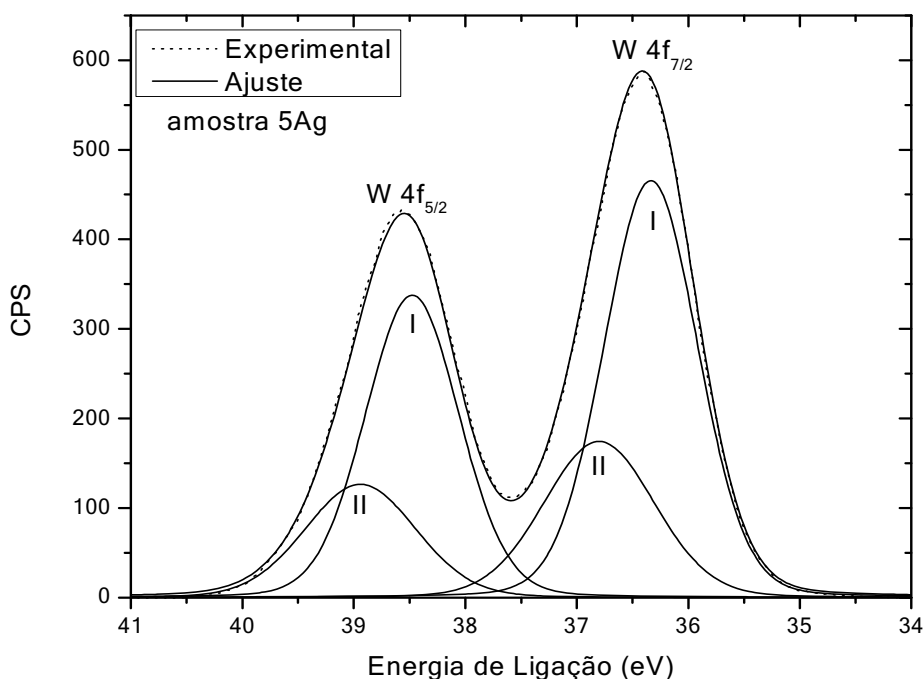


Figura 44 – Espectro de nível de caroço W4f da amostra 5Ag.

Analisando o espectro W4f da amostra 12,5Ag podemos observar que ambas as amostras contendo prata apresentam o mesmo perfil no que se refere ao nível de caroço do W, porém a espécie I atribuída a átomos “parcialmente reduzidos” de W aparece em maior concentração. Esta observação é condizente com o espectro Ag3d das amostras – na amostra 5Ag, em que os átomos de Ag aparecem como Ag^0 , tem os seus íons W^{+6} em maior concentração do que na amostra 12,5Ag, em que os átomos de prata aparecem como ligações Ag-O, ou seja, mais oxidados.

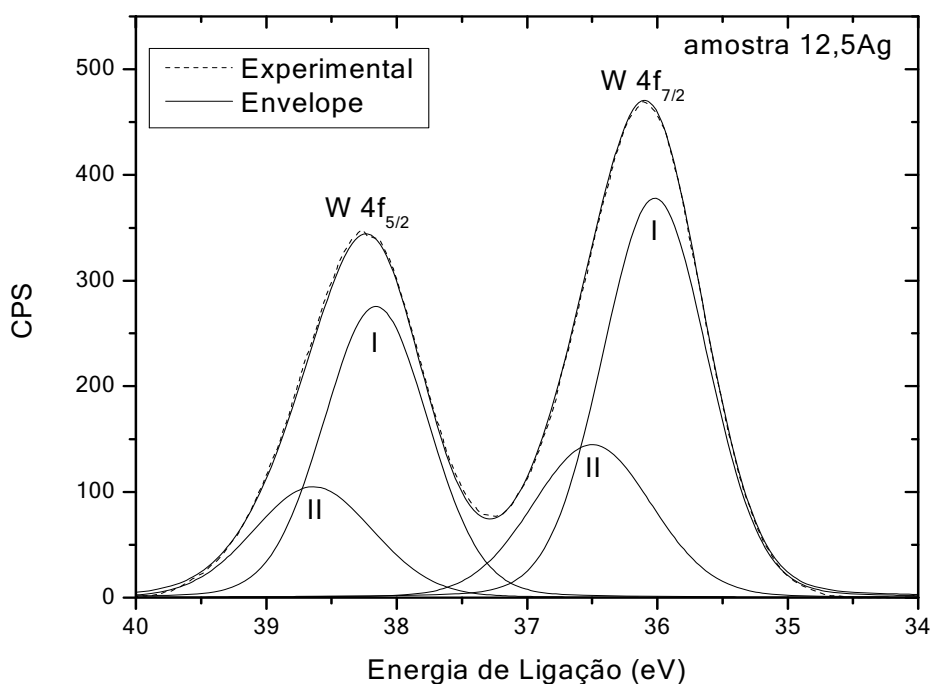


Figura 45 – Espectro de nível de caroço W4f da amostra 12,5Ag.

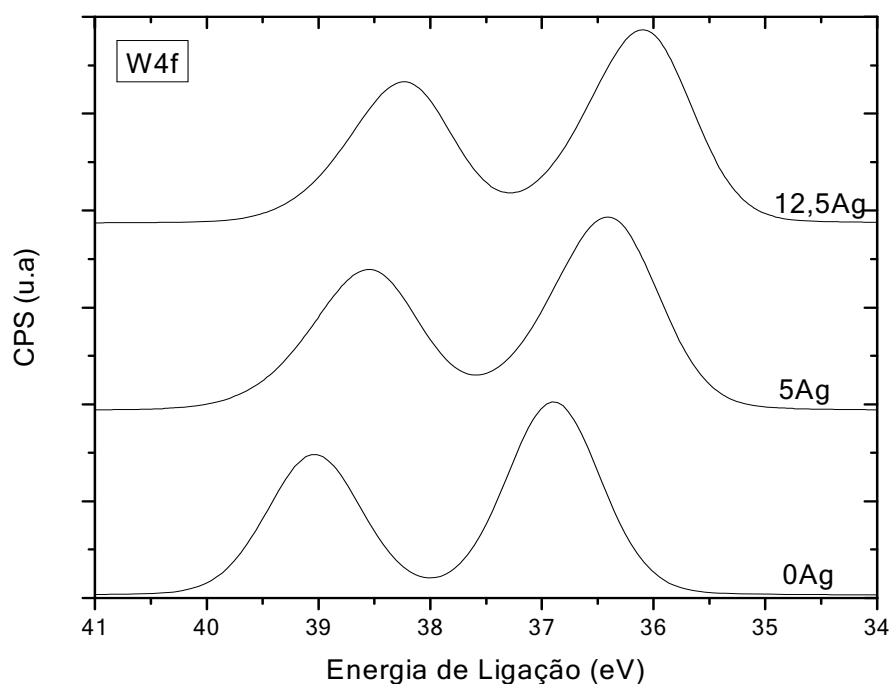


Figura 46 – Níveis de caroço W4f das amostras estudadas.

No que se refere aos espectros de nível de caroço O 1s, Figura 47, podemos observar um deslocamento de quase 1eV entre as amostras contendo prata. Pode-se observar pelo formato dos picos que este deslocamento é paralelo – ou seja, todos os componentes se deslocam de mesma intensidade de energia. A amostra que se localiza em menores energias é a amostra 12,5Ag, o que pode ser atribuído a uma interação com átomo menos eletronegativo (no caso, a prata)⁵⁰. Este resultado condiz com as análises dos outros níveis de caroço, W e Ag, já que observamos que a prata nesta amostra se encontra na forma Ag-O (ligação prata-oxigênio)⁵¹.

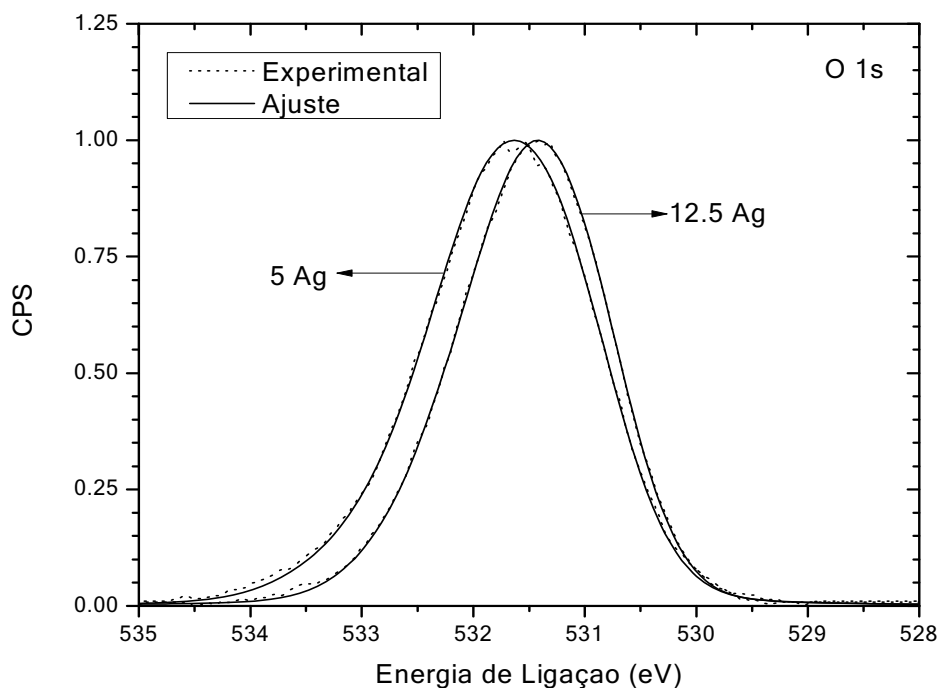


Figura 47 – Espectro de nível de caroço O1s para as amostras contendo prata – 5Ag e 12,5Ag.

Nas Figuras 48 e 49, podemos observar os espectros de nível de caroço P2p para as amostras contendo prata: respectivamente, 5Ag e 12,5Ag. Comparando estes espectros com os espectro P2p na amostra livre de prata, Figura 41, pode-se concluir que estes apresentam os mesmos componentes, pouco deslocados em eV. Sugerimos então que a mesma discussão válida para o espectro P2p da amostra do sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ pode ser aplicada nos espectros das amostras ricas em Ag, em que apresentamos estruturas $Q^3_{(2w)}$ e $Q^4_{(OW)4}$.

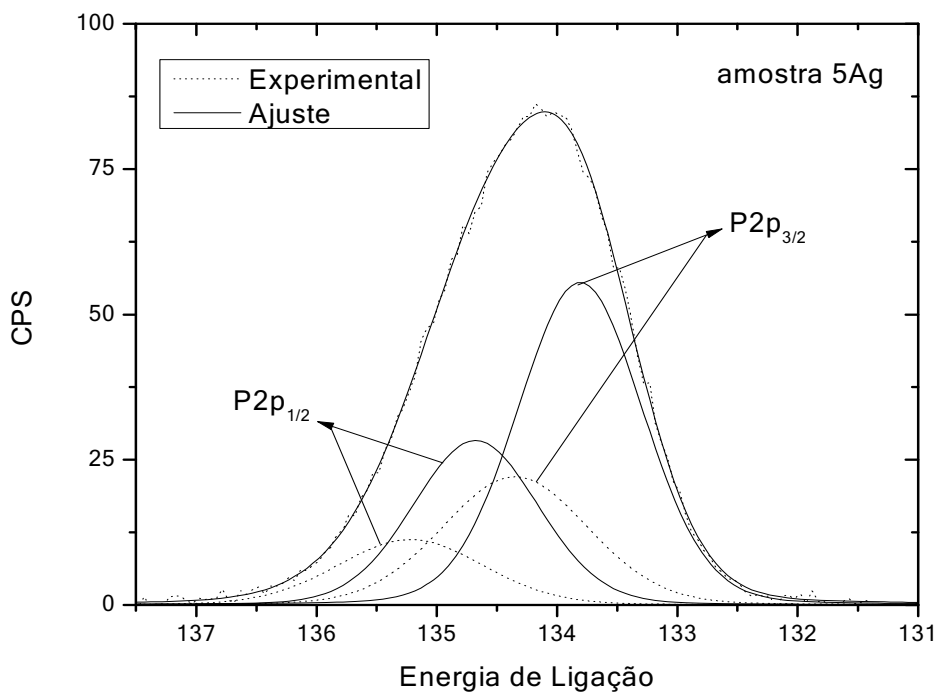


Figura 48 – Espectro de nível de caroço P2p para a amostra 5Ag.

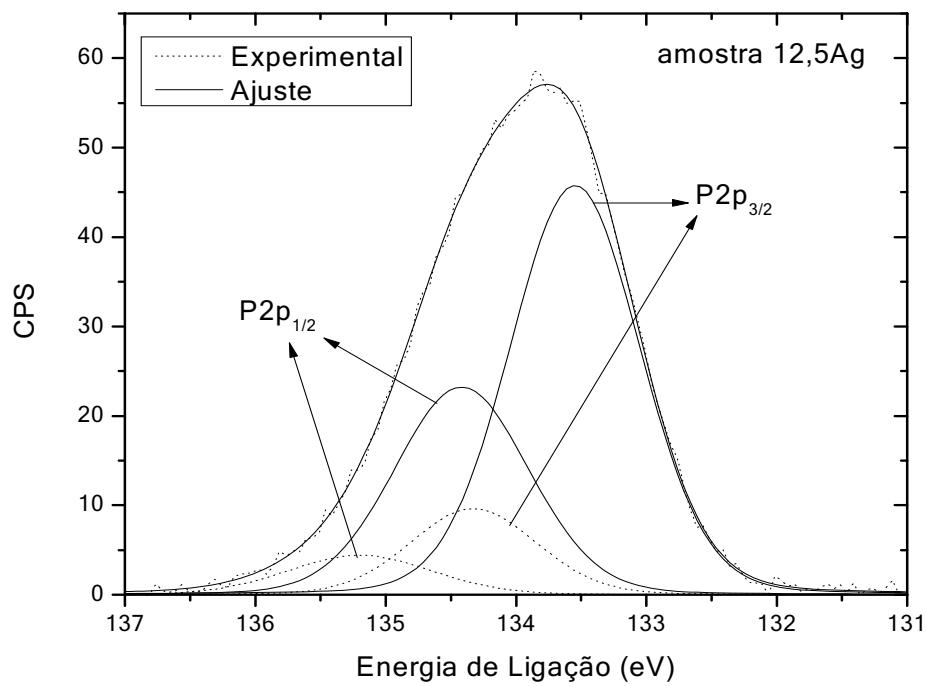


Figura 49 – Espectro de nível de caroço P2p para a amostra 12,5Ag.

5. Conclusões

Foram preparados com sucesso os vidros da série $50\text{WO}_3-(50-x)\text{NaPO}_3-x\text{Ag}_2\text{O}$. Foi realizada a caracterização estrutural de todas as amostras de acordo com diversas técnicas apresentadas neste trabalho. Os vidros apresentados possuem boa qualidade óptica, e foi possível observar com sucesso as nanopartículas metálicas de Ag nas amostras tratadas termicamente. Concluimos que não há a formação de nanopartículas nas amostras sem o tratamento térmico. Observou-se também que estas nanopartículas têm distribuição relativamente homogênea de tamanho (~ 9 nm para as amostras 5Ag e 20Ag e ~ 5 nm para a amostra 12,5Ag) e que estão homogeneamente distribuídas na superfície dos vidros. Pela Difração de Área Seletiva (SAD), verificamos a cristalinidade das nanopartículas de Ag.

Podemos concluir que no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ rico em Ag temos os fosfatos presentes na forma Q^0 e Q^1 , fato confirmado pelas espectroscopias vibracionais e MAS RMN de ^{31}P . Através do uso da técnica de XPS de alta resolução, foi possível confirmar as unidades estruturais constituintes do sistema binário $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$, sugerida por de Araújo et al¹¹ como também elucidar a estrutura dos vidros ricos em nanopartículas de prata estudados neste trabalho. Foi possível observar que, nas amostras ricas em Ag, o tungstênio se encontra no estado de oxidação +6, e apenas “parcialmente reduzido” pela presença da prata. Portanto podemos concluir que a mudança de coloração nos vidros se deve principalmente ao efeito das diferenças nas ressonâncias de plasmon apresentadas pelos átomos de prata nas amostras, e não pela redução do tungstênio⁵². A prata está presente majoritariamente na forma metálica na amostra com menor concentração (5Ag) e na forma de ligações Ag-O na amostra 12,5Ag.

6. Perspectivas Futuras

- Realizar o tratamento térmico a diferentes temperaturas entre T_g e T_x e determinar a fração cristalina presente.
- Realizar a nucleação e cristalização usando laser pulsado e verificar a nucleação e crescimento das nanopartículas de Ag.
- Medidas de condutividade em amostras com e sem submissão a tratamento térmico.
- Estudar o efeito não-linear nas amostras contendo Ag.

Referências

- 1 VARSHNEYA, A. K. *Fundamentals of inorganic glasses*. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1994. 570 p.
- 2 BAPTISTA, M. A. S. A. *Estudo de reações de óxido-redução em vidros fosfato com altas concentrações de óxido de tungstênio*. 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 3 BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 263-264, p. 1-28, 2000.
- 4 SUBBALAKSHMI, P.; VEERIAH, N. Study of CaO-WO₃-P₂O₅ glass system by dielectric properties, IR spectra and differential thermal analysis. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 298, p. 89-98, 2002.
- 5 POIRIER, G.; OTTOBONI, F. S.; CASSANJES, F. C.; REMONTE, A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 4481-4487, 2008.
- 6 FALCÃO, E. L.; ARAÚJO, C. B.; BOSCO, C. A. C.; ACIOLI, L. H.; POIRIER, G.; BOUDEBS, G.; POULAIN, M. Nonlinear optical properties of tungstate fluorophosphate glasses. *J. Appl. Phys.*, v. 96, n. 5, p. 2525-2529, 2004.
- 7 POIRIER, G.; ARAÚJO, C. B.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. *J. Appl. Phys.*, v. 91, n. 12, p. 10221-10223, 2002.
- 8 POIRIER, G.; NALIN, M.; CESCATO, L.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: a new optical memory material? *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 161101-1-161101-3, 2006.
- 9 FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (Brasil). G. Poirier, M. Nalin, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro. *Composições vítreas fotossensíveis, processo para a fabricação de uma composição vítrea fotossensível, processos de gravação e desgravação de dados, uso de ditas composições e materiais vítreos*. BR PI0502711-0, 12 jul. 2005, 27 fev. 2007.
- 10 POIRIER, G.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. New tungstate fluorophosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 351, n. 4, p. 293-298, 2005.
- 11 ARAUJO, C. C.; STROJEK, W.; ZHANG, L.; ECKERT, H.; POIRIER, G.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Structural studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. *J. Mater. Chem.*, v. 16, p. 3277-3284, 2006.
- 12 POIRIER, G. *Nouveaux verres à base d'oxyde de tungstène*. 2003. 172 f. Thèse (Doctorat en Chimie) – L'Université de Rennes, Rennes, 2003.

-
- 13 POIRIER, G.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy. *J. Solid State Chem.*, v. 178, p. 1533-1538, 2005.
- 14 POIRIER, G.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Photochromic properties of tungstate-based glasses. *Solid State Ionics*, v. 178, p. 871-875, 2007.
- 15 LU, Y. F.; QIU, H. Laser coloration and bleaching of amorphous WO₃ thin film. *J. Appl. Phys.*, v. 88, n. 2, p.1082-1087, 2000.
- 16 ROY, D.; FENDLER, J. Reflection and absorption techniques for optical characterization of chemically assembled nanomaterials. *Adv. Mater.*, v. 16, n. 6, p. 479-508, 2004.
- 17 COTTANCIN, E.; CELEP, G.; LERMÉ, J.; PELLARIN, M.; HUNTZINGER, J. R.; VIALLE, J. L.; BROYER, M. Optical properties of noble metal clusters as a function of the size: comparison between experiments and a semi-quantal theory. *Theor. Chem. Acc.*, v. 116, p. 514-523, 2006.
- 18 LUIS, M.; LIZ-MARZA, N. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, v. 22, p. 32-41, 2006.
- 19 BAMFORD, C. R. *Colour generation and control in glass*. Amsterdam: Elsevier, 1977. 224 p.
- 20 WANG, Z. C.; CHUMANOV, G. WO₃ sol-gel modified Ag nanoparticle arrays for electrochemical modulation of surface plasmon resonance. *Adv. Mater.*, v. 15, n. 15, p. 1285-1289, 2003.
- 21 SILVA, A. M. B.; ARAÚJO, C. B. D.; SANTOS-SILVA, S.; GALEMBECK, A. Silver nanoparticle *in situ* growth within crosslinked poly(ester-co-styrene) induced by UV irradiation: aggregation control with exposure time. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 68, n. 5-6, p. 729-733, 2006.
- 22 ACOSTA, D. R.; MARTINEZ, A. I. Electron microscopy and physical studies of a new tungsten doped indium oxide transparent conductor. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 8432-8437, 2007.
- 23 HUANG, K.; PAN, O.; YANG, F.; NI, S.; DEYAN, H. Growth and field emission of tungsten oxide nanotip arrays on ITO glass substrate. *Appl. Surf. Sci.*, v. 253, p. 8923-8927, 2007.
- 24 CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. Cap 3, p. 36-37.
- 25 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002. Cap. 31, p.709.
- 26 IONASHIRO, M. *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial*. São Paulo: Giz, 2005. Cap. 3, p. 28-39.

-
- 27 SALA, O. *Fundamentos de espectroscopia raman e no infravermelho*. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. Cap. 1, p. 13-14.
- 28 WALKER, S.; STRAW, H. *Spectroscopy*. London: Chapman and Hall, 1962. Cap. 1, p. 1-7.
- 29 LEDEMI, Y. *Verres et vitrocéramiques à base de chalcó-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible*. 2008. 163 f. Thèse (Doctorat en Chimie) – L'Université de Rennes, Rennes, 2008.
- 30 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 512 p.
- 31 CAO, G. *Nanostructures & nanomaterials*. London: Imperial College Press, 2004. 433 p.
- 32 WALLS, J. M. *Methods of surface analysis: techniques and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 342 p.
- 33 BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D. *Electron spectroscopy: theory, techniques and applications*. London: Academic Press, 1978. 298 p.
- 34 RAO, K. J. *Structural chemistry of glasses*. Amsterdam: Elsevier, 2002. 584 p.
- 35 RAO, K. S.; REDDY, M. S.; KUMAR, V. R.; VEERAI AH, N. Dielectric, magnetic and spectroscopic properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system with Ag_2O as additive. *Mater. Chem. Phys.*, v. 111, p. 283-292, 2008.
- 36 NISHIDA, T.; SUZUKI, M.; KUBUKI, S. Occupation of tungsten site by iron in sodium tungstate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 194, p. 23-33, 1996.
- 37 WOLLENHAUPT, M.; AHRENS, H.; FROBEL, P.; BARNER, K. New thermally induced color centers in lithium borate tungstate glasses, $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)_{100-x}(\text{WO}_3)_x$ *J. Non. Cryst. Solids*, v. 194, p. 191-197, 1996.
- 38 XU, X. J.; DAY, D. E.; BROW, R. K.; CALLAHAN, P. M. Structure of tin fluorophosphate glasses containing PbO or B_2O_3 . *Phys. Chem. Glasses*, v. 36, n. 6, p. 264-271, 1995.
- 39 MONTAGNE, L.; PALAVIT, G.; DELAVAL, R. ^{31}P NMR in $(100-x)(\text{NaPO}_3)_x\text{ZnO}$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 215, p. 1-10, 1995.
- 40 SATO, R. K.; KIRKPATRICK, R. J.; BROW, R. K. Structure of Li, Na metaphosphate glasses by ^{31}P and ^{23}Na MAS-NMR correlated with the mixed alkali effect. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 143, p. 257-264, 1992.
- 41 BROW, R. K.; KIRKPATRICK, R. J.; TURNER, G. L. The short range structure of sodium-phosphate glasses 1. MAS NMR studies. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 116, p. 39-45, 1990.

-
- 42 ECKERT, H. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, v. 24, p. 159-293, 1992.
- 43 KIRKPATRICK, R. J.; BROW, R. K. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, v. 5, p. 9-21, 1995.
- 44 HARTMANN, P.; VOGEL, J.; SCHNABEL, B. The influence of short-range geometry on the ^{31}P chemical-shift tensor in protonated phosphates. *J. Magn. Reson. A*, v. 111, n. 1, p. 110-114, 1994.
- 45 MASSIOT, D.; FAYON, F.; CAPRON, M.; KING, I.; LE CALVÉ, S.; ALONSO, S.; DURAND, J. O.; BUJOLI, B.; GAN, Z.; HOATSON, G. Modelling one- and two-dimensional solid state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.*, v. 40, n. 1, p. 70-76, 2002.
- 46 TURNER, G. L.; SMITH, K. A.; KIRKPATRICK, R. J. Structure and cation effects on ^{31}P NMR chemical-shifts and chemical-shift anisotropies of ortho-phosphates. *J. Magn. Reson.*, v. 70, n. 3, p. 408-415, 1986.
- 47 BROW, R. K. Bonding in simple phosphate glass. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 16th, 1992, Madrid. *Proceedings...* Madrid: S.E. de Cerámica y Vidrio, 1992. p. 191-196.
- 48 SHIBATA, I.; NISHIDE, T.; HASEGAWA, T. Physical properties and chemical states of rf sputter deposited SiWO_x films. *J. Vac. Sci. Technol., A*, v. 14, n. 4, p. 2243-2247, 1996.
- 49 WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 2003. 212 p.
- 50 MIURA, Y.; KUSANO, H.; NANBA, T.; MATSUMOTO, S. X-ray photoelectron spectroscopy of sodium borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 290, n. 1, p. 1-14, 2001.
- 51 THOMAS, S.; NAIR, K. S.; JAMAL, E. M. A.; HARTRI, S. H. A.; VARMA, M. R.; ANANTHARAMAN, M. R. Size-dependent surface plasmon resonance in silver silica nanocomposites. *Nanotechnology*, v. 19, n. 7, p. 1-7, 2008.
- 52 TACHIBANA, Y.; KUSUNOKI, K.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K.; OHSAKI, H. Optical properties of multilayers composed of silver and dielectric materials. *Thin Solid Films*, v. 442, n. 1-2, p. 212-216, 2003.