



Isabella Loureiro Muller Costa

**Avaliação do potencial do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ para
resistência ao choque térmico**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de
Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro

Março de 2019



Isabella Loureiro Muller Costa

**Avaliação do potencial do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ para
resistência ao choque térmico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Bojan Marinkovic

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Waldeci Paraguassu Feio

Departamento de Física – UFPA

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Isabella Loureiro Muller Costa

Engenheira de Produção com ênfase em Mecânica formada na Universidade do Estado do Rio de Janeiro em janeiro de 2017.

Ficha Catalográfica

Costa, Isabella Loureiro Muller

Avaliação do potencial do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ para resistência ao choque térmico / Isabella Loureiro Muller Costa; orientador: Bojan Marinkovic – 2019.

96 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)— Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Expansão térmica negativa. 3. Resistência ao choque térmico. 4. Transição de fase. 5. Coeficiente de expansão térmica. I. Marinkovic, Bojan. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título

CDD:620.11

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Bojan Marinkovic, por todo tempo e esforço dedicado ao nosso projeto e ao meu aprendizado. Minha eterna gratidão por acreditar em mim, me instigando a sair da zona de conforto e ser uma profissional melhor. Espero um dia chegar perto de ser o profissional que ele é, a ele minha profunda admiração e respeito.

Agradeço a minha orientadora de graduação, Prof. Daniella Mulinari, que me despertou o sonho de ser pesquisadora e me ensinou e estimulou no começo desta jornada. Não estaria onde estou se não fosse por ela, a ela minha eterna gratidão.

Agradeço ao Professor Waldeci Paraguassu, pela prontidão em colaborar com este projeto realizando as análises Raman.

Agradeço ao nosso grupo de pesquisa, em especial a Alison Madrid, Tamires Martinhão e Lucas Almeida, pela colaboração no Laboratório de Fotocatálise, amizade e parceria. Ao Yuri dos Santos pela amizade e pela ajuda nas inúmeras calcinações; Anja Dosen pela paciência de me ensinar os princípios dos programas de análise de difratograma e pelas análises de difração e TG/DSC; ao Antônio Mario Costa pelas análises de MEV.

Agradeço a PUC-Rio por financiar minha estadia em Aberdeen, USA trabalhando em cooperação com o Laboratório do Exército Americano, e a Dr. Victoria Blair pela parceria e toda atenção e carinho durante a minha estadia. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001

Agradeço principalmente a minha avó, mãe, tia e namorado por acreditarem em mim e me apoiaram na realização deste sonho profissional. Sem o amor, incentivo, colo e carinho de vocês eu jamais chegaria aqui.

À Deus e a minha família.

Resumo

Isabella Loureiro Muller Costa; Marinkovic, Bojan **Avaliação do potencial do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ para resistência ao choque térmico**. Rio de Janeiro, 2018. 96p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 1; 2$) visando compreender os efeitos da substituição parcial de Al^{3+} ($r = 0,67 \text{ \AA}$) por Ga^{3+} ($r = 0,76 \text{ \AA}$) em relação ao coeficiente de expansão térmica da fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Foi determinado que o limite de solubilidade de Ga^{3+} no sistema é $x = 0,5$, as composições $x \geq 0,6$ evidenciaram, por difração de raios-X (DRX), a presença de WO_3 como fase secundária. Os difratogramas das composições $0,2 \leq x \leq 0,5$, a temperatura ambiente, apresentaram exclusivamente linhas características do sistema monoclinico ($P2_1/a$). A transição para a fase ortorrômbica ($Pbcn$), foi evidenciada por DRX *in situ* e dilatométrica e ocorre abaixo de 100°C em todos os casos. A temperatura de transição de fase, determinada por dilatométrica, aumentou conforme foi aumentada a incorporação de Ga^{3+} na estrutura cristalina. A análise termogravimétrica das composições monofásicas revelou que essas fases não são higroscópicas. Embora $\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}\text{W}_3\text{O}_{12}$, seja a composição monofásica com maior teor de Ga, a fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ foi a que apresentou o menor coeficiente de expansão térmica linear, $\alpha_L = 1.14 \text{ K}^{-1}$, uma redução de 25% quando comparado ao coeficiente linear de expansão da fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. O refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios-X obtido a 100°C da $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ ortorrômbica, confirmou que o Ga^{3+} substituiu o Al^{3+} na proporção descrita pela fórmula química nominal e evidenciou que as distorções poliédricas, $\text{Al}(\text{Ga})\text{O}_6$ e WO_4 , foram maiores do que as observadas em fases desta família. A espectroscopia de Raman corroborou as análises de DRX quanto ao limite de solubilidade, porém, evidenciando que quantidades mínimas, indetectáveis por DRX, de Al_2O_3 e WO_3 podem estar presentes nas composições $x \leq 0,5$, quando a síntese é realizada pelo método de reação no estado sólido. Os gráficos de Kubelka-Munk do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ indicaram que a substituição parcial de Ga^{3+} por Al^{3+}

aumenta o intervalo de banda em $x \leq 0,4$, no entanto, foi observada uma saliência de absorção dentro da região do visível presente em todas as amostras, interpretada como uma consequência da presença de WO_3 monoclínica, observada na espectroscopia Raman. A síntese da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, não foi bem sucedida, embora a entalpia de formação deste composto, calculada por meio da equação generalizada de Kapustinskii e pelo ciclo de Born-Haber, seja fortemente exotérmica, $\Delta H_f = -10149,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Palavras-chave

Expansão térmica negativa; Resistência ao choque térmico; Transição de fase; Coeficiente de expansão térmica.

Abstract

Costa, Isabella Loureiro Muller; Marinkovic, Bojan (Advisor). **Potential of the $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ system for thermal shock resistance.** Rio de Janeiro, 2018. 96p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The aim of this work was to study the $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ system ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 2$) in order to investigate the relationship between the partial replacement of Al^{3+} ($r = 67 \text{ \AA}$) by Ga^{3+} ($r = 0.76 \text{ \AA}$) and the coefficient of thermal expansion on the $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ phase. It was determined as limit of solubility of Ga^{3+} in $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ the sample $x = 0.5$, once it was identified in the diffraction pattern WO_3 as a secondary phase in $x \geq 0.6$. Unlike $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ which is orthorhombic ($Pbcn$) at room temperature, the phases $0.2 \leq x \leq 0.5$ in the $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ appeared, at room temperature, in the monoclinic system ($P2_1/a$). The transition to orthorhombic phase ($Pbcn$), determined by XRPD *in situ* and dilatometry, was observed below 100°C for all compositions. The phase transition temperature increases as the Ga^{3+} content was increased in the crystalline structure. The thermogravimetric analysis of the monophasic samples showed that they were not hygroscopic. Although the monophasic composition with the highest Ga^{3+} content was $\text{Al}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{W}_3\text{O}_{12}$, the phase $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ presented the lowest linear coefficient of thermal expansion, $\alpha_L = 1.14 \text{ K}^{-1}$, a reduction of 25 % comparing with the linear coefficient of thermal expansion of the phase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. The Rietveld fit to the orthorhombic $Pbcn$ space group, of the $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ diffraction pattern taken at 100°C , confirms that Ga^{3+} was replaced by Al^{3+} in the same proportion described in the nominal chemical formula, and showed that its polyhedral distortion, $\text{Al}(\text{Ga})\text{O}_6$ and WO_4 , is in a higher amount than generally noticed for other phases in this crystal family. The Raman spectroscopy corroborated the analyzes regarding the solubility limit, although it showed that the compositions $x \leq 0.5$ could have a minimum quantities, undetectable by XRPD, of Al_2O_3 and WO_3 , when synthesized by the solid state reaction method. Kubelka-Munk graphics of $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ suggest that the partial replacement of Al^{3+} by Ga^{3+} increases the band gap in $x \leq 0.4$, however, the absorption of $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ in the visible region increase, this behavior is apparently caused by the presence of WO_3 , as deduced by Raman

spectroscopy. Attempts to synthesize $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ was not successful, although the enthalpy of formation of this compound, calculated by Generalized Kapustinskii equation and the Born-Haber cycle, presented a high exothermic value, $\Delta H_f = -10149,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Keywords

Negative Thermal Expansion; Thermal shock resistance; Phase transition; Coefficient of thermal expansion.

Sumário

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.Introdução | 17 |
| 2.Revisão Bibliográfica | 19 |
| 2.1.Fundamentos da Expansão Térmica | 19 |
| 2.2.Expansão Térmica Negativa (ETN) | 20 |
| 2.2.1.Expansão Térmica Negativa devido às vibrações transversais | 20 |
| 2.3.Coefficiente de Expansão Térmica (CET) | 22 |
| 2.4.Família $A_2M_3O_{12}$ | 24 |
| 2.4.1.Flexibilidade química | 24 |
| 2.4.1.1.Efeito da substituição do cátion A sobre o coeficiente de expansão térmica | 24 |
| 2.4.2.Transição de fase | 28 |
| 2.4.3.Expansão térmica anisotrópica | 31 |
| 2.4.4.Higroscopicidade | 33 |
| 2.5.Outras propriedades térmicas | 34 |
| 2.5.1.Capacidade Calorífica e outras propriedades térmicas | 34 |
| 2.5.2.Condutividade térmica | 36 |
| 2.5.3.Resistência ao choque térmico | 37 |
| 2.5.4.Figura de mérito para resistência ao choque térmico | 38 |
| 2.5.5.Resistência ao choque térmico de materiais para janelas para infravermelho | 39 |
| 2.6.Métodos de síntese | 40 |
| 2.6.1.Reação em estado sólido | 41 |
| 2.7.Espetroscopia Raman | 42 |
| 3.Objetivos | 45 |
| 3.1.Objetivo Geral | 45 |
| 3.2.Objetivos Específicos | 45 |
| 4.Fundamentação teórica | 46 |
| 4.1.Estudo do efeito da substituição de Al^{3+} por Ga^{3+} no coeficiente de expansão térmica da fase $Al_2W_3O_{12}$ | 46 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.Avaliação da estabilidade de fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ do sistema pela equação de Kapuntinskii e pelo ciclo de Born-Haber | 50 |
| 5.Métodos e Materiais | 53 |
| 5.1.Reação em estado sólido $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 53 |
| 5.2.Técnicas de caracterização | 54 |
| 6.Resultados e Discussões | 56 |
| 6.1.Avaliação do limite de solubilidade de Ga^{3+} no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. | 56 |
| 6.2.Higroscopicidade e transição de fase no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. | 63 |
| 6.3.Espectroscopia Raman do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 72 |
| 6.4.Coefficiente de expansão térmica | 74 |
| 6.5.Estudo pelo método de Rietveld da fase ortorrômbica $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ a 100°C | 76 |
| 6.6.Efeito da adição de Ga^{3+} na absorção do espectro UV-Vis | 80 |
| 6.7.Avaliação da estabilidade de fase de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 82 |
| 7.Conclusões e trabalhos futuros | 87 |
| 8.Referências bibliográficas | 89 |

Lista de Figuras

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Energia potencial versus distância interatômica para um sistema não harmônico; distância interatômica média aumenta em função da temperatura. ¹ | 19 |
| Figura 2 - $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ortorrômbico à temperatura ambiente; octaedro YO_6 compartilhando os vértices com tetraedro MO_4 . ¹ | 21 |
| Figura 3 - Vibrações longitudinais e transversais, $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ ¹² . | 22 |
| Figura 4 - Esquema da vibração transversal dando origem a NTE: (a) vibrações transversais de um átomo de oxigênio na ligação $\text{M} - \text{O} - \text{M}$ (b) movimentação coordenada dos poliedros responsáveis pela redução da distância $\text{M} - \text{M}$. ¹⁰ | 22 |
| Figura 5 - Distorção poliédrica (AO_6) em função do raio catiônico A^{3+} na família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$. ⁴ | 25 |
| Figura 6 - Coeficiente de expansão térmica linear (α_L) em função da distorção poliedrica inerente AO_6 (v) de membros da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$. ¹ | 26 |
| Figura 7 - Coeficientes de expansão térmica de materiais da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ em função de: (a) distorção inerente ao octaedro (AO_6) (b) Força de atração iônica. ⁴ | 27 |
| Figura 8 - Temperatura de transição de fase monoclinica para ortorrômbica de compostos $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, versus a eletronegatividade do cátion A^{3+} . ²⁵ | 29 |
| Figura 9 - Representação esquemática de vários tipos de estrutura no sistema $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ com diferentes elementos de terras raras; a fase M representa a fase monoclinica e a fase O representa a fase ortorrômbica. ³⁰ | 31 |
| Figura 10 - Expansão térmica para o $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ por dilatometria, medições repetitivas para uma mesma amostra. ³² | 33 |
| Figura 11 - Janela de Inspeção Termográfica. ³⁷ | 37 |
| Figura 12 - Ilustração esquemática da reação em estado sólido entre AO e BO_2 , $\text{AO} + \text{BO}_2 \rightarrow \text{ABO}_3$. ⁴² | 41 |
| Figura 13 - Diagrama de energia vibracional mostrando as transições em vários tipos de espectros. ⁴⁴ | 43 |

- Figura 14 - Coeficiente de expansão térmica linear do sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. Valores reportados por Fu-Sheng et al.²¹ 47
- Figura 15 - Coeficiente de expansão térmica linear, experimental (●) e calculado (▲) das composições do sistema $\text{Al}_2\text{-xGa}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e fases da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas forças de atração iônica. 50
- Figura 16 - Ciclo Born-Haber⁵¹. 52
- Figura 17 - Difrátogramas da composição $x = 0,2; 0,4; 0,5$ do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ no intervalo de 10 à 80° (2θ). 56
- Figura 18 - Difrátograma no intervalo de 10 à 80° (2θ), ajustado pelo método de LeBail das composições: (a) $\text{Al}_{1,8}\text{Ga}_{0,2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ (b) $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ (c) $\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}\text{W}_3\text{O}_{12}$. (*) Picos associados a baixa simetria do grupo espacial $\text{P}2_1/\text{a}$ monoclinico. 58
- Figura 19 - Difrátograma no intervalo entre $21,5$ e $25,5^\circ$ (2θ): (a) do precursor WO_3 e das amostras (b) $\text{Al}_{1,3}\text{Ga}_{0,7}\text{W}_3\text{O}_{12}$ e (c) $\text{Al}_{1,2}\text{Ga}_{0,8}\text{W}_3\text{O}_{12}$; Picos característicos do precursor WO_3 monoclinico, fase secundária nas composições $x = 0,7$ e $0,8$, foram evidenciados com (*). 60
- Figura 20 - Difrátograma no intervalo entre $21,5$ e $25,5^\circ$ (2θ) (a) do precursor WO_3 e (b) das composição $\text{AlGaW}_3\text{O}_{12}$. Picos característicos do precursor WO_3 monoclinico, foram identificados com (*). 61
- Figura 21 - Difrátograma da terceira tentativa de síntese de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ no intervalo de 10 à 80° (2θ), ajustado pelo método de LeBail. 62
- Figura 22 - Difrátograma adquirido após 8h a 1200°C dentro do forno MRI na tentativa de acompanhar a reação química dentro do sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, realizada por DRX, ajustado pelo método de LeBail. A aquisição foi realizada a 1150°C . 63
- Figura 23 - Perda de massa em função de temperatura, da amostra $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, inferior a $0,2\%$ em massa até 990°C . 64
- Figura 24 - Difrátograma da composição $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ obtido a 100°C com picos característicos da fase ortorrômbica, refinado pelo método de Rietveld. 65
- Figura 25 - Difrátogramas obtidos a $100, 300, 500, 700$ e 900°C da fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$. 66

- Figura 26 - Curvas de dilatométrica durante o aquecimento e resfriamento de $\text{Al}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{W}_3\text{O}_{12}$ aquecido até 990 °C. 67
- Figura 27 - Faixas de temperaturas da transição de fase das composições monofásicas do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. 68
- Figura 28 - Pico obtido pela primeira derivada da curva dilatométrica da composição $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, na faixa de temperatura onde é evidenciada a expansão abrupta do comprimento da amostra, em consequência da transição de fase. 69
- Figura 29 - Temperatura de transição de fase em função das composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. 70
- Figura 30 - Curvas dilatométricas, na faixa de temperatura onde é evidenciada a expansão da amostra, em razão da transição de fase (a) $\text{Al}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}\text{W}_3\text{O}_{12}$; (b) $\text{Al}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$ 71
- Figura 31 - Espectros Raman de $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,2$ e $0,4$ e (b) $x = 0,6$ e $0,8$; ν_1 marca os modos de estiramento enquanto $\nu_2 \oplus \nu_4$ marcam os modos de dobramento de WO_4 . A falta de completa sobreposição dos vários espectros para uma determinada composição indica falta de homogeneidade. 73
- Figura 32 - Coeficiente de expansão térmica linear em função das diferentes composições monofásicas do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. 76
- Figura 33 - Estrutura cristalina da $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, mostrando tetraedro WO_4 (cinza), compartilhando vértices com octaedro AO_6 (azul), onde $A = \text{Al/Ga}$. 79
- Figura 34 - Gráficos de Kubelka-Munk do precursor de WO_3 monoclínico e do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$: (a) amostras monofásicas e WO_3 ; (b) amostras bifásicas e WO_3 . 81

Lista de tabelas

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Coeficiente de expansão térmica linear de diferentes composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. ²⁰ | 28 |
| Tabela 2 - Coeficiente de expansão térmica intrínseco (α_i) e extrínseco (α_e) de fases da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$. ²⁴ | 32 |
| Tabela 3 - Resistência ao choque térmico de materiais para janelas para infravermelho. ¹⁴ | 40 |
| Tabela 4 - Raios iônicos. ¹⁷ | 48 |
| Tabela 5 - Distâncias iônicas de diferentes composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. | 48 |
| Tabela 6 - Coeficiente de expansão térmica linear, experimental e calculado (pela função linear) das composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas forças de atração iônica. | 49 |
| Tabela 7 - Metodologia aplicada para calcinar as amostras $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ pela técnica de reação em estado sólido. | 62 |
| Tabela 8 - Coeficientes de expansão térmica volumétricos e lineares e grupo espacial das composições monofásicas do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$. *Valor reportado por Woodcock et al. ⁶⁶ | 75 |
| Tabela 9 - Parâmetros de célula unitária, refinados pelo método de Rietveld da fase $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ a 100°C | 77 |
| Tabela 10 - Ângulos de ligação interna no octaedro $\text{Al}(\text{Ga})\text{-O}_6$ e nos tetraedros W1O_4 e W2O_4 da fase $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, obtidos do difratograma adquirido a 100 °C refinado pelo método de Rietveld. | 78 |
| Tabela 11 - Relações semi-quantitativas, para as % atômicas Al/Ga , obtidas por EDS da composição $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$. | 79 |
| Tabela 12 - Ligações presentes no composto $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ e os números de coordenação dos cátions. | 82 |
| Tabela 13 - Soma dos raios iônicos das ligações presentes no composto $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 82 |
| Tabela 14 - Átomos presentes no composto $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas cargas. | 83 |
| Tabela 15 - Energia de ionização, entalpia de atomização e afinidade eletrônica em $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 84 |

Tabela 16 - Entalpia de formação (kJmol^{-1}) de compostos reais e hipotéticos(*). 85

“ Não existe milagre, existe trabalho e progresso, felicidade é consequência.”
Isabel Salomão de Campos

1

Introdução

Expansão térmica é uma propriedade que tem sua origem fundamentada na natureza e força de ligações químicas. No entanto, embora seja raro, alguns sólidos contraem ao serem aquecidos, sobre pressão constante. Esses são os chamados materiais com expansão térmica negativa (ETN)¹. Dentre suas potenciais aplicações destaca-se a utilização em componentes que requerem alta resistência ao choque térmico.

Existem muito relatos de tungstatos da família definida genericamente de $A_2M_3O_{12}$, apresentando o fenômeno de expansão térmica negativa, após a mudança de fase do sistema cristalino de monoclinico para ortorrômbico. Prisco et al.², recentemente reportaram que a figura de mérito de Hasselman para resistência ao choque térmico em condições de aquecimento severo (R) de $Al_2W_3O_{12}$ possui um valor próximo ao da safira, 120 K, material utilizado em janelas infravermelhas para resistência ao choque térmico. Dentre as características desta família destaca-se a alta flexibilidade química, onde o cátion M pode ser tanto Mo^{6+} quanto W^{6+} , enquanto a posição do cátion A pode ser ocupada, completa ou parcialmente, por quase qualquer cátion trivalentes. Cátions A^{3+} maiores dão origem a octaedros mais flexíveis (deformáveis), desta forma, a expansão tende a se tornar mais negativa com o aumento do raio catiônico A^{3+} .^{1,4}

Embora reportadas tentativas, sem sucesso, de sintetizar $Ga_2W_3O_{12}$ por diferentes técnicas, foi demonstrado que é possível introduzir, parcialmente, Ga na posição octaédrica, como já aludido por Zhao et al.⁵, em $ScGaW_3O_{12}$ ^{5, 6}. Partindo desta vertente, esta dissertação teve por objetivo investigar os efeitos da substituição parcial de Al^{3+} ($r = 0,67 \text{ \AA}$) por Ga^{3+} ($r = 0,76 \text{ \AA}$) no coeficiente de expansão térmica da fase $Al_2W_3O_{12}$, assim como determinar o limite de solubilidade de Ga^{3+} na $Al_2W_3O_{12}$, a higroscopicidade de fases sintetizadas e suas eventuais transições estruturais em função da temperatura e detalhes de suas estruturas cristalinas. Sintetizadas através da técnica de reação em estado sólido

foram determinadas as fases estáveis do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 2$) consolidando assim seus coeficientes de expansão térmica (CET) e temperaturas de transição de fase.

A seguir em tópicos uma breve apresentação dos capítulos discutidos nesta dissertação:

- Capítulo 2: Revisão bibliográfica, apresentando de forma sucinta a fundamentação teórica do estudo, iniciando com as teorias da expansão térmica positiva e negativa, evidenciando os fenômenos responsáveis por estas propriedades. Em seguida, são apresentadas as características da família estudada, $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$. O embasamento teórico relacionando, o coeficiente de expansão térmica com o raio catiônico A e força de ligações química, bem como os conceitos básicos que regem a resistência ao choque térmico, são apresentados a seguir. Por fim, foi feita uma breve discussão sobre a escolha da metodologia aplicada na síntese do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.
- Capítulo 3: Visa apresentar os objetivos do estudo.
- Capítulo 4: Apresentação da novidade científica deste estudo, e toda sua fundamentação teórica
- Capítulo 5: Este capítulo descreve os materiais utilizados e técnicas aplicadas para síntese e caracterização do sistema investigado.
- Capítulo 6: Apresenta todos os resultados obtidos nesta dissertação, discutidos através de uma fundamentação teórica.
- Capítulo 7: Conclusões e trabalhos futuros

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fundamentos da Expansão Térmica

A maioria dos materiais alteram suas dimensões com a mudança da temperatura. Comumente, os sólidos expandem ao serem submetidos ao aquecimento, comportamento conhecido como expansão térmica (ET) ou dilatação. Este fenômeno é compreendido, em sua forma mais básica, através da curva de energia potencial em função do espaçamento interatômico para uma molécula diatômica, Figura 1.¹

No ponto mínimo no poço de energia (r_0), à temperatura de 0K, os átomos estão mais próximos e com uma vibração mínima. Inserindo energia térmica ao sistema ocorre um aumento da energia vibracional de E_1 para E_2 , e assim por diante,^{7,8}

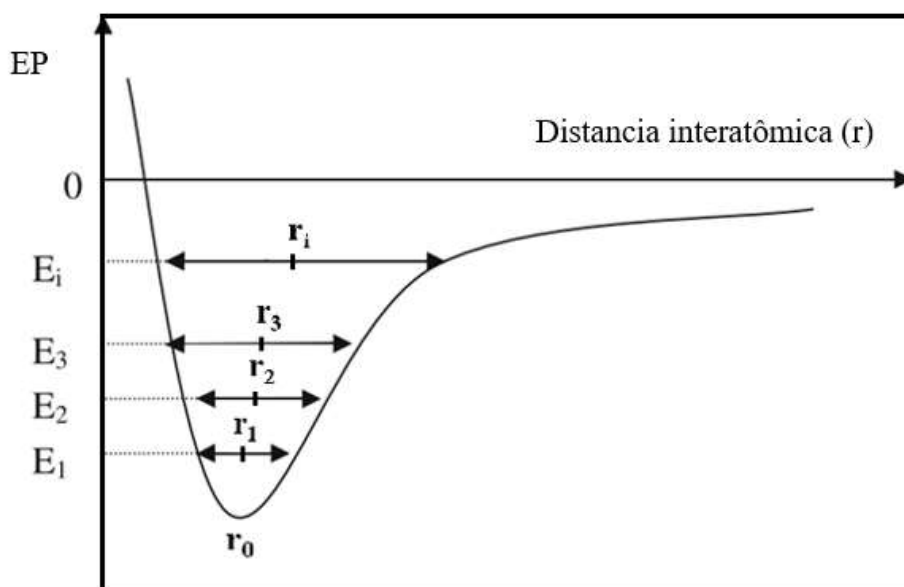


Figura 1 - Energia potencial versus distância interatômica para um sistema não harmônico; distância interatômica média aumenta em função da temperatura.¹

onde, E_i é o nível energético vibracional e r_i a respectiva distância interatômica média.

A assimetria do poço irá determinar as amplitudes vibracionais e as posições médias. Quando o poço é assimétrico (não harmônico), o aumento nos níveis energéticos vibracionais acarreta no aumento da distância interatômica média, tendo como consequência a expansão do material. Ligações químicas mais fortes apresentam um poço de energia potencial mais simétrico e profundo, consequentemente, exibindo um menor CET.⁷

Embora a ET possa ser explicada através do esquema da Figura 1, alguns sólidos apresentam o efeito reverso, ou seja, eles contraem ao serem aquecidos à pressão constante. Estes são materiais de expansão térmica negativa (ETN).

2.2. Expansão Térmica Negativa (ETN)

O fenômeno de expansão térmica negativa (ETN) não pode ser explicado baseado no comportamento das ligações interatômicas ilustradas pela curva de energia potencial, pois ela considera apenas as componentes relacionadas às vibrações longitudinais. De fato, este comportamento surge através de outros mecanismos, capazes de se sobrepor às vibrações longitudinais, tais como vibrações transversais ou mecanismos não vibracionais.⁹

Cabe ressaltar que, o termo “termomiotico” introduzido por Romao et al.¹, do grego “thermo” para calor e “mio” para contração, é amplamente utilizado na literatura para se referir a materiais que possuem a incomum propriedade de contrair ao ser aquecido.

2.2.1. Expansão Térmica Negativa devido às vibrações transversais

O principal mecanismo responsável pela ETN, são os modos vibracionais de baixa frequência. Esses modos, no entanto, só serão capazes de afetar significativamente as propriedades térmicas se determinadas condições cristalográficas forem satisfeitas.¹

Para que esse fenômeno ocorra, a estrutura deve ser aberta (baixa densidade), compostas por tetraedros e/ou octaedros, compartilhando átomos de oxigênio (ou de outro íon com coordenação 2) localizados nos vértices, formando

uma ligação Metal – Oxigênio – Metal (M-O-M) que pode permitir vibrações transversais de átomos de coordenação 2.^{2,10}

Para tanto, os poliedros devem estar conectados através de vértices, os sítios intersticiais vazios e não deve ocorrer transição para fases com estruturas mais densas.¹

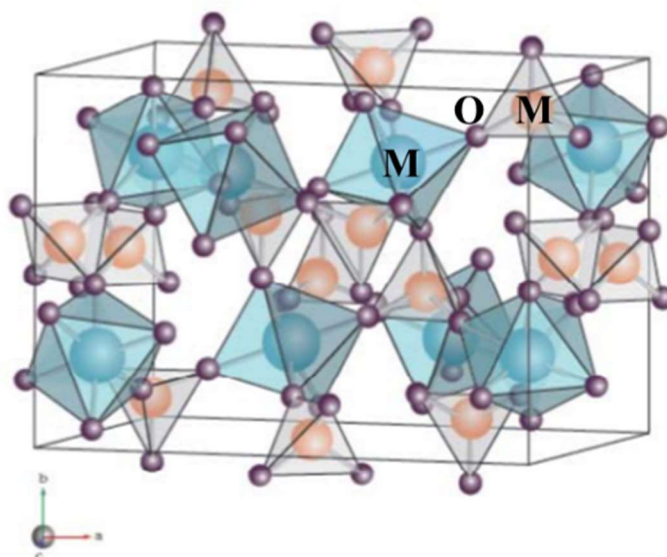


Figura 2 - $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ortorrômbico à temperatura ambiente; octaedro YO_6 compartilhando os vértices com tetraedro MO_4 .¹

Ao aquecer um material com estas características, ocorrem simultaneamente vibrações longitudinais e transversais, a primeira acarretando no aumento da distância entre os metais, enquanto a segunda induz a redução desta distância interatômica.

No entanto, além da estrutura (baixa densidade), os termomioticos possuem outra característica em comum, que são ligações fortes entre M – O, o que permite que os fônons de baixa energia, como as vibrações transversais, possam prevalecer, Figura 3.^{7,11}

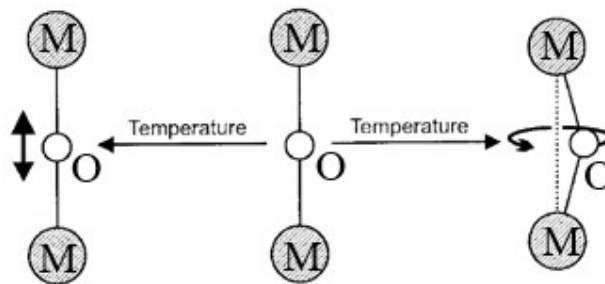


Figura 3 - Vibrações longitudinais e transversais, $M - O - M$ ¹².

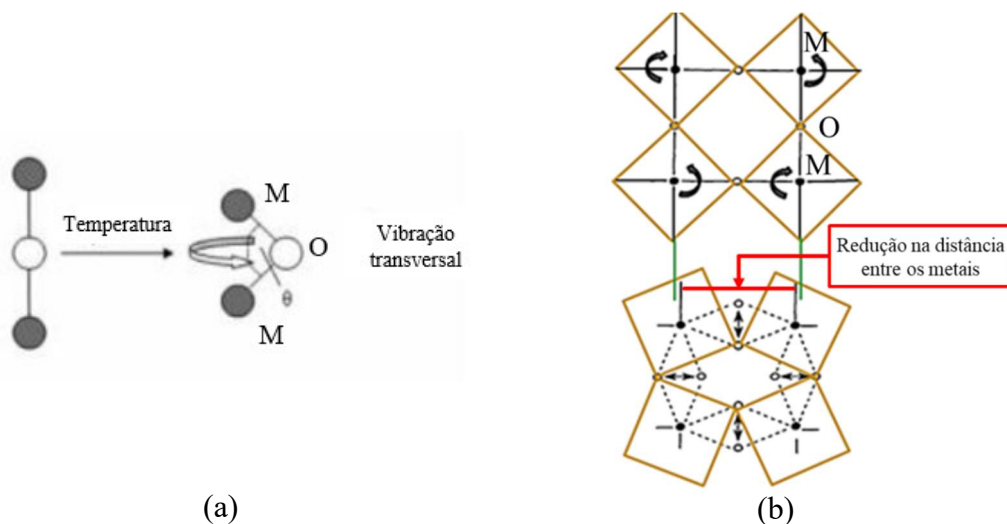


Figura 4 - Esquema da vibração transversal dando origem a NTE: (a) vibrações transversais de um átomo de oxigênio na ligação $M - O - M$ (b) movimentação coordenada dos poliedros responsáveis pela redução da distância $M - M$. ¹⁰

Devido à natureza de compartilhamento de vértices nestas estruturas, as vibrações transversais dos átomos de oxigênio posicionados no vértice dos tetraedros e/ou octaedros (Figura 2), acarretam na movimentação coordenada dos poliedros, diminuindo, desta forma, a distância $M - M$, proporcionando uma redução de volume do material, Figura 4 ¹⁰.

2.3. Coeficiente de Expansão Térmica (CET)

Expansão em um material pode ser isotrópica ou anisotrópica. Quando isotrópica, a expansão do material é a mesma em qualquer direção cristalográfica ao ser submetido ao aquecimento. Neste caso, a expansão térmica pode ser

medida em termos do coeficiente volumétrico α_V , a pressão constante (p), como mostrado na Equação 1.¹²

Equação 1 - Coeficiente de expansão térmica volumétrico.

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Onde V é o volume da amostra e T é a temperatura.

Em sólidos isotrópicos ($\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c$), a relação entre α_V e o coeficiente de expansão térmica linear (α_l) é dada pela Equação 2.¹³

Equação 2 - Relação entre o coeficiente de expansão térmica linear e o volumétrico.

$$\alpha_l = \frac{\alpha_V}{3}$$

No entanto, sólidos anisotrópicos, apresentam diferentes magnitudes ou até sinais de CET em determinadas direções axiais. Portanto, para quantificar a expansão térmica anisotrópica, é comum defini-la em função de uma direção cristalográfica específica, nesses casos, o coeficiente de expansão linear, α_l é obtido conforme a Equação 3,¹²

Equação 3 - Coeficiente de expansão térmica linear

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

onde L é o comprimento da célula unitária na direção do interesse.

De fato, a expansão térmica de um material não respeita exatamente uma função linear com a temperatura. Portanto, ao determinar o coeficiente de expansão térmica de um material é importante notar que deverá ser dada a temperatura ou range de temperatura para o qual o coeficiente de expansão foi calculado.¹⁴

2.4.

Família $A_2M_3O_{12}$

Materiais com a fórmula geral $A_2M_3O_{12}$, apresentam coeficientes lineares de expansão térmica abrangendo a faixa de baixo positivo ($2,4 \times 10^{-6} K^{-1}$) à negativo ($-9 \times 10^{-6} K^{-1}$), incluindo zero, tido como os CTE na faixa de $10^{-7} K^{-1}$. Fases de expansão térmica negativa (ETN) ou próxima a zero, vem sendo muito exploradas, e dentre suas características destacam-se: flexibilidade química, transição de fase de estrutura monoclinica para ortorrômbica e expansão térmica anisotrópica.^{15, 16}

2.4.1.

Flexibilidade química

Uma das características mais atrativas da família $A_2M_3O_{12}$ é de possuir uma considerável flexibilidade química da estrutura, composta por tetraedros e/ou octaedros compartilhando seus vértices (vide Figura 2). A posição tetraédrica pode ser ocupada pelos cátions Mo^{+6} ou W^{+6} e a octaédrica ocupada por qualquer um dos dezesseis cátions trivalentes, variando o tamanho catiônico desde Al (raio iônico 0.675 \AA)¹⁷ até Gd (raio iônico 1.075 \AA)¹⁷, ou uma solução sólida substitucional destes. A possibilidade de sintetizar soluções sólidas substitucionais, torna possível a formação de fases $A_2M_3O_{12}$ ortorrômbicas com coeficientes de expansão térmica controlados.^{15, 16, 18–22}

2.4.1.1.

Efeito da substituição do cátion A sobre o coeficiente de expansão térmica

O mecanismo responsável por neutralizar a expansão térmica positiva são as chamadas vibrações transversais, que causam uma ligeira distorção dos poliedros, especialmente do octaedro AO_6 . A distorção do poliedro é usualmente correlacionada com o raio catiônico A. Em geral, raios catiônicos maiores resultam numa maior distorção no poliedro. No entanto, a distorção dos octaedros para materiais da família $A_2M_3O_{12}$ não aumenta de forma linear com o aumento do raio catiônico, Figura 5.³

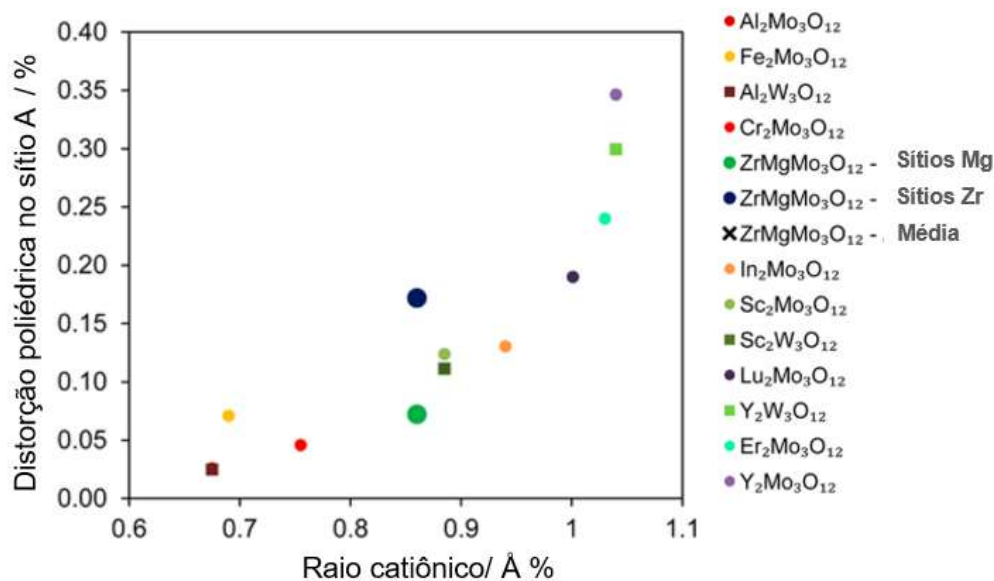


Figura 5 - Distorção poliédrica (AO_6) em função do raio catiônico A^{3+} na família $A_2M_3O_{12}$.⁴

O parâmetro de distorção de volume (v) do poliedro, proposto por Makovicky et al.²³, foi introduzido por Marinkovic et al.⁴ para estudo dos materiais da família $A_2M_3O_{12}$ para avaliar quantitativamente a distorção poliédrica inerente (distorções observadas nas menores temperatura em que os dados estão disponíveis) e foi observado que este parâmetro está fortemente correlacionado com o coeficiente de expansão térmica linear (α_l) de diferentes membros da família $A_2M_3O_{12}$, Figura 6.

Analisando a Figura 6, é possível observar que embora as fases $Y_2Mo_3O_{12}$ e $Y_2W_3O_{12}$ possuam o mesmo cátion A, o octaedro YO_6 distorce mais em $Y_2Mo_3O_{12}$, o que explica o fato de seu CTE ser menor.⁴

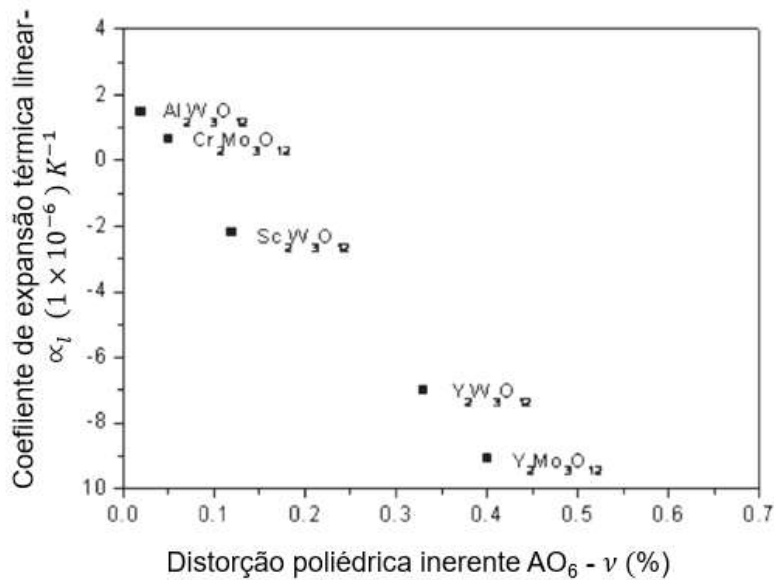


Figura 6 - Coeficiente de expansão térmica linear (α_l) em função da distorção poliedrica inerente AO_6 (v) de membros da família $A_2M_3O_{12}$.¹

O coeficiente de expansão térmica em materiais $A_2M_3O_{12}$ é inversamente proporcional à distorção inerente do poliedro AO_6 , definido como a diferença entre o volume do poliedro real e um poliedro ideal.²³

Poliedros rígidos evidenciam distorções estáticas; estas distorções não são favorecidas termicamente, não influenciando, desta forma, na ETN da fase. A rigidez do poliedro AO_6 é regida pela mudança do cátion A.⁴

Romao et al.³ sugerem que a distorção dos poliedros AO_6 pode ser racionalizada, em termos da magnitude das forças de atração (F_a) entre o cátion $A^{2+/3+/4+}$ e o ânion O^{2-} . Para estimar essa força atrativa utiliza-se a Equação 4:

$$F_a = \frac{-kZ_+Z_-e^2}{r_o^2}$$

Equação 4- Força de atração entre o cátion $A^{2+/3+/4+}$ e o ânion O^{2-} .

onde, k é a constante de Coulomb (ou constante eletrostática) é igual a $8,987 \times 10^9 \text{ Nm}^2/\text{C}^2$, Z_+ é a valência média dos cátions, e é a carga do elétron $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, Z_- a valência média dos ânions, e r_o é soma dos raios catiônicos e aniônicos.

Os coeficientes de expansão térmica de materiais da família $A_2M_3O_{12}$ em função de distorção inerente ao octaedro (AO_6) e da força de atração iônica, são evidenciados na Figura 7.⁴

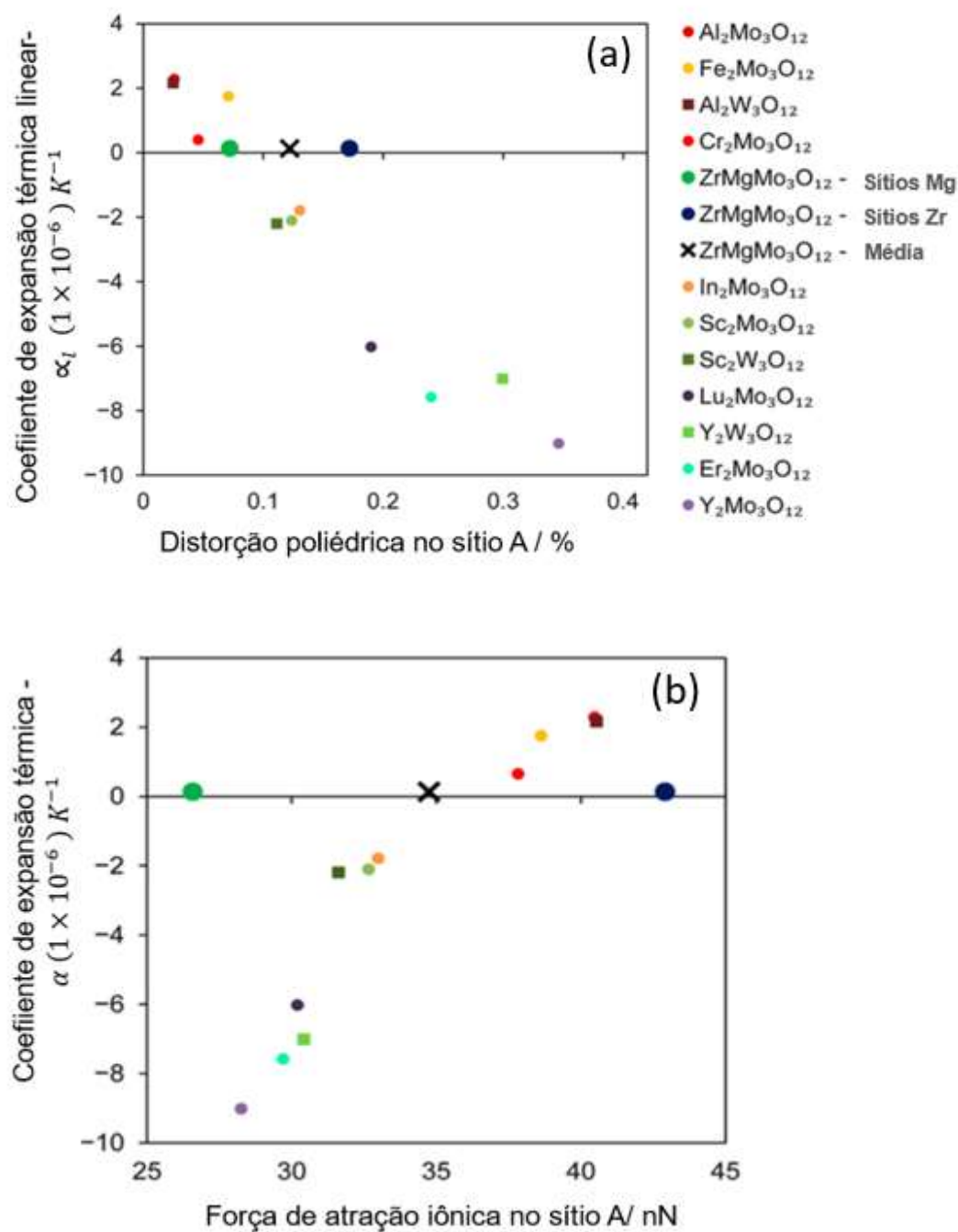


Figura 7 - Coeficientes de expansão térmica de materiais da família $A_2M_3O_{12}$ em função de: (a) distorção inerente ao octaedro (AO_6) (b) Força de atração iônica.⁴

Quanto maior o raio catiônico, mais fracas as ligações $A^{3+} - O^{2-}$, consequentemente, menos rígidos serão os octaedros, por conseguinte mais negativo será o coeficiente de expansão térmica.

Por outro lado, raios catiônicos menores evidenciam ligações $A^{3+} - O^{2-}$ mais fortes, formando octaedros mais rígidos inibindo fônons de baixa energia como as vibrações transversais, desta forma mais positivo será o CTE. Como reportado por Dasgupta et al.²⁴ ao estudar os efeitos da substituição parcial de Al^{3+} ($r = 0,535\text{\AA}$) por Sc^{3+} ($r = 0,745\text{\AA}$) em relação ao coeficiente de expansão térmica da fase $Al_2W_3O_{12}$, Tabela 1.

Tabela 1 - Coeficiente de expansão térmica linear de diferentes composições do sistema $Al_{2-x}Sc_xW_3O_{12}$.²⁰

| Composto | $\alpha_l (x10^{-6}C^{-1})$ |
|-----------------------------|-----------------------------|
| $Al_{1,9}Sc_{0,1}W_3O_{12}$ | 2,171 |
| $Al_{1,6}Sc_{0,4}W_3O_{12}$ | 1,779 |
| $Al_{1,2}Sc_{0,8}W_3O_{12}$ | 1,546 |
| $Al_{0,8}Sc_{1,2}W_3O_{12}$ | 0,818 |
| $Al_{0,3}Sc_{1,7}W_3O_{12}$ | -1,1 |

2.4.2. Transição de fase

Outra característica importante da família $A_2M_3O_{12}$ é a existência de uma transição de fase de monoclinica para ortorrômbica. A conectividade em ambas as estruturas cristalinas é a mesma: octaedro AO_6 compartilhando seus vértices com seis tetraedros MO_4 que compartilham todos os seus vértices com os AO_6 adjacentes. Esta mudança de fase ocorre devido à quebra de ligações secundárias oxigênio-oxigênio entre poliedros vizinhos, resultando em mais espaço vazio no sistema cristalino ortorrômbico. Nenhuma ligação primária é quebrada durante este evento. A transição de fase é conduzida termodinamicamente pelo aumento da entropia vibracional na transição para uma estrutura menos densa

(ortorrômica), causando mais desordem (isto é, aumento de configurações distintas) na distribuição da energia térmica sobre os osciladores harmônicos (átomos). Por conseguinte, a fase ortorrômica é estável a altas temperaturas, já a monoclinica é estável a baixas temperaturas, portanto, a transição monoclinica para ortorrômica é reversível. Como fases monoclinicas são mais densas que as ortorrômicas o fenômeno de ETN só ocorre na segunda.^{1,25,26,27}

Sleight et al.²⁸, reportaram uma importante correlação entre a temperatura de transição da fase monoclinica para ortorrômica na família $A_2M_3O_{12}$ e a eletronegatividade (EN) do cátion (A), mostrando que quanto mais eletronegativo for o cátion, maior a temperatura de transição de fase. Posteriormente, Evans et al.²⁵, destacaram o efeito da eletronegatividade do cátion na carga efetiva negativa do oxigênio. À medida que a eletronegatividade do cátion (A) aumenta, a carga efetiva negativa do oxigênio diminui. Assim, são induzidas ligações secundárias entre os dipolos induzidos Oxigênio – Oxigênio aumentando a temperatura de transição de fase, uma vez que é essa ligação mais forte que impedindo a transição de fase para uma estrutura de maior volume. Desta forma, são observadas temperaturas de transição de fase mais altas para molibdatos de Fe e Cr comparadas aos compostos com cátions trivalentes de menor eletronegatividade, como pode ser visto na Figura 8.^{4, 23}

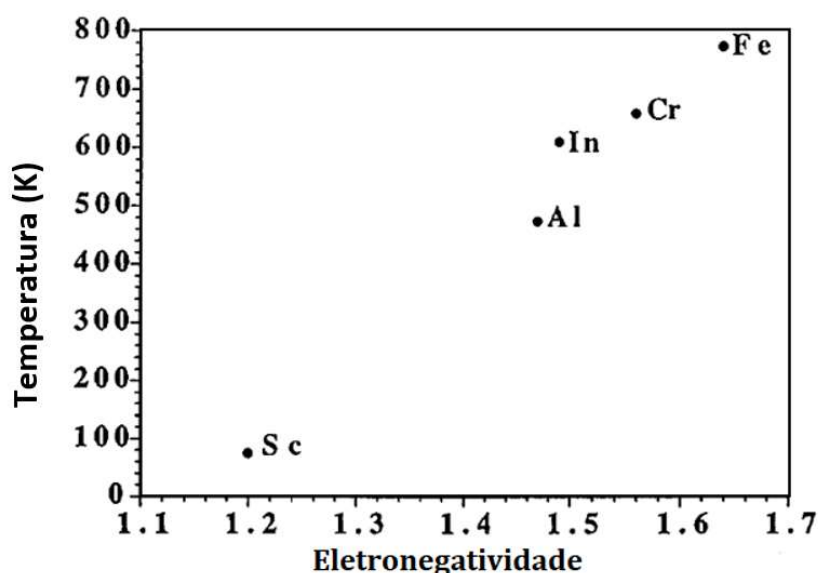


Figura 8 - Temperatura de transição de fase monoclinica para ortorrômica de compostos $A_2Mo_3O_{12}$, versus a eletronegatividade do cátion A^{3+} .²⁵

Considerando um tungstato e um molibdato de um mesmo cátion A^{3+} , a transformação da fase de monoclinica para ortorrômbica ocorre a temperaturas mais altas para o composto $A_2Mo_3O_{12}$ do que para $A_2W_3O_{12}$, pois, Mo^{6+} (1,8) é mais eletronegativo que W^{6+} (1,7).²⁵

O que irá determinar qual polimorfo $A_2M_3O_{12}$ existe em determinada condição é a termodinâmica e a cinética da reação.²⁷

A entalpia de formação dos compostos da família $A_2M_3O_{12}$, a partir dos óxidos simples, apresenta uma dependência consideravelmente linear com a eletronegatividade do cátion (A); com o aumento da eletronegatividade do cátion a entalpia se torna mais positiva.²⁷

Fases ortorrômbicas da família $A_2M_3O_{12}$ (A = metal de terras raras) são geralmente termodinamicamente estáveis a uma temperatura próxima da temperatura ambiente.⁴

Nassau et al.²⁹, investigou o fenômeno de polimorfismo no sistema $A_2W_3O_{12}$ de diferentes elementos de terras raras. Esses tungstatos foram separados em três grupos, classificados de acordo com o sistema cristalino, raio iônico e temperatura (Figura 9). No grupo I $A_2W_3O_{12}$ (A = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) a fase observada era monoclinica (Grupo espacial: $C2/c$), não apresentando transição de fase.

O grupo II (A = Gd, Tb, Dy), evidencia fase monoclinica (Grupo espacial: $P2_1/a$) a baixas temperaturas, e uma transformação de fase para ortorrômbica a temperaturas mais altas, conseqüentemente, estes materiais só apresentam ETN em temperaturas elevadas. Estas fases são higroscópicas à temperatura ambiente.

Já no grupo III, $A_2W_3O_{12}$ (A = Ho, Er, Tm, Yb e Lu) é altamente higroscópico, a fase ortorrômbica (Grupo espacial: $Pnca$), estável a temperatura ambiente, é tri-hidratada, não havendo transição de fase.²⁹

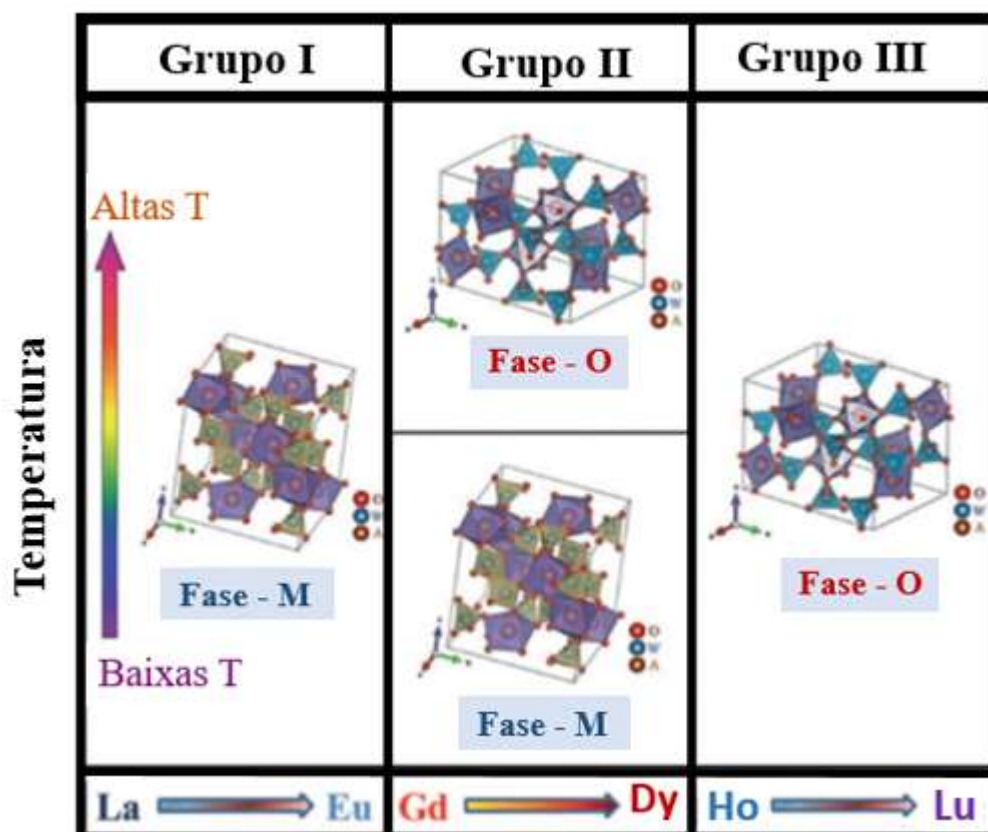


Figura 9 - Representação esquemática de vários tipos de estrutura no sistema $A_2W_3O_{12}$ com diferentes elementos de terras raras; a fase M representa a fase monoclínica e a fase O representa a fase ortorrômbica.³⁰

2.4.3. Expansão térmica anisotrópica

Materiais da família $A_2M_3O_{12}$ são anisotrópicos, ou seja, o material apresenta diferentes valores de expansão térmica ao longo dos eixos cristalográficos. A anisotropia pode causar uma discrepância significativa entre o CET intrínseco, medido através de métodos de difração de raios X *in situ* (mede a expansão térmica do material baseado nas mudanças nos parâmetros de rede da célula unitária), e o CTE extrínseco, obtido por dilatometria (analisa a mudança no comprimento de uma peça em função da temperatura). Esta discrepância é um dos maiores problemas observados na aplicação de barras de cerâmicos termomiméticos, pois eles podem apresentar expansão térmica negativa, mesmo quando a expansão térmica da célula unitária é ligeiramente positiva, como é o caso de $Al_2W_3O_{12}$, Tabela 2.^{25,1}

Quando um corpo sólido é exposto a variações de temperatura, a mudança de dimensões ocorrerá devido ao surgimento de diferentes efeitos originados em escalas atômicas (intrínsecas) ou microestruturais (extrínsecas). As contribuições intrínsecas alteram os parâmetros de rede e são classificadas em vibracional (assimetria do poço potencial e modos de vibrações transversais) ou não-vibacionais (eletrônico, magnético, rotação molecular ou estresse residual). Os coeficientes de expansão térmica de materiais fase cúbica da família AM_2O_8 , por exemplo, apresentam coeficientes intrínsecos e extrínsecos muito próximos. Por outro lado, em cerâmicos de ETN não-cúbicos, adicionais contribuições extrínsecas (microtrincas) podem ser formadas quando os corpos são resfriados, consequente da anisotropia do material. Estas microtrincas são fechadas durante o aquecimento, provocando uma redução no volume, resultando em uma diferença significativa entre o CTE intrínseco e o extrínseco.^{1, 30}

Para $Sc_2W_3O_{12}$, a contração térmica ao longo dos eixos a e c é acoplada à expansão térmica ao longo do eixo b . Este é um comportamento típico de materiais desta família, embora algumas fases possam apresentar uma expansão térmica praticamente isotrópica, como por exemplo $Al_{1,6}In_{0,4}W_3O_{12}$, Tabela 2.²⁵

Tabela 2 - Coeficiente de expansão térmica intrínseco (α_i) e extrínseco (α_e) de fases da família $A_2M_3O_{12}$.²⁴

| Composto | $\alpha_e (1 \times 10^{-6})$ | $\alpha_i (1 \times 10^{-6})$ |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $Sc_2W_3O_{12}$ | -11 | -2,2 |
| $Sc_2Mo_3O_{12}$ | -5 | -1,1 |
| $Al_2W_3O_{12}$ | -3 | +2,2 |
| $Al_{1,6}In_{0,4}W_3O_{12}$ | +1,5 | +1,6 |
| $Zr_2W_2P_2O_{12}$ | -6 | -3 |

A formação de microtrincas, também dificulta a reprodução do coeficiente de expansão térmica em diferentes ciclos térmicos de dilatométrica, como reportado por Evans et al.³¹, para $Sc_2W_3O_{12}$ na Figura 10.

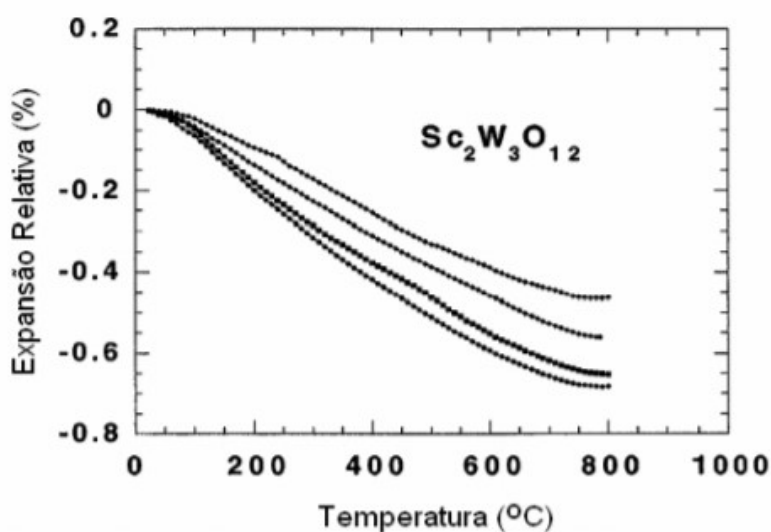


Figura 10 - Expansão térmica para o $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ por dilatometria, medições repetitivas para uma mesma amostra.³²

2.4.4. Higroscopicidade

Como discutido na seção 2.4.2, materiais da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ podem apresentar sistemas cristalinos, monoclínico ou ortorrômbico. Ambos descendem da estrutura cristalina do tipo garneto, que possui três diferentes ambientes de cátions totalmente ocupados: octaédrica, tetraédrica e cúbica. Enquanto um garneto possui ocupação completa do poliedro de coordenação 8 (cúbica), eles estão totalmente vazios nas estruturas da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, criando microcanais.¹

Fases como $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, são altamente higroscópicas, devido à passagem de moléculas de água nos microcanais, sendo que estas moléculas de água podem amorfizar, parcialmente, estas fases à temperatura ambiente. Ao estudar a absorção de água da fase $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Wu et. al, identificou que na presença de H_2O , o O da molécula de água se liga ao cátion Y^{3+} e os dois H formam ligação de hidrogênio com o O mais próximo de $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Desta forma, ao absorver água, a célula unitária de $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ encolhe e as ligações de hidrogênio entre H_2O e $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dificultam os modos vibracionais que induzem à ETN. Os óxidos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ com cátions A^{3+} grandes são altamente higroscópicos, e a ETN é comprometida à temperatura ambiente.^{1, 15}

2.5.

Outras propriedades térmicas

Quando um corpo sólido é aquecido ou resfriado, a distribuição da temperatura interna dependerá do seu tamanho e da sua forma, da condutividade térmica do material e da taxa de mudança de temperatura. Tensões térmicas podem ser estabelecidas como um resultado de gradientes de temperatura através do corpo, que são frequentemente causadas por rápido aquecimento ou resfriamento ³².

2.5.1.

Capacidade Calorífica e outras propriedades térmicas

A capacidade calorífica de um material, C , pode ser expressa de duas formas, a volume constante (C_V) ou a pressão constante (C_P). Geralmente, a capacidade calorífica teórica é dada a um volume constante, enquanto a obtida experimentalmente à pressão constante.

Quando o sistema é isotrópico, C_V e C_P são relacionados como mostrado na Equação 5. ³³

$$C_P - C_V = \frac{\alpha_V^2 TV}{\beta_T}$$

Equação 5. Relação entre capacidade calorífica de um material, a volume constante (C_V) o a pressão constante (C_P). ³³

onde, α_V é o coeficiente de expansão térmica, β_T compressibilidade isotérmica, T temperatura e V volume.

Para materiais anisotrópicos, deve ser levado em consideração o tensor de expansão térmica e a constante elástica do material.¹

Os dois principais modelos teóricos de capacidade calorífica de sólidos são os de Einstein e Debye.

O modelo de Einstein, afirma que ao reduzir a temperatura, estamos desocupando termicamente os níveis energéticos vibracionais, considerando todos os átomos do sólido vibrando com a mesma frequência ν (frequência de Einstein), retratando que a capacidade calorífica tende a zero quando temperatura é igual a 0K, e descrevendo bem a lei Dulong- Petit (descreve que em temperaturas muito

altas, todos os modos são totalmente excitados, o C_V por célula unitária aproxima-se do limite de $3NR$, onde R é a constante do gás molar e N o número de moles). Porém em temperaturas baixas o modelo não consegue descrever bem a redução da capacidade calorífica (a capacidade calorífica reduz com mais lentidão do que o proposto por Einstein).^{1, 33}

O modelo de Debye considera uma distribuição de frequências até uma frequência máxima, ν_D (frequência de Debye), representando melhor a verdadeira dinâmica de rede.³³

Um sólido monoatômico é melhor representado pelo modelo de Debye. No entanto, sólidos poliatômicos devem ser representados pelos dois modelos. A vibração do cristal como um todo, deve ser definida pelo modelo de Debye e as vibrações internas específicas definidas pelo modelo de Einstein.

A temperatura de Debye é determinada pela Equação 6.³³

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B}$$

Equação 6. Temperatura de Debye.³³

onde h é a constante de Planck e k_B a constante de Boltzmann.

Em geral, é assumido que toda a rede seja parecida com o modelo Debye, e utilizados dados de baixa capacidade térmica, para quantificar a rigidez da rede por meio da temperatura efetiva de Debye, θ_D^{eff} . O valor de θ_D^{eff} pode ser determinado a partir da Equação 7.¹

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \frac{12}{5} \pi N k_B \left(\frac{T}{\theta_D^{eff}} \right)^3 + O(T^5) + \dots$$

Equação 7. Capacidade calorífica de um material, a volume constante (C_V), obtida através da temperatura efetiva de Debye θ_D^{eff} .¹

Geralmente, a capacidade calorífica de um material pode ser prevista com precisão através da adição estequiométrica das capacidades térmicas de seus elementos sólidos, ou de seus óxidos constituintes. No entanto, para materiais ETN, este modelo de aditividade constituinte pode subestimar significativamente

a capacidade calorífica, devido a estrutura mais aberta a os modos de vibraçionais de baixa frequência que dão origem a ETN.¹

A velocidade do som de um material, pode ser obtida através da Equação 8.

$$v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Equação 8. Velocidade do som de um material.¹

onde E é o modulo de Young e ρ é a densidade.

2.5.2. Condutividade térmica

O coeficiente de condutividade térmica em sólidos não-condutores possui uma relação direta com a capacidade calorífica, a velocidade de propagação de ondas elásticas cuja velocidade é igual à do som em determinado sólido, e com o caminho médio livre, λ , utilizando-se a equação de Debye, como pode ser observado na Equação 9.

$$K = \frac{C_V v_s \lambda}{3}$$

Equação 9. Coeficiente de condutividade térmica.¹

O grande número de fônons de baixa frequência em termomioticos interferem nos fônons acústicos de transporte de calor, reduzindo o caminho médio livre, em comparação com materiais com expansão positiva, levando a valores muito baixos de condutividade térmica.^{2,35} Em materiais com baixa condutividade térmica, torna-se ainda mais crucial estes possuírem expansão térmica próxima a zero para que eles possam apresentar elevada resistência ao choque térmico.

A difusividade térmica determina a taxa em que a temperatura é difundida no material com tempo, e é obtida pela Equação 10:

$$\text{Difusividade térmica} \left(\frac{m^2}{s} \right) = \frac{k}{C_p \rho}$$

Equação 10- Difusividade térmica.³⁵

onde k é a condutividade térmica, C_p a capacidade calorífica por grama (J/gK), e ρ a densidade (g/m^3). Quanto maior a difusividade térmica, mais rápida a mudança de temperatura.

2.5.3. Resistência ao choque térmico

Quando um material é exposto a uma mudança de temperatura, i.e. ao fluxo de calor, surge um gradiente de temperatura. A resistência deste material à fratura sob estas condições é denominado resistência térmica ou resistência ao choque térmico.³⁶

Considerando uma janela para a radiação de infravermelho (Figura 11) instalada para permitir a obtenção de informações térmicas de um forno ou de um ambiente industrial, sua superfície voltada para dentro estará mais quente e expande mais que a superfície em contato com a parte exterior, causando uma tensão térmica entre o lado mais expandido e o menos expandido. Se esta tensão exceder à tensão para a propagação instável da falha crítica, a janela de infravermelho quebrará.



Figura 11 - Janela de Inspeção Termográfica.³⁷

2.5.4.

Figura de mérito para resistência ao choque térmico

A figura de mérito para resistência ao choque térmico pode ser usada para uma comparação semi-quantitativa da resistência ao choque térmico de diferentes materiais. Quanto maior for esta figura de mérito, maior será o fluxo de calor ou alteração de temperatura que o material aguentará sem que ocorra a falha.^{14, 37}

São utilizados dois tipos de figuras de mérito de Hasselman, dependendo se a energia térmica inserida no sistema terá tempo de difundir da superfície quente para dentro do material. O parâmetro que governa a taxa de difusão térmica é chamado de número de Biot, β :

$$\text{Biot number} \left(\frac{W}{m^2 K} \right) = \beta = \frac{th}{k}$$

Equação 11. Número de Biot.¹⁴

onde t é a espessura do material, h é o coeficiente de transferência de calor para superfície e k a condutividade térmica do material. O coeficiente de transferência de calor descreve a energia que entra no material por unidade de área, pela diferença entre a temperatura da atmosfera e a superfície. Um número de Biot elevado significa que o calor se move lentamente de uma superfície do material para a outra. Por outro lado, quando o calor se move rapidamente através do material o número de Biot é baixo.^{14, 37}

Quando $\beta \gg 1$ a figura de mérito para resistência ao choque térmico severo, causado pelo rápido aquecimento de um objeto com baixa condutividade térmica, é definida pela Equação 12:

$$R = \frac{\sigma(1 - \nu)}{Y|\alpha|}$$

Equação 12. Figura de mérito para resistencia ao choque térmico severo.¹⁴

onde, σ é o módulo de ruptura, ν o coeficiente de Poisson, $|\alpha|$ - magnitude do coeficiente de expansão térmica linear e Y é o módulo de Young.³⁸

Quando $\beta \ll 1$ a figura de mérito para resistência ao choque térmico moderado R' , causada por um aquecimento lento em um material que possui alta condutividade térmica, é obtida pela equação 13:

$$R' = \frac{\sigma(1 - \nu)k}{Y|\alpha|}$$

Equação 13. Figura de mérito para resistência ao choque térmico moderado.¹⁴

onde k é a condutividade térmica.

Desta forma, torna-se necessário o cálculo do número de *Biot* (β) para determinar qual figura de mérito deverá ser utilizada. Em materiais expostos a um elevado choque térmico, como as janelas de infravermelho, a taxa de aquecimento é muito grande de forma que o calor não pode ser espalhado pelo material, a condutividade térmica nestes casos é desconsiderada. Para estes materiais deve-se calcular R .¹⁴

As duas figuras de mérito para aquecimento moderado possuem uma relação direta com o módulo de ruptura e a condutividade térmica. No entanto, são inversamente proporcionais ao módulo de Young e ao coeficiente de expansão térmica, desta forma, quanto mais próximo a zero for o coeficiente de expansão linear maior serão as figuras de mérito de Haseselman.²

2.5.5.

Resistência ao choque térmico de materiais para janelas para infravermelho

Dentre os materiais que permitem a passagem de comprimentos de onda infravermelhos médios (3-5 μm), o silício evidencia o maior valor de R' , mas para manter suas propriedades sua temperatura limite de trabalho é de 260°C, devido à absorção de elétrons livres na camada de condução. A safira e o óxido de magnésio possuem uma alta resistência ao choque térmico, no entanto, MgO não está disponível comercialmente na forma transparente.

Dos materiais de 2 cores, ou seja, que permitem a passagem de comprimento de onda infravermelhos longos e médios (3-5 e 8-14 μm), arsenieto de gálio se destaca para aplicações que exigem elevada resistência ao choque

térmico, no entanto, possui uma temperatura limite de 460°C, o que restringe sua aplicação. Germânio, também, apresenta limite de utilização até 100°C.¹⁴

O diamante possui R' 1 ou 2 ordens de grandeza maiores que os outros materiais devido a sua alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. No entanto, ele requer mais desenvolvimento antes de estar disponível nos tamanhos e formas requeridos e a preços acessíveis, Tabela 3.¹⁴

Tabela 3 - Resistência ao choque térmico de materiais para janelas para infravermelho.¹⁴

| Material | Coeficiente de expansão $\alpha(10^{-6}K^{-1})$ | Módulo de Young E (Gpa) | Condutividade térmica k(W/m-K) | Coeficiente De Poisson ν | Resistência Mecânica S (Mpa) | Figura de mérito | |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|----------|
| | | | | | | R' | R |
| | | | | | | (moderado) | (severo) |
| Midwave | | | | | | | |
| MgO | 10.5 | 142 | 14.7 | 0.27 | 125 | 0.9 | 0.06 |
| Safira | 5.3 | 344 | 36 | 0.27 | 300 | 4.3 | 0.12 |
| Y ₂ O ₃ | 6.6 | 173 | 13.5 | 0.3 | 160 | 1.3 | 1.1 |
| La-doped Y ₂ O ₃ | 6.6 | 170 | 5.3 | 0.3 | 160 | 0.5 | 0.1 |
| Espinélio | 5.6 | 193 | 14.6 | 0.26 | 190 | 1.9 | 0.13 |
| Si | 2.6 | 131 | 163 | 0.28 | 120 | 41 | 0.25 |
| 2- color (long wave + midwave) | | | | | | | |
| GaAs | 5.7 | 83 | 55 | 0.31 | 100 | 8.0 | 0.15 |
| Ge | 6.1 | 103 | 59 | 0.28 | 90 | 6.1 | 0.10 |
| Long wave | | | | | | | |
| Diamond(CVD) | 0.8 | 1143 | 2000 | 0.07 | 200 | 410 | 0.20 |

Unidades: R' $\rightarrow 10^3 W / m$; R $\rightarrow 10^3 K$.

2.6.

Métodos de síntese

Dependendo do processo de síntese pode-se obter a mesma fase cristalina com tamanhos de cristais diferentes e graus de aglomeração distintos. As técnicas de síntese de cerâmicas são geralmente classificadas em dois grupos: sínteses de alta energia, como reação do estado sólido, e de baixa energia como sol-gel, reações hidrotérmicas e co-precipitação. A maioria das sínteses industriais

de pós, para aplicação em cerâmicas, são por meio do método convencional, uma reação em estado sólido. Por outro lado, os métodos por via úmida, como coprecipitação, síntese hidrotérmica e sol-gel, são utilizados para síntese de nanopartículas.³⁹

2.6.1. Reação em estado sólido

O método de reação em estado sólido, também conhecido como mistura de óxidos, utiliza como reagentes de partida, carbonatos, óxidos metálicos ou outros sais adequados.

Os reagentes iniciais são misturados e, quando possível, moídos no intuito de reduzir o tamanho de partículas, aumentando assim as áreas superficiais específicas. Esta técnica de síntese de materiais necessita que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, do ponto de vista estequiométrico para um produto final quimicamente homogêneo.⁴⁰

A mistura obtida é calcinada em altas temperaturas para viabilizar a interdifusão dos cátions. Devido ao curto caminho de difusão, a velocidade inicial da reação é rápida. Uma ilustração esquemática da síntese é mostrada na Figura 12, os óxidos genéricos AO e BO₂ são utilizados para a formação do composto ABO₃.⁴¹

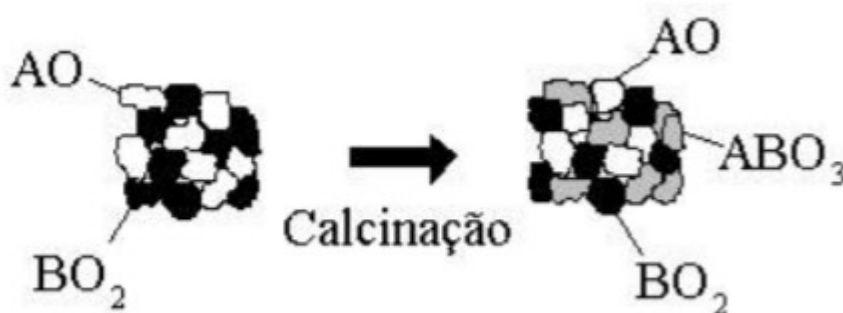


Figura 12 - Ilustração esquemática da reação em estado sólido entre AO e BO₂, $AO + BO_2 \rightarrow ABO_3$.⁴²

Dentre as vantagens das reações de estado sólido, destaca-se a pronta disponibilidade de precursores de óxidos e. Estas reações também são

convenientes para preparações em escala laboratorial, quando o objetivo é estudo preliminar de um sistema novo⁴².

No entanto, esta técnica possui várias características indesejadas. O método de reação em estado sólido necessita a utilização de altas temperaturas e a obtenção de um produto monofásico está estreitamente relacionada à homogeneidade da mistura dos reagentes. Portanto, é comum a obtenção de produtos com caráter multifásico, com uma grande distribuição de tamanho de partícula e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes devido as temperaturas elevadas.⁴¹

2.7.

Espetroscopia Raman

Ao interagir com os elétrons e núcleos dos átomos, a radiação eletromagnética pode ser absorvida, espalhada ou transmitida. Essas interações dão origem a diferentes técnicas espectroscópicas, que permitem obter informações sobre a estrutura molecular, ligações químicas, níveis de energia, identificação e quantificação de elementos químicos e moléculas.

A espectroscopia Raman é um tipo de espectroscopia vibracional. Nesta técnica, uma intensa radiação eletromagnética (normalmente gerada por um laser) interage com os átomos e radiação de diferentes comprimentos de onda são espalhadas, produzindo uma impressão digital espectral única de vibrações atômicas. É necessária uma intensa fonte de luz na espectroscopia Raman, pois apenas um em cada 10^{-6} - 10^{-8} fótons serão espalhados de forma a gerar sinal Raman⁴³

Quando a radiação é espalhada, a maior parte dos fótons são espalhados elasticamente, ou seja, a radiação espalhada tem a mesma energia que a radiação incidida. Esse tipo de espalhamento não traz nenhuma informação a respeito da estrutura e composição molecular e é chamado de espalhamento Rayleigh (Figura 13). No entanto, uma pequena fração da radiação pode ser espalhada inelasticamente, ou seja, com energia diferente da inicial.⁴⁴ Existem dois tipos de espalhamento inelástico (Figura 13):

- 1) Espalhamento Stokes: no espalhamento Stokes ocorre quando os átomos no cristal (no estado vibracional fundamental) absorvem a energia do fóton incidente

e são promovidos a um estado vibracional de maior energia; o fóton incidente perde energia em relação ao seu estado original e o comprimento de onda da luz dispersa é deslocado em direção à extremidade vermelha do espectro eletromagnético.⁴³

2) Espalhamento Anti-Stoke: no espalhamento anti-Stokes, a energia, dos átomos já excitados, é transferida para o fóton incidente, por conseguinte, os átomos associados a essa vibração específica decaem para seu estado fundamental. O comprimento de onda da luz espalhada é deslocado em direção ao extremo azul do espectro.⁴³

O espalhamento Anti-Stokes ocorre com menor frequência do que o espalhamento Stokes porque requer que os átomos já estejam em um estado vibracional de maior energia quando o laser interage com ele.

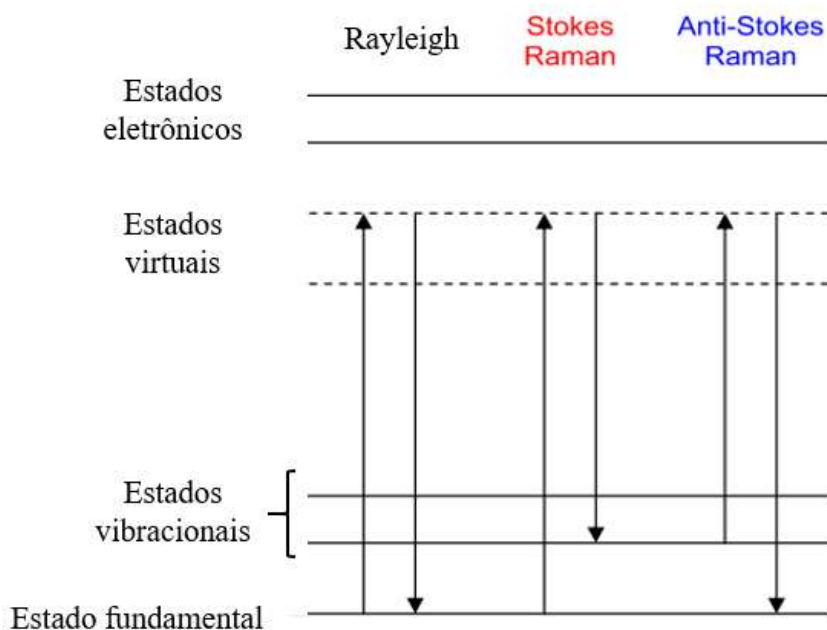


Figura 13 - Diagrama de energia vibracional mostrando as transições em vários tipos de espectros.⁴⁴

Quando a radiação incidente interage com o cristal, os átomos começam a oscilar na mesma frequência da radiação incidente. A medida em que um átomo oscila, seus elétrons são puxados em várias direções, resultando na deformação da nuvem eletrônica. Com a movimentação dos elétrons em relação ao núcleo do átomo, é produzida uma separação de cargas no átomo, chamada dipolo (o átomo se torna polarizado). Mudanças na polarizabilidade de átomos ligados estão relacionados a modos vibracionais ativos na Espectroscopia Raman. A maneira

como os átomos ligados em um cristal podem dobrar, esticar ou girar, ou seja, seus graus de liberdade de movimento, depende da simetria do cristal.⁴³

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo sistemático do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, fundamentando essa escolha no efeito, previamente descrito, da substituição de cátions dentro da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ sobre o CET, no intuito de obter uma fase com o potencial para alta resistência ao choque térmico.

3.2. Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar, através da técnica de reação em estado sólido, as diferentes composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e caracterizá-las a fim de determinar o limite de solubilidade do Ga^{3+} no $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. Além disso, verificar se Ga^{3+} substitui Al^{3+} nas proporções estequiométricas propostas durante as sínteses.
- 2) Determinar o efeito do Ga^{3+} sobre o campo de estabilidade térmica das fases ortorrômbicas, as que demonstram ETN ou próxima a zero.
- 3) Determinar o efeito do Ga^{3+} sobre as temperaturas de transição da fase monoclinica para a ortorrômbica.
- 4) Verificar o grau de higroscopicidade para a região monofásica do sistema.
- 5) Empregar espectroscopia Raman para compreender melhor a qualidade de pós sintetizados.
- 6) Com base nos cálculos teóricos da entalpia de formação da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ verificar se é possível sintetizá-la por reação no estado sólido.

4. Fundamentação teórica

4.1.

Estudo do efeito da substituição de Al^{3+} por Ga^{3+} no coeficiente de expansão térmica da fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

$\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ é uma das fases mais estudadas da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ devido a sua química simples, baixo custo e potencial aplicação onde uma alta resistência ao choque térmico é requerida. Seu coeficiente de expansão térmica é estimado entre $1,5 \times 10^{-6}$ e $2,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^{43,44}. Prisco et al.,², recentemente reportaram que a figura de mérito para resistência ao choque térmico severo (R) de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ compactado possui um valor semelhante ao da safira (120 K), material utilizado em janelas infravermelhas com alta resistência ao choque térmico.

A recentemente fundamentada relação entre a substituição de cátions dentro da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ com o CET, surge como uma forte linha de estudo, a fim de otimizar a capacidade desta família em resistir a rápida mudança de temperatura. Partindo desta vertente, a substituição parcial de Al^{3+} por cátions maiores (Y^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+}) foi reportada por vários autores ⁴⁷⁻⁴⁸, no intuito de se obter CETs menores que o da fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Sugimoto et al.⁴⁹, investigaram a substituição de Al^{3+} ($r = 0,675 \text{ \AA}$) por Ga^{3+} ($r = 0,76 \text{ \AA}$), sintetizando as composições através da técnica de reação em estado sólido. O estudo do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) apontou como limite de solubilidade a fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, sendo demonstrado através da técnica de dilatometria que a incorporação de Ga^{3+} aumenta a temperatura da transição de fase acima da temperatura ambiente. No entanto, não existem relatos na literatura do CETs destas fases.

Vale a pena destacar que poucos artigos estudaram a presença de Ga^{3+} na posição octaédrica. Fu-Sheng et al. ²¹⁴⁹, investigaram o comportamento do CETs na substituição parcial de Sc^{3+} ($r = 0,885 \text{ \AA}$) por Ga^{3+} ($r = 0,76 \text{ \AA}$) na rede cristalina da fase $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, observando que ao adicionar gálio na estrutura, o

coeficiente de expansão térmica linear inicialmente igual à $-2.44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aumenta, tendendo, desta forma, à zero.

Baseado neste estudo, é possível observar uma tendência linear na relação entre a presença de Ga^{3+} e os CETs das composições do sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ (Figura 14). Esta tendência linear, foi explorada nesta dissertação no intuito de determinar a composição a partir da qual o sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ apresentaria um coeficiente de expansão térmica próximo à zero (na faixa de 10^{-7} K^{-1}).

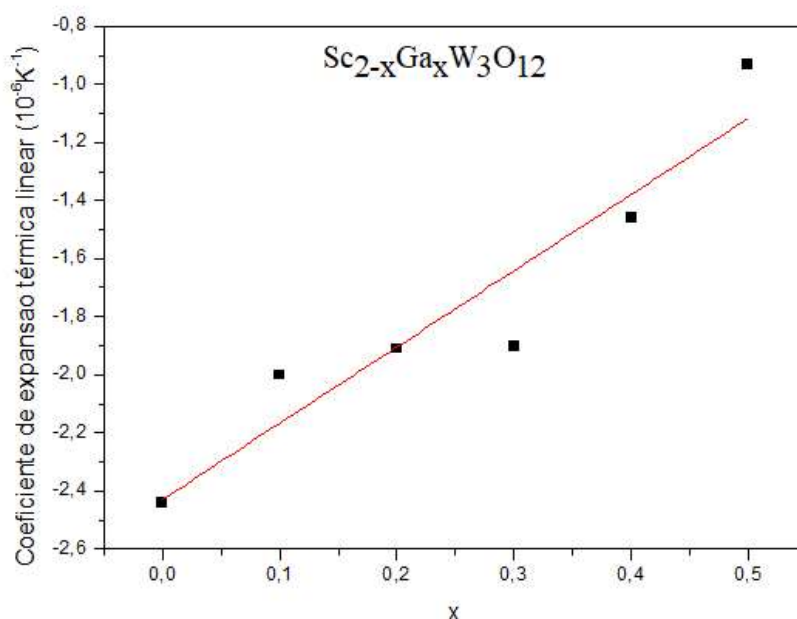


Figura 14 - Coeficiente de expansão térmica linear do sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. Valores reportados por Fu-Sheng et al.²¹

A função linear empregada para calcular o coeficiente de expansão térmica teórico do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ foi obtida utilizando o coeficiente de expansão térmica da fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ reportado por Woodcock et al.⁴⁵ e o da composição $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, encontrado neste estudo e detalhado posteriormente.

Função linear do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$:

$$\alpha (\times 10^{-6}) = -0,9x + 1,5$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica e x o número de átomos de Gálio.

As forças de atração entre os cátions Al^{3+} e Ga^{3+} e o ânion O^{2-} , para as diferentes composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ foram calculadas utilizando a Equação 4.

O cálculo foi realizado utilizando as valências padrões dos cátions, $[Al^{3+}]$ e $[Ga^{3+}]$, e a do ânion $[O^{2-}]$, enquanto as distâncias entre os íons, foram obtidas considerando-se a fração em peso dos cátions, das respectivas composições, como exemplificado na Equação 14. As Tabelas 4 e 5 mostram os raios iônicos e a distância iônica entre A^{3+} e O^{2-} no octaedro (r_0) calculadas nesta dissertação, respectivamente.

Tabela 4 - Raios iônicos.¹⁷

| Íons | Raios ($\times 10^{-10}m$) |
|-----------|---------------------------------|
| Al^{3+} | 0,675 |
| Ga^{3+} | 0,76 |
| O^{2-} | 1,26 |

Tabela 5 - Distâncias iônicas de diferentes composições do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$.

| Composição do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ | Fração de Al | Fração de Ga | $r_0(\times 10^{-10}m)$ |
|--------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| $Al_2W_3O_{12}$ | 1 | 0 | 1,94 |
| $Al_{1,8}Ga_{0,2}W_3O_{12}$ | 0,9 | 0,1 | 1,94 |
| $Al_{1,6}Ga_{0,4}W_3O_{12}$ | 0,8 | 0,2 | 1,95 |
| $Al_{1,4}Ga_{0,6}W_3O_{12}$ | 0,7 | 0,3 | 1,96 |
| $Al_{1,2}Ga_{0,8}W_3O_{12}$ | 0,6 | 0,4 | 1,97 |
| $AlGaW_3O_{12}$ | 0,5 | 0,5 | 1,98 |

$$r_0 = (0,9 \times 0,675) + (0,1 \times 0,76) + 1,26$$

Equação 14. Cálculo da distância iônica da composição $Al_{1,8}Ga_{0,2}W_3O_{12}$

Analisando a Tabela 6, é possível constatar que, teoricamente, a substituição parcial de Al^{3+} por Ga^{3+} diminui a força de atração iônica e, por conseguinte, torna os coeficientes de expansão térmica menores, sendo que a partir da composição $Al_{1,4}Ga_{0,6}W_3O_{12}$ o sistema apresentaria um CET próximo à zero.

Tabela 6 - Coeficiente de expansão térmica linear, experimental e calculado (pela função linear) das composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas forças de atração iônica.

| | Força de atração iônica (nN) | Coeficiente de expansão (Experimental) (10^{-6} K^{-1}) | Coeficiente de expansão (Calculado) (10^{-6} K^{-1}) |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 36,96 | 1,5 | - |
| $\text{Al}_{1,8}\text{Ga}_{0,2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 36,64 | - | 1,32 |
| $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 36,32 | 1,14 | - |
| $\text{Al}_{1,4}\text{Ga}_{0,6}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 36,00 | - | 0,96 |
| $\text{Al}_{1,2}\text{Ga}_{0,8}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | 35,69 | - | 0,78 |
| $\text{AlGaW}_3\text{O}_{12}$ | 35,39 | - | 0,6 |

As forças de atração iônica de fases da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, foram calculadas nesta dissertação (utilizando as valências padrões), e plotadas em função de seus respectivos coeficientes de expansão térmica.³ Analisando a Figura 15, é possível observar que as fases do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ apresentariam o potencial para expansão térmica próxima a zero.

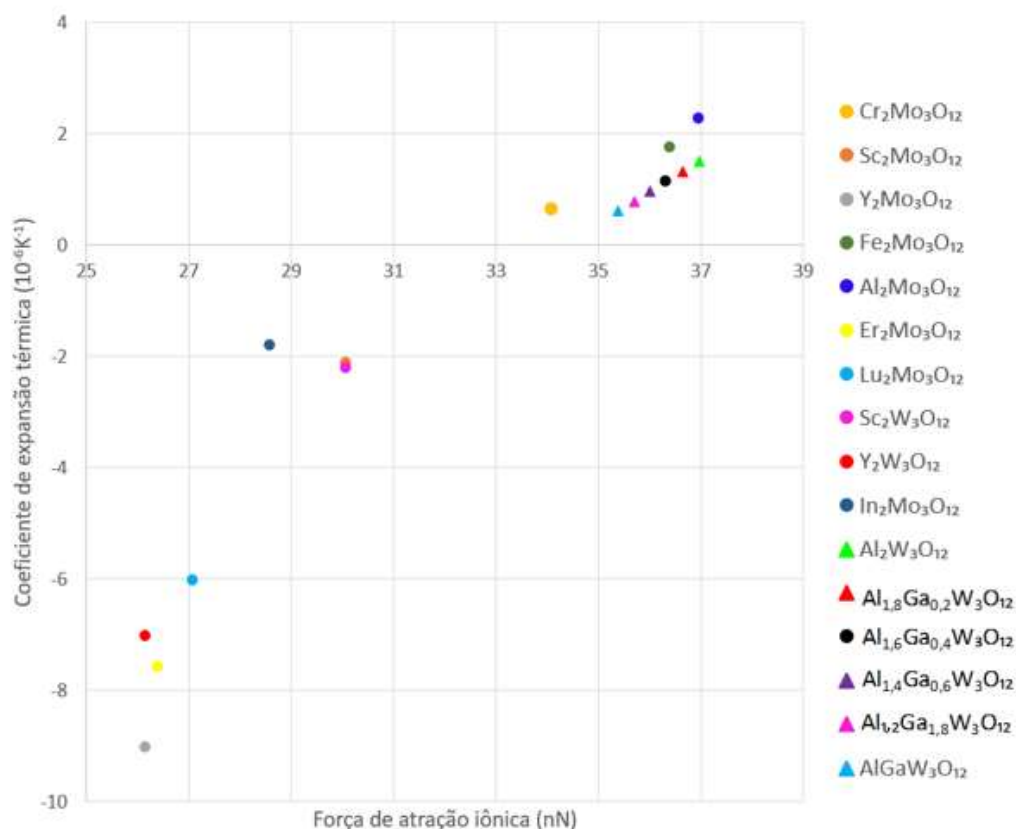


Figura 15 - Coeficiente de expansão térmica linear, experimental (●) e calculado (▲) das composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e fases da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas forças de atração iônica.

4.2.

Avaliação da estabilidade de fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ do sistema pela equação de Kapustinskii e pelo ciclo de Born-Haber

A equação empírica de Kapustinskii foi utilizada para determinar a energia de rede da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, a fim de, em seguida, calcular, através do ciclo Born-Haber, sua entalpia de formação.

A equação de Kapustinskii calcula a energia de rede E_o de um cristal predominantemente iônico.

$$E_o \text{ [kJ/mol]} = \frac{-Kv|z^+||z^-|}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

Equação 15. Equação de Kapustinskii.⁵¹

onde, $K = 1.2025 \times 10^{-4} \text{ J.m.mol}^{-1}$, q (“softness parameter”) = $3.45 \times 10^{-11} \text{ m}$, z_+ , z_- = cargas de cátion e ânion, r_0 = distância interatômica (soma dos raios do cátion e do ânion).

A equação generalizada de Kapustinskii é utilizada para determinar a energia de rede de um cristal que contém múltiplos íons, baseado nos raios iônicos ou utilizando raio termoquímico para íons complexos.

$$E_c [\text{kJ/mol}] = \frac{2427.8}{\langle r \rangle} \left(1 - \frac{q}{\langle r \rangle} \right) \left(-\frac{1}{2} \sum n_k z_k^2 \right)$$

Equação 16. Equação generalizada de Kapustinskii.⁵¹

onde, n_k = número de cargas no sistema, z_k = valor de cargas. Nesta equação, $q = 0,345 \text{ \AA}$ e $\langle r \rangle$ = média ponderada dos raios iônicos, o que depende do número de cada tipo de par cátion – ânion. Por exemplo, $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ possui seis ligações Al-O e oito W-O, neste caso:

$$\langle r \rangle = \frac{(\text{Al-O}_{\text{soma dos raios iônicos}} \times 6) + (\text{W-O}_{\text{soma dos raios iônicos}} \times 8)}{14}$$

Equação 17. Média ponderada dos raios iônicos em $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$.

O termo de Kapustinskii para uma unidade de fórmula química, que determina as interações em um sistema de carga é a soma $\left(-\frac{1}{2} \sum n_k z_k^2 \right)$.

Esta equação, corroborada com o raio iônico de Goldschmidt, prediz com sucesso a energia de rede. Glasser et al.³⁰, reportou que o valor encontrado por esta equação, normalmente possui um erro menor do que 5% do valor experimental.

O ciclo de Born-Haber⁵² é baseado na lei de Hess que determina que a variação da entalpia de uma reação química depende apenas dos estados inicial e final, não importando o caminho da reação. Esta variação de entalpia é calculada a partir de uma equação de soma simples. Ciclo de Born-Haber para compostos iônicos, baseado na lei de Hess:

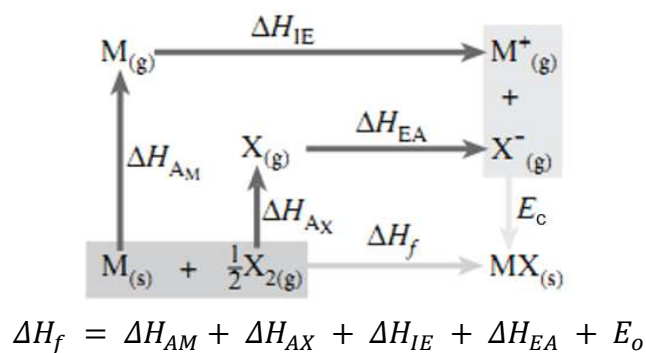


Figura 16 - Ciclo Born-Haber⁵¹.

onde, ΔH_{AM} e ΔH_{AX} são as entalpias de atomização do metal (sublimação) e do não-metal (dissociação da molécula diatômica), respectivamente. ΔH_{IE} e ΔH_{EA} são a entalpia de ionização e a afinidade eletrônica, respectivamente, enquanto E_o é a energia da rede cristalina. O somatório representa a entalpia de formação (ΔH_f) de 1 mol de cristal de $MX_{(s)}$, dos íons: $M^+_{(g)}$ e $X^-_{(g)}$.

5. Métodos e Materiais

5.1. Reação em estado sólido $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$

As soluções sólidas foram sintetizadas utilizando os óxidos, Al_2O_3 , pureza ~ 99.83% (Almatis), Ga_2O_3 e WO_3 , pureza $\geq 99.9\%$, da Sigma- Aldrich, como precursores.

A técnica de reação em estado sólido foi empregada para estudar o sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 2$). Para tanto, os reagentes Al_2O_3 , Ga_2O_3 e WO_3 , foram inicialmente pré-aquecidos a 500°C durante 30 minutos a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Após o pré-aquecimento, os precursores foram pesados, baseado no cálculo estequiométrico de cada composição, homogeneizados manualmente em um graal de ágata durante 2 horas e então prensados a uma pressão de 500 MPa , durante 1 minute. O corpo verde foi levado ao forno, onde foi aquecido a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir 1100°C , mantido a esta temperatura por 72 horas, e então, retirado após o resfriamento. Todos os tratamentos térmicos foram realizados no forno tubular em ar, Tubular Maitec-INTI FET 1600/6/H.

Foram realizadas tentativas de sintetizar pela técnica de reação em estado sólido a fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ às temperaturas de 1100, 1150 $^\circ\text{C}$ no intervalo entre 8 e 72 horas, seguidos de resfriamento no forno ou têmpera (água destilada e gelo). Além disso, uma tentativa de acompanhar a reação química dentro do sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ foi realizada por Difração de Raios X in situ (DRX) em uma câmara de alta temperatura (MRI) a vácuo (10^{-2} mbar). O pó pré-misturado dos óxidos precursores foi deixado por 8h a 1200°C , e após esse período os dados DRX foram adquiridos ao longo do intervalo entre 10° e 80° (2Theta), utilizando o passo de $0,01^\circ$ e tempo de aquisição de 2,5s.

5.2. Técnicas de caracterização

Os pós calcinados foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) e DRX *in situ* no difratômetro D8 Advance (Bruker, Germany) equipado com a câmera reacional XRK 900 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria), utilizando radiação de Cu K α . Os difratogramas a temperatura ambiente foram adquiridos em um intervalo de 10° a 80° (2 theta) com passo de 0,01° (2,5 s por passo). Os difratogramas *in situ* foram obtidos entre 100 e 900°C, com varredura a cada 200°C ao ar. Os dados foram refinados utilizando o método de Le Bail, a fim de determinar o CET intrínseco e estudar as transições de fase. O refinamento de Rietveld foi utilizado para a fase Al_{1.6}Ga_{0.4}W₃O₁₂ à 100°C, no intuito de investigar a substituição parcial de Al⁺³ por Ga⁺³ na estrutura cristalina. Para isso foi empregado o software Topas 4.2.

No intuito de determinar as eventuais transições de fase as amostras calcinadas foram submetidas a dilatometria, utilizando o equipamento NETZSCH dilatometer DIL 402C (Selb, Germany). A análise foi realizada de 30 a 1000°C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/*min* e uma taxa de resfriamento de 3 °C/*min*, em ar. A temperatura de transição de fase foi determinada pela derivada da curva dilatométrica.

A higroscopicidade das composições foi investigada através da análise termogravimétrica usando um Analisador Térmico Simultâneo da Perkin–Elmer (STA-6000)). As amostras foram submetidas ao aquecimento de 30 a 950 °C, utilizando uma taxa de 10 °C/*min* ao fluxo de ar (20 mL/*min*).

Os material calcinado foi submetido a análise de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FE-SEM) JSM-6701F (JEOL Ltd., Tóquio, Japão) em modo de elétrons secundários operando a 10 e 15 kV. A composição química foi examinada por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Os espectros Raman foram coletados na geometria de retroespalhamento, através de um microscópio ligado a um espectrômetro de grade tripla (Jobin Yvon T64000 da marca Horiba), equipado com um detector CCD – (*charge-coupled device*) - refrigerado por efeito Peltier. As amostras foram excitadas por uma linha de laser 532 nm, e as fendas do espectrômetro foram definidas para

uma resolução de 2 cm^{-1} . Utilizamos uma lente objetiva de microscópio da Olympus com aumento de 20X, distância focal de 19 mm e abertura numérica de 0.35. Usando a relação $(\phi) = 1.22 \times \lambda / \text{AN}$; onde AN é a abertura numérica da lente objetiva, e λ é o comprimento de onda da radiação, o diâmetro do “spot” do laser foi estimado em cerca de $1.8 \text{ }\mu\text{m}$. Os espectros foram tomados utilizando duas cumulações de 10s em cada região espectral.

Os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram adquiridos pelo espectrômetro de refletância difusa (DRS) nas amostras do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ com $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$, bem como no precursor WO_3 (monoclínico, $\text{P2}_1/\text{n}$) no espectrômetro de Perkin-Elmer Lambda 650 UV/Vis, utilizando o padrão de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os espectros de DRS adquiridos foram plotados pela função de Kubelka-Munk para estimar a energia de banda proibida indireta.

6. Resultados e Discussões

6.1.

Avaliação do limite de solubilidade de Ga^{3+} no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.

No intuito de determinar o limite de solubilidade de Ga^{3+} no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e de analisar as estruturas formadas, as diferentes composições estudadas foram caracterizadas pela técnica de Difração de Raios X e seus difratogramas ajustados pelo método de LeBail.

Determinou-se que os difratogramas a temperatura ambiente das composições $x = 0,2; 0,4; 0,5$ (Figura 17), correspondem a uma estrutura monofásica do sistema cristalino monoclinico ($P2_1/a$). Diferente, portanto, de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ que é ortorrômbico ($Pbcn$) a temperatura ambiente.

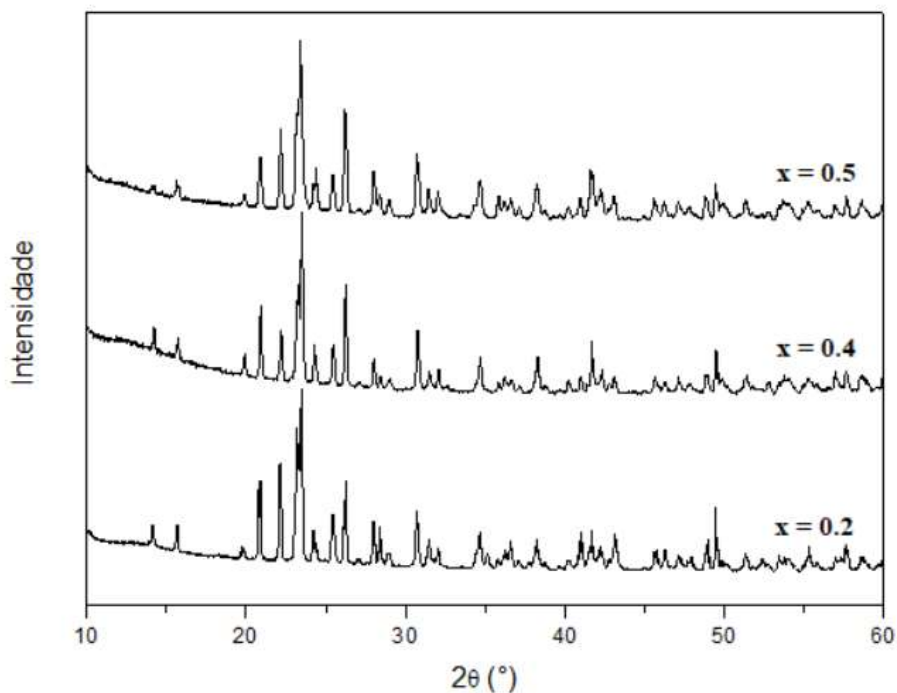
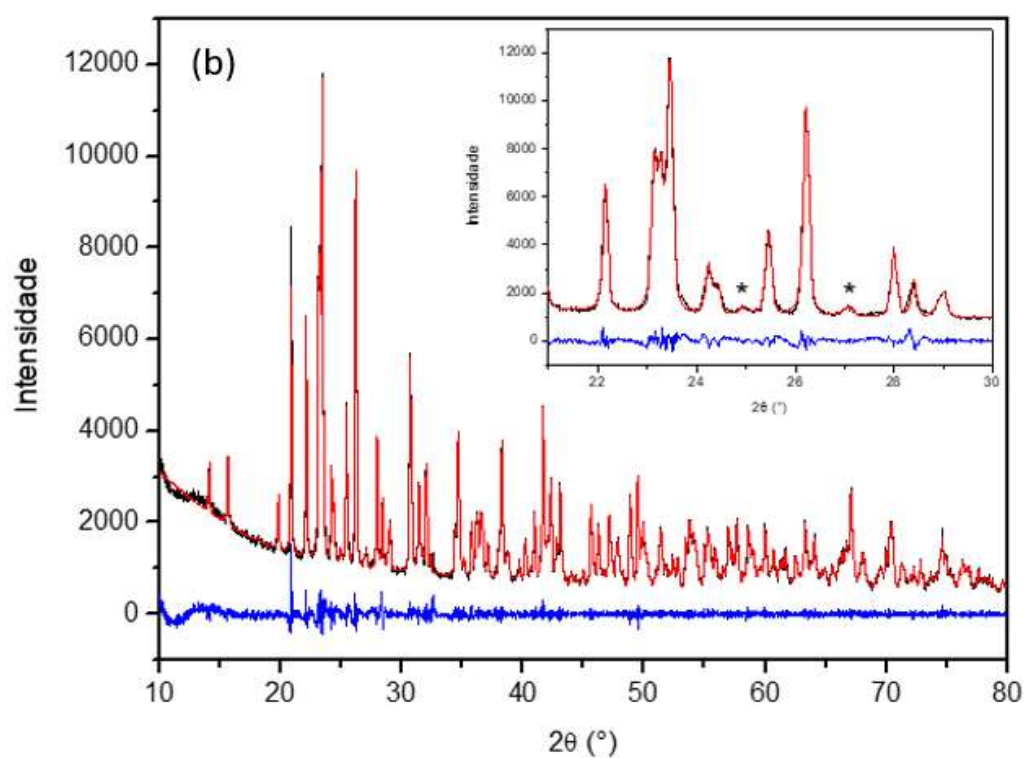
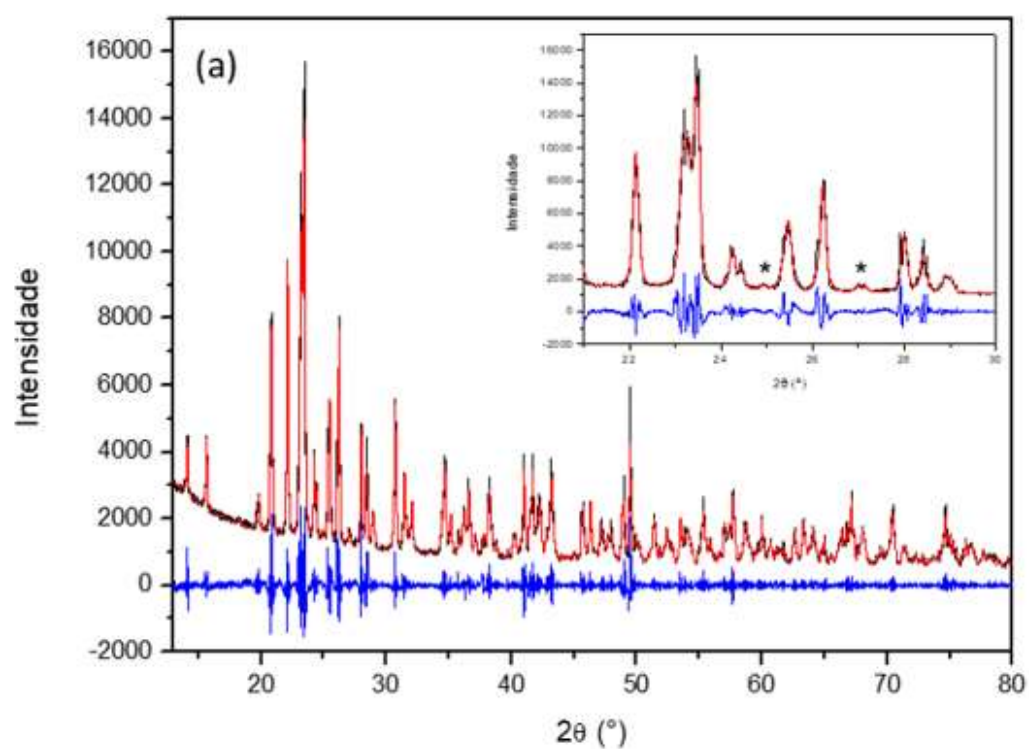


Figura 17 - Difratogramas da composição $x = 0,2; 0,4; 0,5$ do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ no intervalo de 10 à 80° (2θ).

Os dois picos de baixa intensidade, marcados na Figura 18, a $24,8^\circ$ e $27,2^\circ$, são associados a baixa simetria do grupo espacial $P2_1/a$ monoclinico, que não aparecem nos grupos espaciais $Pbcn$ e $Pna2_1$ do sistema ortorrômbico da família $A_2M_3O_{12}$.



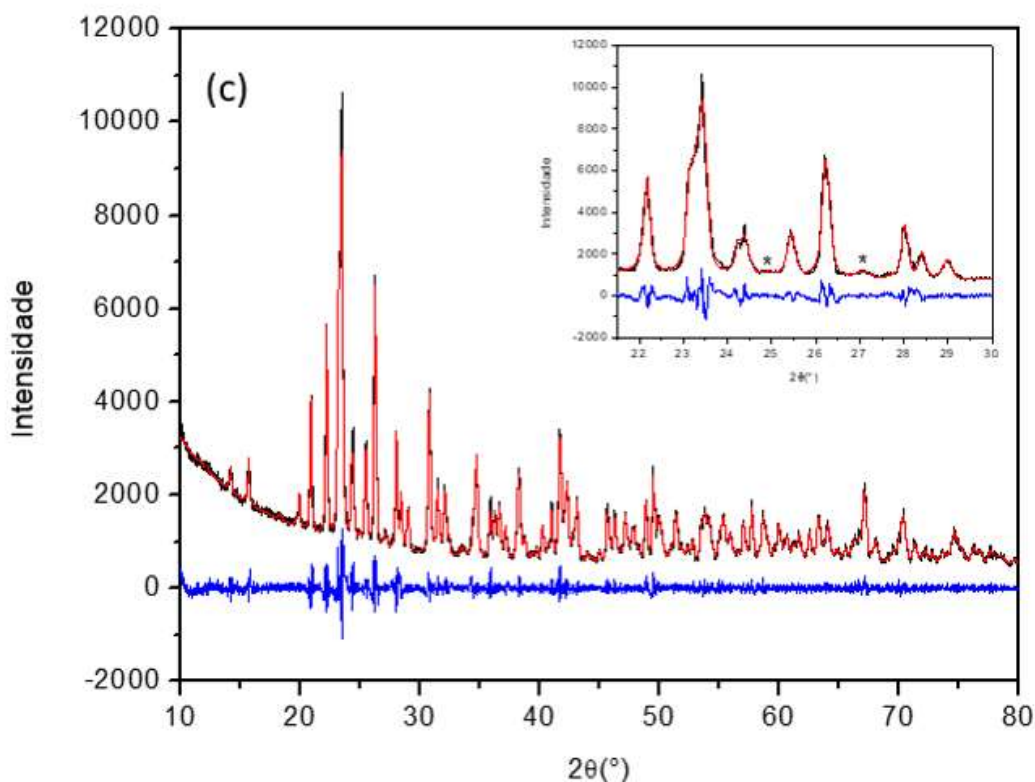


Figura 18 - Difratoograma no intervalo de 10 à 80° (2θ), ajustado pelo método de LeBail das composições: (a) $\text{Al}_{1,8}\text{Ga}_{0,2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ (b) $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ (c) $\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}\text{W}_3\text{O}_{12}$. (*) Picos associados a baixa simetria do grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$ monoclinico.

O surgimento destes picos foi reportado por Miller et al.⁵³, na transição da fase $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$ ortorrômbico para monoclinico através dos difratogramas obtidos a 180, 160 e 120K. Posteriormente, ao estudar as propriedades físicas da fase $\text{In}_{0,5}(\text{ZrMg})_{0,75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Prisco et al.,²⁶, identificaram a presença destes picos no difratograma a temperatura ambiente.

Outra importante característica observada no difratograma em fases monoclinicas da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ é o formato do pico de maior intensidade, localizado em $\sim 23,5$ (2θ), (vide Figura 18).⁵⁴ Este pico apresenta um aspecto distinto no difratograma de sistemas cristalinos ortorrômbicos nesta família, se subdividindo em dois picos.⁴⁹

As composições $x \geq 0,6$, evidenciaram a presença de WO_3 (PDF: 01-089-4476). Portanto, o limite de solubilidade de Ga^{3+} no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ está entre $0,5 \leq x \leq 0,6$, o mesmo estabelecido para o sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ²¹,

embora Sugimoto et al.⁴⁹, tenham reportado que para este sistema ($\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$), o limite de solubilidade seja a composição $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$. Vale ressaltar que a diferença entre os raios catiônicos de Ga^{3+} e $\text{Al}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ são de 13% e 17%, respectivamente. Dentre os tungstatos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, somente os sistemas $\text{Al}_{2-x}\text{Y}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁴⁹ e $\text{Al}_{2-x}\text{B}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁵⁵ foram reportados exibindo um limite de solubilidade, $x < 0,1$ e $x \leq 0,2$, respectivamente, menor que nos sistemas contendo Ga^{3+} . Este comportamento foi atribuído a grande diferença ($> 50\%$) entre os raios catiônicos Al^{3+} e $\text{Y}^{3+}/\text{B}^{3+}$, que ocupam a posição central octaédrica, causando deformação nas ligações químicas, aumentando assim a energia interna e induzindo a instabilidade termodinâmica da fase.

No entanto, já foram reportados na literatura sistemas, como $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2-2x}(\text{ZrMg})_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ que apresentam solubilidade completa, embora os raios catiônicos sejam mais discrepantes do que nos sistemas que contém Ga^{3+} , discutidos anteriormente.^{56,57}

A Figura 19 apresenta os difratogramas do precursor WO_3 , (Figura 19 (a)) e das composições $x = 0,7$ e $0,8$, (Figura 19 (b) e (c), respectivamente) no intervalo entre $21,5$ e $25,5^\circ$ (2θ) em que aparecem os picos de maior intensidade de WO_3 monoclinico, fase secundária nas composições $x = 0,6$; $0,7$ e $0,8$. A presença destes picos, identificados com (*), é observada na composição $\text{Al}_{1.3}\text{Ga}_{0.7}\text{W}_3\text{O}_{12}$ e é ainda mais evidente na composição $\text{Al}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{W}_3\text{O}_{12}$. Não foi observada a existência de nenhum outro precursor, tais como Al_2O_3 e Ga_2O_3 .

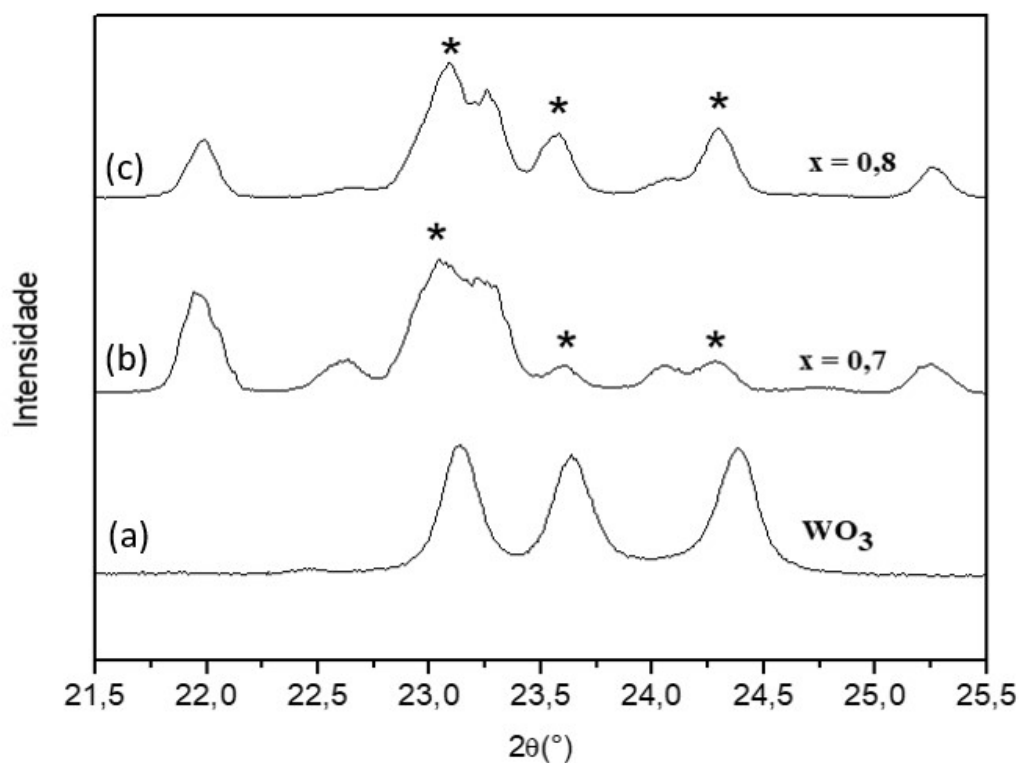


Figura 19 - Difractograma no intervalo entre 21,5 e 25,5° (2θ): (a) do precursor WO_3 e das amostras (b) $\text{Al}_{1,3}\text{Ga}_{0,7}\text{W}_3\text{O}_{12}$ e (c) $\text{Al}_{1,2}\text{Ga}_{0,8}\text{W}_3\text{O}_{12}$; Picos característicos do precursor WO_3 monoclínico, fase secundária nas composições $x = 0,7$ e $0,8$, foram evidenciados com (*).

Na composição $\text{AlGaW}_3\text{O}_{12}$ a fase predominante passa a ser WO_3 monoclínico, possuindo como secundária uma fase $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ monoclínica, o que pode ser observado na Figura 20.

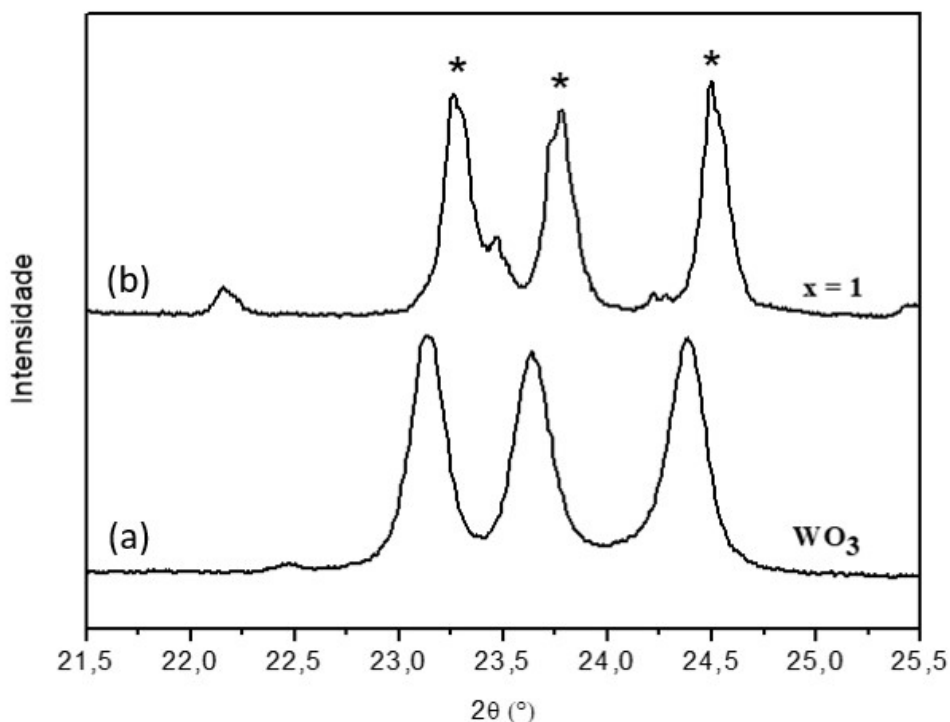


Figura 20 - Difratoograma no intervalo entre 21,5 e 25,5° (2θ) (a) do precursor WO_3 e (b) das composição $\text{AlGaW}_3\text{O}_{12}$. Picos característicos do precursor WO_3 monoclinico, foram identificados com (*).

A presença de WO_3 como fase secundária em tungstatos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ já foram reportados outras vezes na literatura.^{48, 55, 58}

Ao realizar um estudo das soluções sólidas de $\text{Al}_{2-x}\text{Me}_x(\text{WO}_4)_3$ obtidas por substituição de Al_2O_3 por Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 ou Y_2O_3 no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$, Ivanova et al.,⁴⁸ apontaram que todas as composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ evidenciaram a presença da fase WO_3 . Esta fase, também, foi observada em composições dos sistemas $\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. O mesmo foi encontrado por Yanase et al.,⁵⁵ ao estudar a influência da substituição de B^{3+} por Al^{3+} em $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ em composições acima do limite de solubilidade do sistema. Zhang et al.,⁵⁸ também reportaram a existência da fase secundaria WO_3 nas composições $x = 0; 0,2$ e $0,5$ do $\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ sintetizado por sol-gel.

Na tentativa de sintetizar o sistema $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ foi utilizada a técnica de reação em estado sólido, em diferentes temperaturas de calcinação e, em alguns casos, submetendo as amostras a têmpera, submergindo-as em água destilada e gelo à 0 °C, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Metodologia aplicada para calcinar as amostras $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ pela técnica de reação em estado sólido.

| Síntese | Temperatura de calcinação (°C) | Tempo (h) | Têmpera |
|---------|--------------------------------|-----------|---------|
| 1 | 1100 | 72 | Não |
| 2 | 1100 | 8 | Sim |
| 3 | 1150 | 8 | Sim |

Os difratogramas em todas as tentativas apresentaram apenas duas fases precursoras, Ga_2O_3 e WO_3 , como pode ser observado na Figura 21.

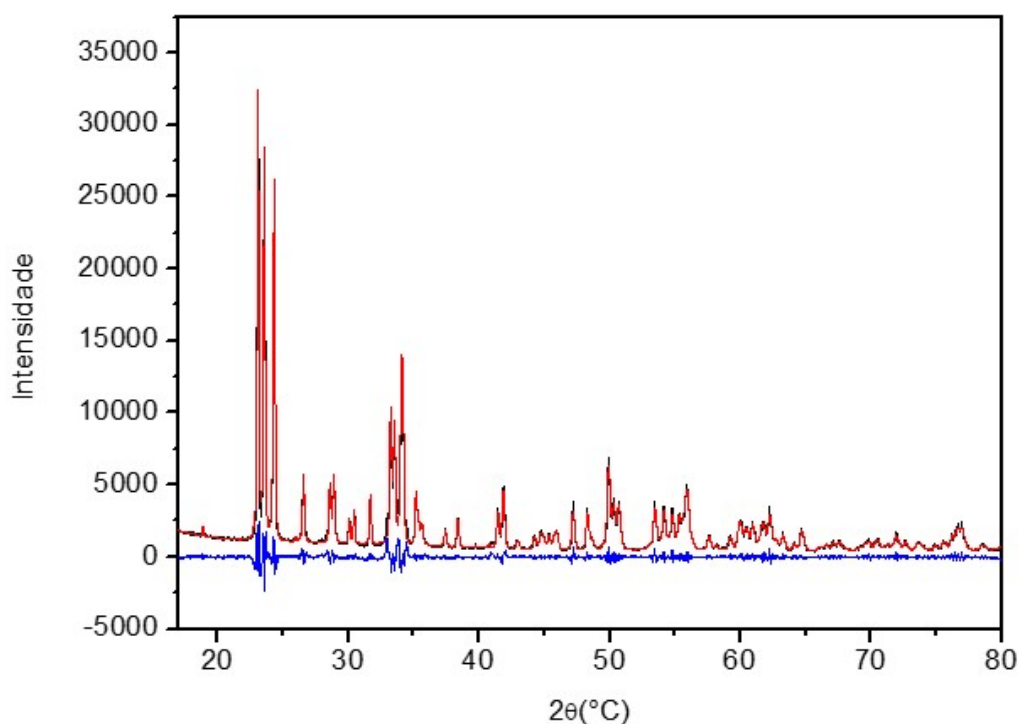


Figura 21 - Difratograma da terceira tentativa de síntese de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ no intervalo de 10 à 80° (2θ), ajustado pelo método de LeBail.

No entanto, a tentativa de acompanhar a reação química dentro do sistema Ga_2O_3 - WO_3 , realizada por Difração de Raios X in situ (DRX), vide figura 22, evidenciaram apenas a presença do precursor Ga_2O_3 (e alguns picos não identificados). Portanto, embora tenha sido reportado na literatura⁵⁹ que o precursor WO_3 só volatiliza acima de 1200°C, acredita-se que o aquecimento

prolongado (8 horas à 1200°C), seja um fator determinante na natureza volátil deste óxido. Vale ressaltar que um estudo minucioso para compreender o desaparecimento dos picos característicos de WO_3 e o surgimento de novos picos que não foram identificados, deve ser realizado.

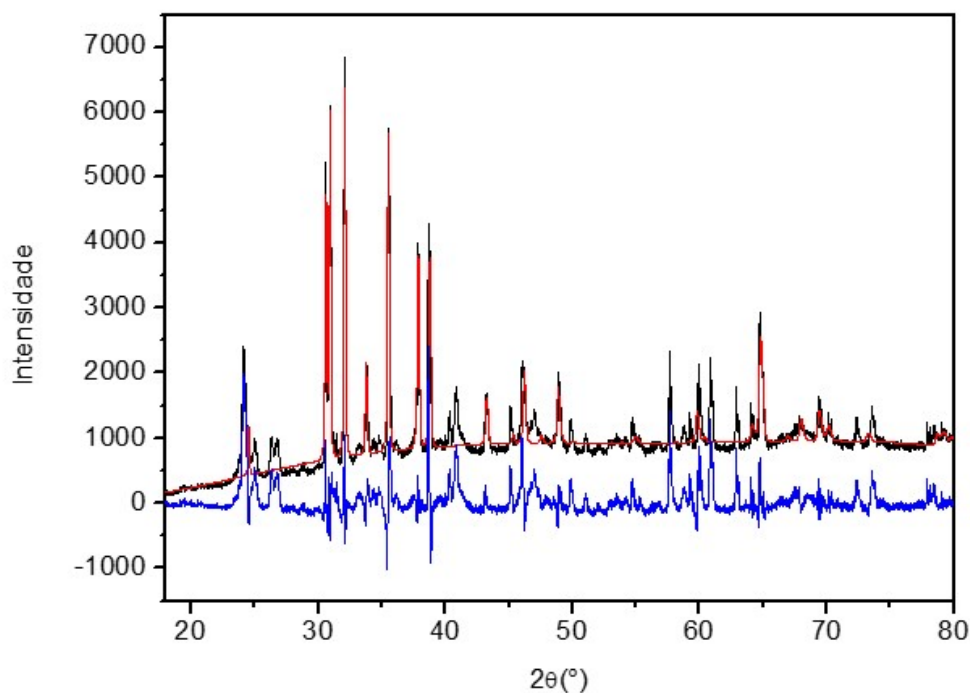


Figura 22 - Difratograma adquirido após 8h a 1200°C dentro do forno MRI na tentativa de acompanhar a reação química dentro do sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, realizada por DRX, ajustado pelo método de LeBail. A aquisição foi realizada a 1150°C.

6.2. Higroscopicidade e transição de fase no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.

Análises termogravimétricas foram realizadas nas composições monofásica, no intuito de caracterizá-las quanto a higroscopicidade, e investigar uma eventual ocorrência de decomposição da fase na faixa térmica estudada (temperatura ambiente até 990 °C).

Todas as amostras apresentam uma perda ínfima de massa com o aquecimento até a temperatura de 150°C, indicando que as fases analisadas não são higroscópicas. Além disso, embora WO_3 apresente considerável volatilidade em altas temperaturas,¹⁰ não foram evidenciados sinais de decomposição da fase até a temperatura máxima de análise de 990°C, como pode ser observado na

Figura 23. Ao realizar a análise termogravimétrica da fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, Jardim et al.,⁵⁹ reportam que sua decomposição só ocorre em temperaturas maiores 1200°C, corroborando os resultados desta análise.

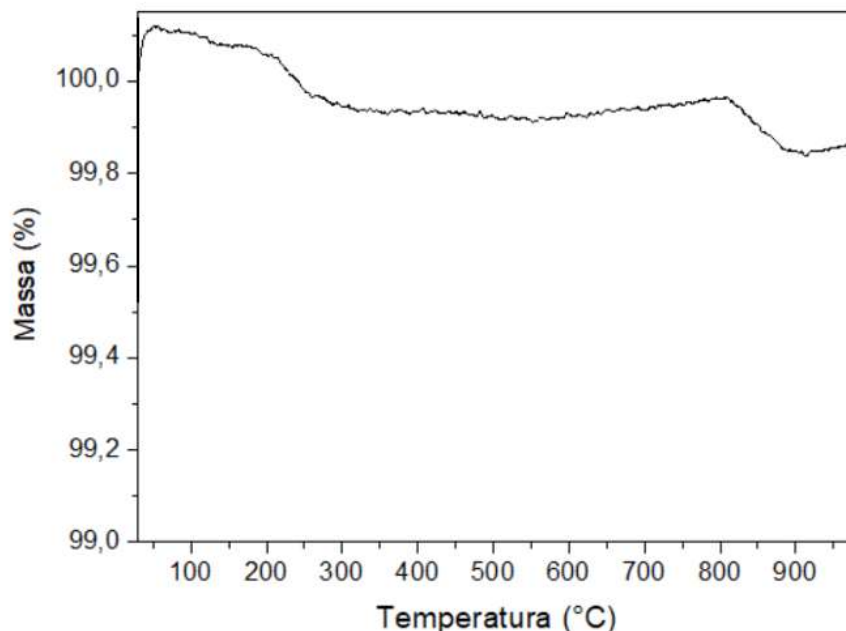


Figura 23 - Perda de massa em função de temperatura, da amostra $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, inferior a 0,2% em massa até 990°C.

Portanto, pode-se afirmar que as fases analisadas não são higroscópicas, o que é considerado um aspecto positivo dos materiais estudados nesta dissertação, tendo em vista que a água absorvida inibe os modos vibracionais que induzem a ETN e desta forma dificulta que esta propriedade seja aproveitada para os devidos fins.

A higroscopicidade na família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ é geralmente observada em fases contendo grandes cátions trivalentes, como terras raras de Y^{3+} (1,04 Å)¹⁷ até Ho^{3+} (1,041 Å)²⁸.

Em concordância com Ivanova et al.,⁴⁸ e Sugimoto et al.,⁴⁹, embora $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ apresente estrutura ortorrômbica a temperatura ambiente, a substituição de Al que possui eletronegatividade de 1,5 por Ga com maior eletronegatividade (1,6), aumenta significativamente o intervalo de estabilidade térmica da fase monoclinica. O mesmo foi observado por Prisco et al.²⁶ ao substituir parcialmente Zr e Mg, que possuem eletronegatividade de 1,33 e 1,31, respectivamente, por In

(EN de 1,78) em $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$. Como discutido na seção 2.4.2, as fases monoclinicas são mais densas que as ortorrômbricas, desta forma, o fenômeno de ETN só ocorre na segunda. Portanto, fases da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ que apresentam estrutura monoclinica a temperatura ambiente, como: $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ⁶⁰, $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ⁶¹, $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ⁶², $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ⁶¹, $\text{Fe}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁶², $\text{Ho}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁶³, possuem uma limitada aplicação onde é necessária uma elevada resistência ao choque térmico.⁵⁹

No intuito de realizar uma análise da temperatura da transição de fase do sistema explorado nesta dissertação, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X *in situ* e Dilatometria.

Analizando o difratograma a 100 °C da composição $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, este refinado pelo método de Rietveld, é possível observar que os picos de baixa intensidade a 24.8° e 27.2°, identificados na Figura 24, característicos da fase monoclinica desapareceram, e o pico entre 22,5° e 23,5° se separa em dois, um comportamento característico de fase ortorrômbrica (Pbcn).

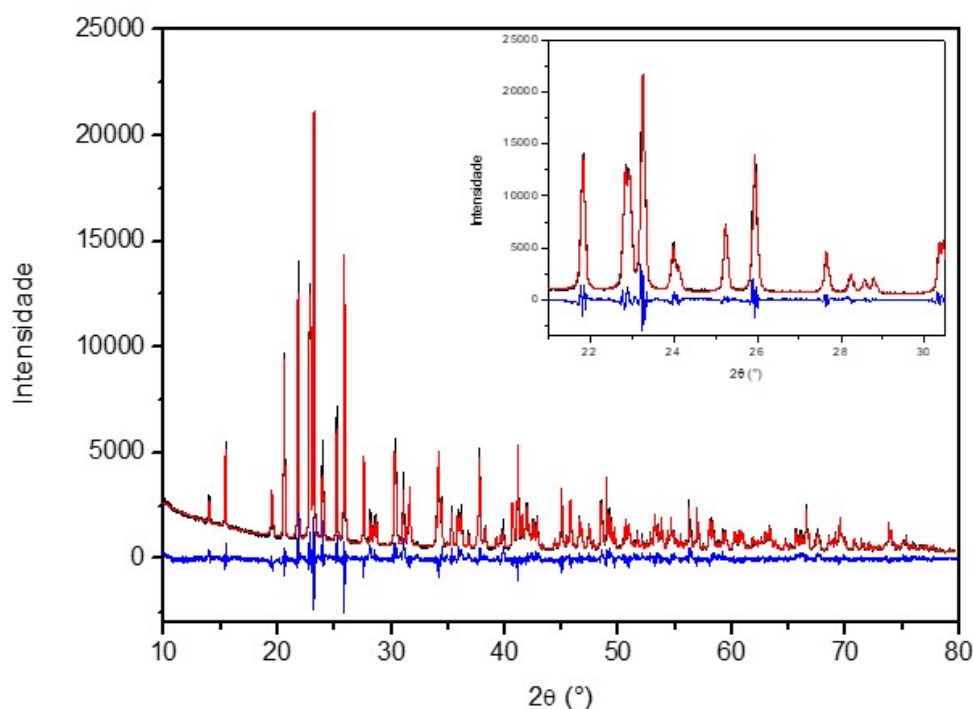


Figura 24 - Difratograma da composição $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ obtido a 100 °C com picos característicos da fase ortorrômbrica, refinado pelo método de Rietveld.

Esta mudança de fase é consequência da quebra da ligação secundária oxigênio – oxigênio entre os poliedros vizinhos, resultando em mais espaço vazio

dentro da estrutura cristalina ortorrômica. As ligações primárias não são dissolvidas durante este evento. Contudo, a transição de fase é termodinamicamente conduzida pelo aumento da entropia vibracional na transição para uma estrutura menos densa (ortorrômica), o que causa maior desordem na distribuição da energia térmica entre os osciladores harmônicos (átomos).²⁶

O refinamento LeBail dos difratogramas das composições $x \leq 0,5$, obtidos a 100, 300, 500, 700 e 900 °C permitem afirmar que não ocorre mais nenhuma transição de fase acima de 100 °C, ou seja, eles são perfeitamente ajustados com o difratograma da fase ortorrômica com o grupo espacial $Pbcn$, como ilustrado na Figura 25 para a composição $Al_{1.6}Ga_{0.4}W_3O_{12}$.

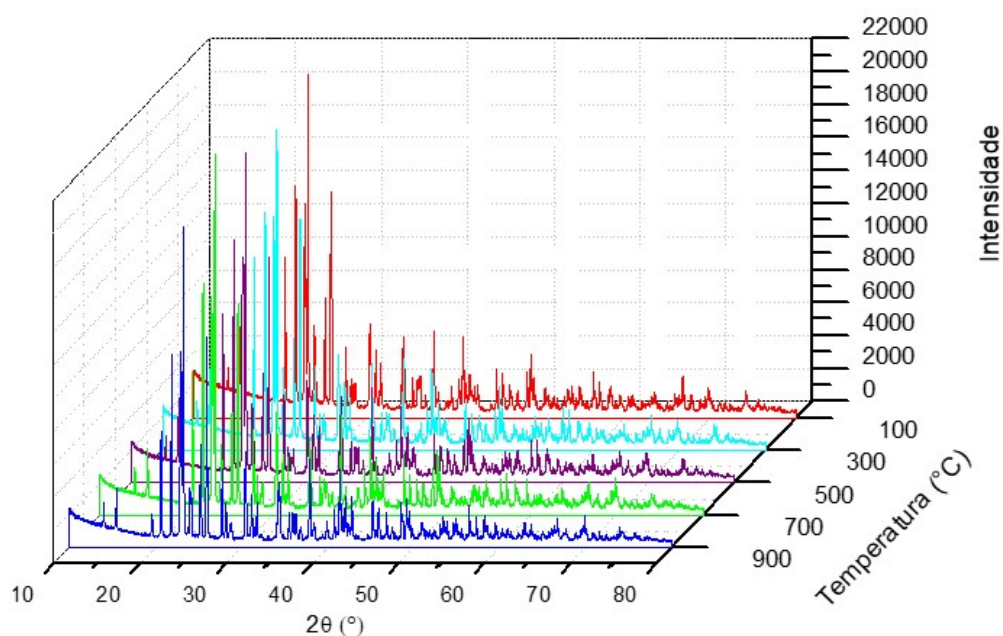


Figura 25 - Difratogramas obtidos a 100, 300, 500, 700 e 900 °C da fase $Al_{1.6}Ga_{0.4}W_3O_{12}$.

As mudanças estruturais na transição de fase monoclinica para ortorrômica em materiais da família $A_2M_3O_{12}$ são muito sutis e envolvem baixa variação de entalpia.⁶⁴ No entanto, acarretam em uma acentuada alteração no volume específico. Portanto, a técnica de dilatometria foi utilizada para a determinação mais acurada da temperatura de transição de fase.

Em concordância com a análise de DRX *in situ*, as curvas dilatométricas de todas as composições apresentaram um abrupto aumento no comprimento da amostra ao ser aquecida (Figura 26), fenômeno característico da transição de uma

fase densa para uma estrutura cristalina mais aberta, neste caso, de monoclinica ($P2_1/a$) para ortorrômbica ($Pbcn$).

A Figura 26 evidencia este comportamento na composição $Al_{1.5}Ga_{0.5}W_3O_{12}$, que ocorre entre 78 e 107 °C.

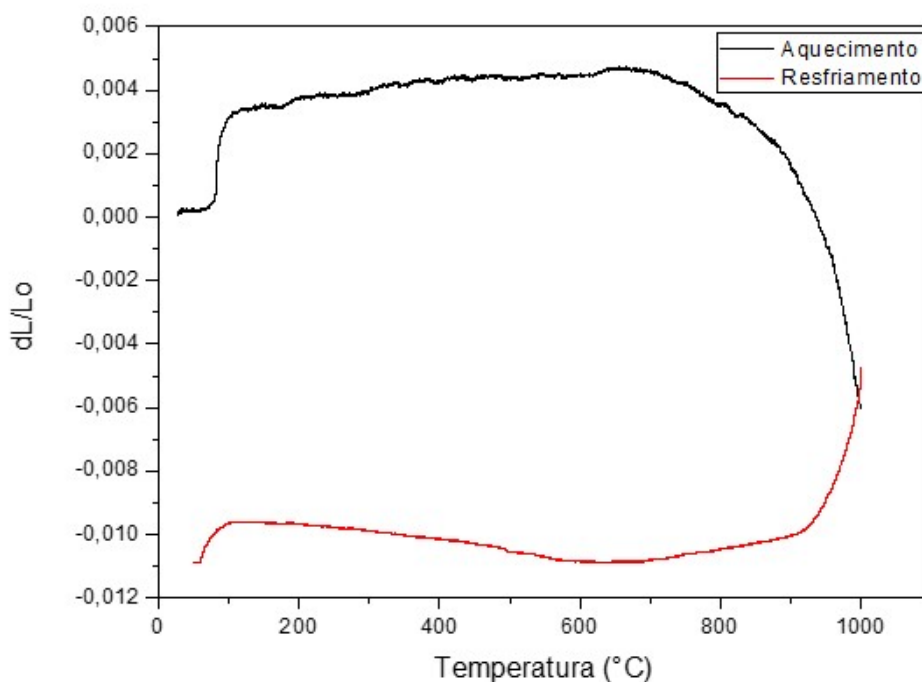


Figura 26 - Curvas de dilatométrica durante o aquecimento e resfriamento de $Al_{1.5}Ga_{0.5}W_3O_{12}$ aquecido até 990 °C.

As curvas das composições $x = 0,2$; $0,4$ e $0,5$ (composições monofásicas), mostradas na Figura 27, evidenciam que a temperatura desta abrupta expansão, aumentou sistematicamente com o aumento da presença de Ga na estrutura, consequente de sua maior eletronegatividade. Ao avaliar a temperatura de transição de fase das composições $x = 0,1$; $0,2$; $0,3$ e $0,4$ do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$, Sugimoto et al.,⁴⁹, observaram o mesmo comportamento, porém, sem detalhá-lo.

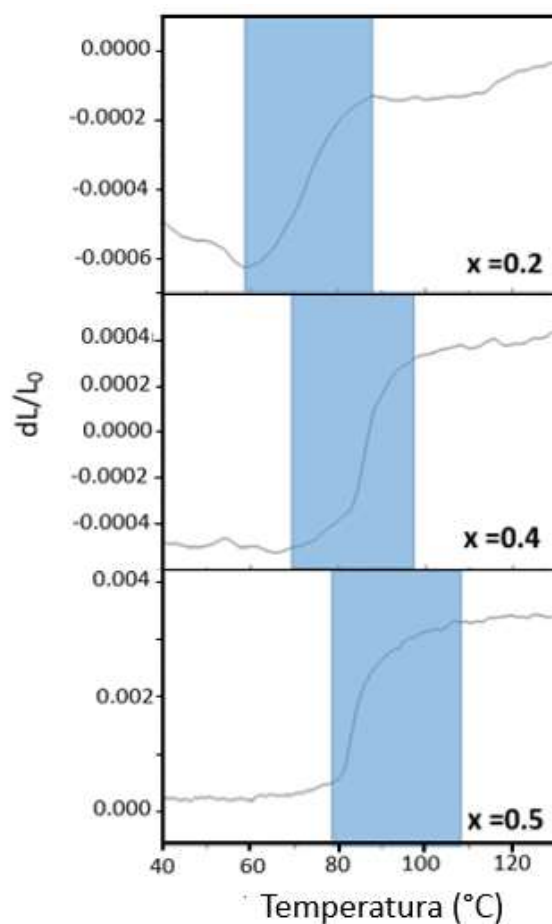


Figura 27 - Faixas de temperaturas da transição de fase das composições monofásicas do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.

As temperaturas de transição de fase das composições $x = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$, foram definidas e identificadas através dos picos obtidos pela derivada da curva dilatométrica na região onde ocorreu a abrupta expansão das amostras, como pode ser observado na Figura 28.

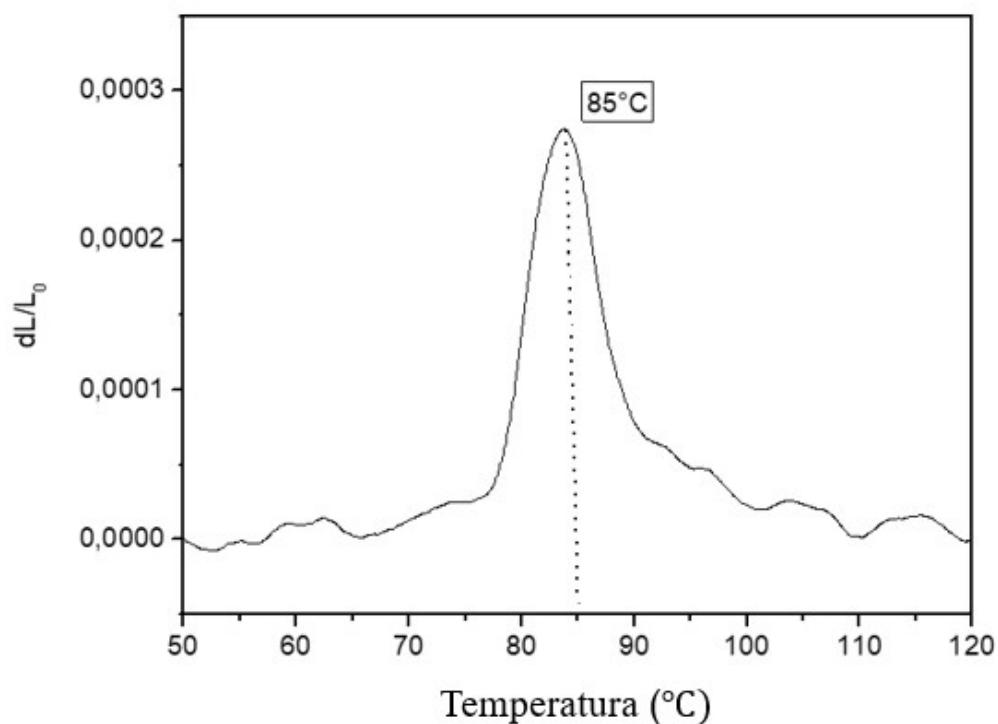


Figura 28 - Pico obtido pela primeira derivada da curva dilatométrica da composição $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, na faixa de temperatura onde é evidenciada a expansão abrupta do comprimento da amostra, em consequência da transição de fase.

A Figura 29 mostra as temperaturas de transição de fase calculadas pela metodologia anteriormente descrita, em função de x (diferentes composições de Ga no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$). Para isto foram utilizadas as curvas obtidas no segundo ciclo de aquecimento.

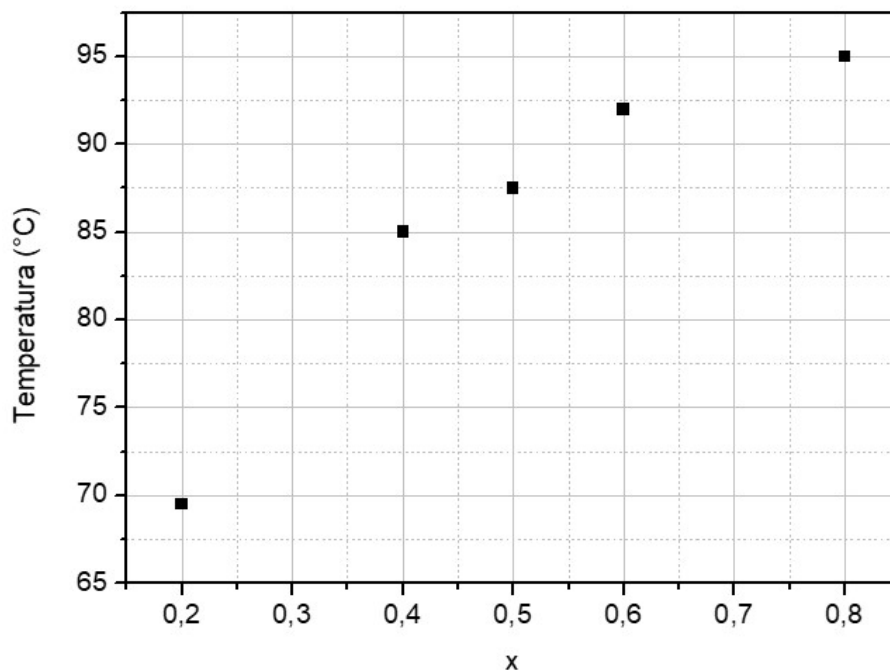


Figura 29 - Temperatura de transição de fase em função das composições do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.

Embora as mudanças dimensionais sejam menos evidentes nas composições $x = 0,6$ e $0,8$ (Figura 30) devido a existência de uma fase secundária (WO_3), o que consequentemente reduz a presença da fase principal, a existência de Ga na fase almejada é, aparentemente, ainda ligeiramente maior que na composição $\text{Al}_{1,5}\text{Ga}_{0,5}\text{W}_3\text{O}_{12}$, uma vez que o aumento da temperatura de transição de fase possui uma relação direta com a presença de Ga na estrutura cristalina.

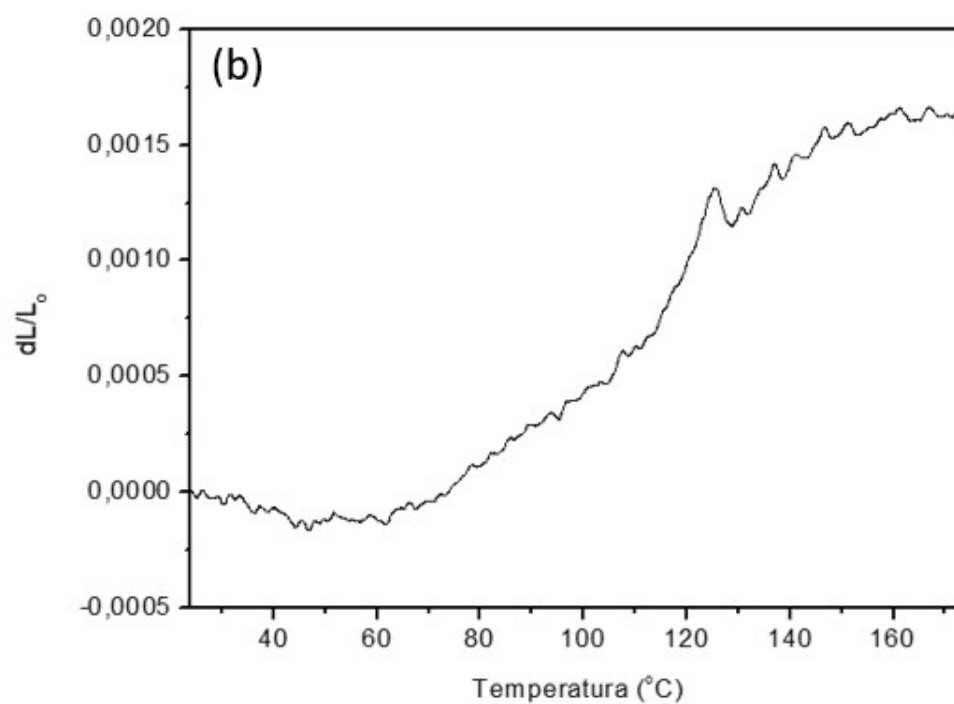
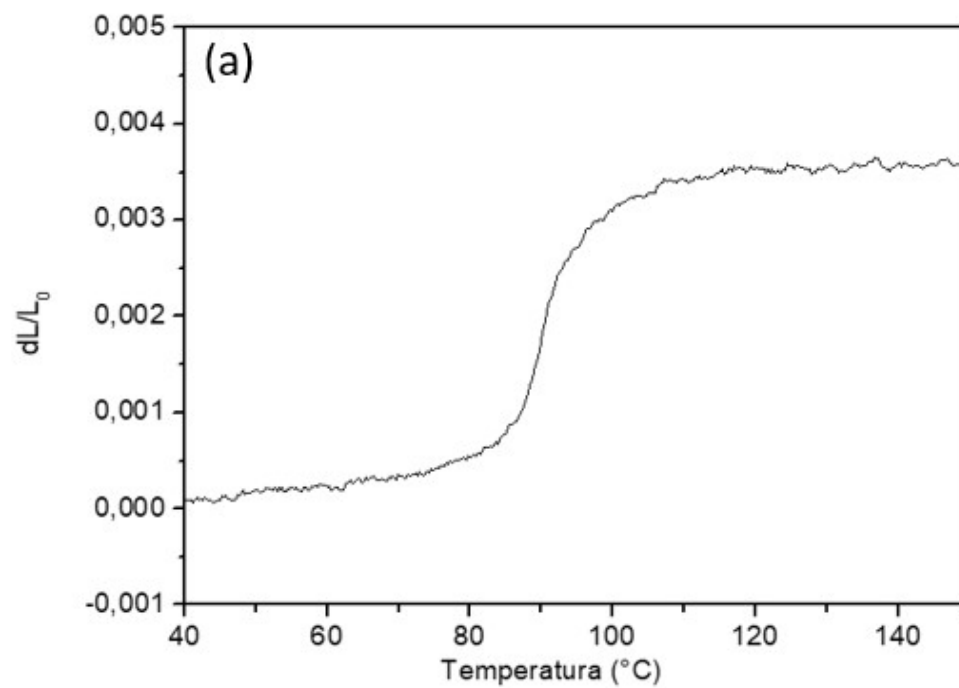


Figura 30 - Curvas dilatométricas, na faixa de temperatura onde é evidenciada a expansão da amostra, em razão da transição de fase (a) $Al_{1,4}Ga_{0,6}W_3O_{12}$; (b) $Al_{1,2}Ga_{0,8}W_3O_{12}$

6.3.

Espectroscopia Raman do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$

As propriedades vibracionais das composições $x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$ em condições ambientes de temperatura e pressão foram discutidas, e sua homogeneidade investigada através de medidas Raman, posteriormente normalizadas, em diferentes pontos das mesmas amostras, no intuito de se obter uma melhor compreensão sobre qualidade do material sintetizados.

O espectro Raman das composições, vide Figura 31, evidenciaram a existência, principalmente, de bandas intensas em torno de 370 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . Estas bandas são relacionadas aos modos de dobramentos simétricos e estiramentos dos tetraedros WO_4 , presentes na estrutura das fases $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, respectivamente. A assinatura Raman na região de 1000 cm^{-1} (identificados na Figura 31 (a)) é compatível com resultados encontrados na literatura para a fase monoclinica, o que concorda com os resultados de raio X.^{55, 65, 66}

Embora as bandas entre 600 e 860 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento entre O–W–O de WO_3 (fase monoclinica)⁶⁷ tenham sido evidenciadas em todas as composições, analisando a Figura 31 é possível observar um aumento significativo em sua intensidade nas amostras $x = 0,6$ e $0,8$, assim como o surgimento dos picos em ~ 262 e 322 cm^{-1} que são atribuídos à vibração de dobramento O–W–O de WO_3 ,⁶⁸ em concordância com os resultados de DRX, que revelaram a presença de WO_3 como fase secundária nestas composições. As frequências abaixo de 200 cm^{-1} são referentes a energia de fônon da rede cristalina.

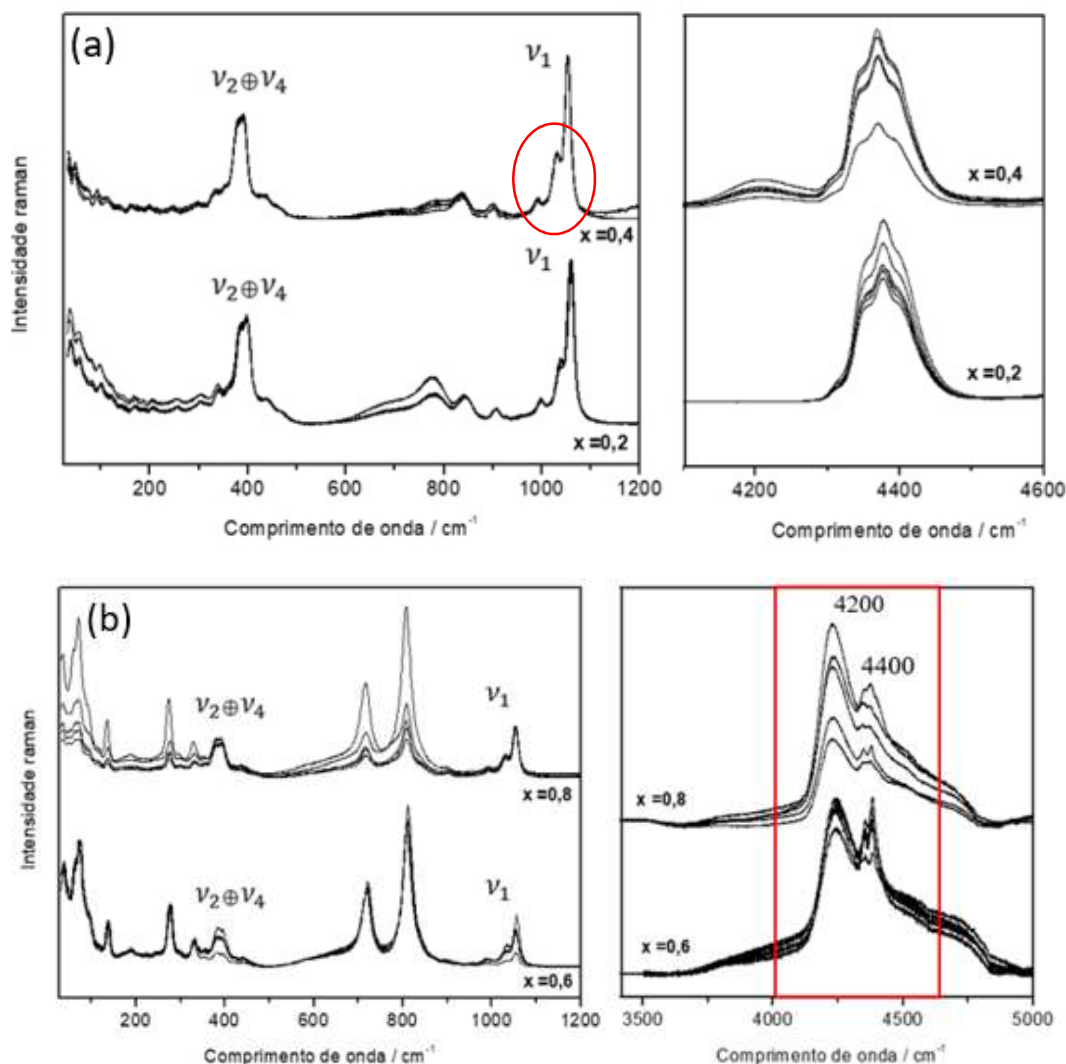


Figura 31 - Espectros Raman de $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ com (a) $x = 0,2$ e $0,4$ e (b) $x = 0,6$ e $0,8$; v_1 marca os modos de estiramento enquanto $v_2 \oplus v_4$ marcam os modos de dobramento de WO_4 . A falta de completa sobreposição dos vários espectros para uma determinada composição indica falta de homogeneidade.

As composições $x = 0,2$; $0,4$; $0,8$ foram normalizadas pela banda de estiramentos dos tetraedros WO_4 . A dispersão observada nas bandas de WO_3 em $x = 0,2$; $0,4$; $0,8$ e da banda de Al_2O_3 em $x = 0,2$ e $x = 0,4$, é atribuída a limitada homogeneidade das amostras.

As bandas em 4200 e 4400 cm^{-1} , foram observadas nas composições $x = 0,6$ e $0,8$, as quais acredita-se serem transições eletrônicas devido a presença de WO_3 . Um forte indicativo de que essas bandas seriam atribuídas a este precursor, é o fato de os espectros da composição $\text{Al}_{1,4}\text{Ga}_{0,6}\text{W}_3\text{O}_{12}$, normalizados pelas bandas

do WO_3 abaixo de 400cm^{-1} , tenham evidenciado apenas uma pequena dispersão das bandas acima de 3600 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 39.

A banda a 4400cm^{-1} , observadas na Figura 31 (a), são características do precursor WO_3 , que já foram reportados na literatura apresentado luminescência em aproximadamente 430nm ($2,7\text{ eV}$).⁶⁹

Embora os difratogramas das composições $x = 0,2$ e $0,4$ não apresentem picos característicos de WO_3 nem de Al_2O_3 , a presença destes óxidos foi evidenciada nos espectros Raman. Portanto, pode-se afirmar que a quantidade destes precursores nas amostras é baixa, uma vez que a técnica de DRX só consegue normalmente detectar teores acima de 1% em massa de um determinado composto cristalino na mistura.⁷⁰

6.4.

Coeficiente de expansão térmica

Como discutido na sessão 2.4.1, quanto maior o raio catiônico, mais fracas são as ligações $\text{A}^{3+}\text{-O}^{2-}$, consequentemente, menos rígidos serão os octaedros, e, por conseguinte, mais negativo será o coeficiente de expansão térmica. Portanto, espera-se obter coeficientes de expansão térmica menores a medida em que Al^{3+} ($r = 0,67\text{ \AA}$) é substituído por Ga^{3+} ($r = 0,76\text{ \AA}$) na estrutura cristalina.¹⁷

A fim de avaliar este comportamento, a técnica de DRX *in situ* foi utilizada nesta dissertação para calcular o CET da fase ortorrômbica nas composições $x \leq 0,5$. Analisando a Tabela 5.2 é possível observar que ocorreu uma redução no coeficiente de expansão nas amostras $x = 0,2; 0,4$, que chegou a 25% em $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, $\alpha_L = (1,14 \times 10^{-6}\text{C}^{-1})$, quando comparado a fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. O CET encontrado experimentalmente da composição $\text{Al}_{1,8}\text{Ga}_{0,2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ apresentou um valor muito próximo do calculado na subseção 4.4.1 ($1,32 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), corroborando a metodologia implementada neste estudo.

Embora a presença de Gálio na estrutura seja maior na composição $x = 0,5$, como provado pela técnica de dilatométrica (discutido na subseção 4.3.1), foi observado o aumento ($1,37 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}$) do CET desta amostra. Portanto, pode-se concluir que a substituição de Al^{3+} por Ga^{3+} na fase $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, contribui para a redução da expansão térmica negativa até uma determinada fração de Ga^{3+} (composição $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$), acima deste valor a presença de Ga^{3+} inibem

fônons de baixa energia como as vibrações transversais, desta forma mais positivo se torna o CTE.

Tabela 8 - Coeficientes de expansão térmica volumétricos e lineares e grupo espacial das composições monofásicas do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$. *Valor reportado por Woodcock et al.⁶⁶

| Composições | Grupo espacial | α_v ($\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) | α_L ($\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) |
|---------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ | Pnca (60) | 4,51* | 1,5* |
| $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | Pnca (60) | 4,04 | 1,34 |
| $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | Pnca (60) | 3,42 | 1,14 |
| $\text{Al}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}\text{W}_3\text{O}_{12}$ | Pnca (60) | 4,13 | 1,37 |

Esse comportamento inesperado do CET em função da fração (x) de maior raio catiônico, já foi reportado em outras fases da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$. Ao estudar a expansão térmica negativa dos sistemas $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Ari et al.³⁹, reportaram que as fases $\text{AlFeMo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ possuem CETs mais positivos que as fases puras ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), além disso os autores destacam que embora Cr^{3+} (0,615Å) seja menor que Fe^{3+} (0,645Å) na coordenação octaédrica, as fases $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ apresentam coeficientes de expansão térmica linear de $0,67 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ e $1,72 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente.

Outro sistema que apresentou esta característica foi o $\text{Y}_{2-x}\text{Nd}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$. Peng et al.,⁷¹ observaram que quando a fração (x) do cátion de maior raio Nd^{3+} é aumentada de $x = 0,1$ a $0,4$, o CTE aumenta invés de diminuir. Comportamento semelhante foi verificado no sistema $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.⁷²

No entanto, em outros sistemas reportados na literatura, como $\text{Er}_x\text{Fe}_{2-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$ ²², $\text{Nd}_{2-x}\text{Er}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁷³, $\text{Er}_{2-x}\text{Ce}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁷⁴ os CETs encontrados são coerentes com a discutida relação entre a expansão térmica e o tamanho do cátion A.

Embora Ivanova et al.⁴⁸ e Sugimoto et al.⁴⁹ tenham investigado o sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, nenhum destes autores reportam o coeficiente de expansão térmica das composições, sendo pela primeira vez aludido neste estudo, Figura 32.

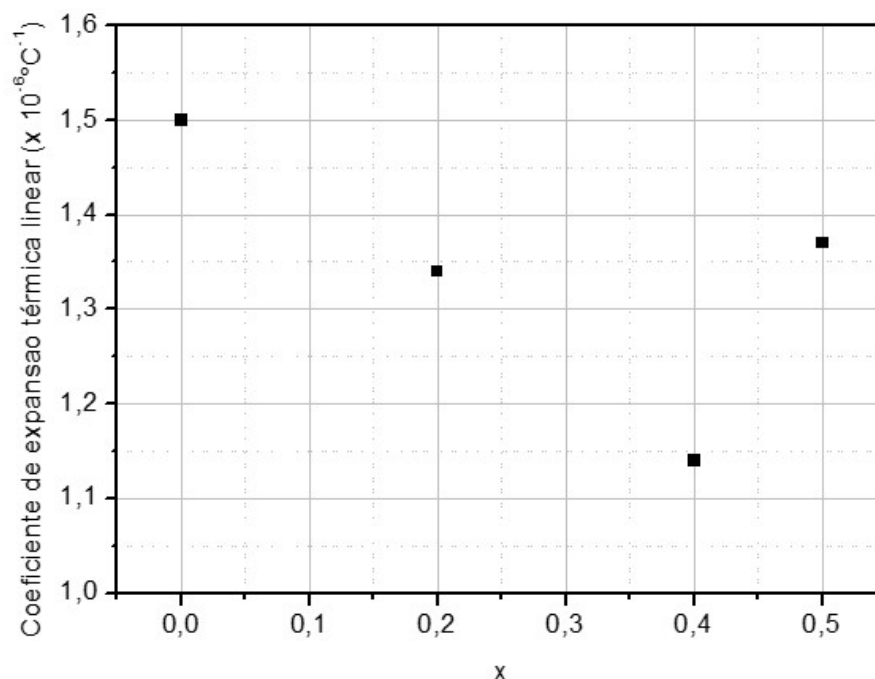


Figura 32 - Coeficiente de expansão térmica linear em função das diferentes composições monofásicas do sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$.

Como a fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ apresentou o menor coeficiente de expansão térmica, seu difratograma foi refinado pelo método de Rietveld a fim de investigar o conteúdo de Gálio no cristal e as mudanças estruturais que acompanharam a substituição de Al^{3+} por Ga^{3+} .

6.5.

Estudo pelo método de Rietveld da fase ortorrômbica $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ a 100°C

As linhas de difração da fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ adquiridas a 100 °C e refinadas pelo método Rietveld (Figura 24) são característicos da fase ortorrômbica (grupo espacial número 60 geralmente designada $Pnca$ ou $Pbcn$, sendo esta segunda sua designação padrão). Seus parâmetros de célula unitária podem ser observados na Tabela. 5.3

Tabela 9 - Parâmetros de célula unitária, refinados pelo método de Rietveld da fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ a 100°C

| Parâmetros de célula unitária | |
|-------------------------------|----------|
| a (Å) | 9,1487 |
| b (Å) | 12,61777 |
| c (Å) | 9,06783 |

O refinamento de Rietveld foi utilizado no intuito de revelar detalhes da estrutura cristalina (comprimentos e ângulos de ligações), assim como os fatores de ocupação de Ga^{3+} e Al^{3+} . Desta forma, tornou-se possível avaliar se todo o Gálio inserido na composição ocupou a coordenação octaédrica na estrutura cristalina. O valor de R-Bragg do padrão refinado foi de 5,57.

As coordenadas atômicas, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação (ver em Anexo) são evidenciados no arquivo de Informações Cristalográficas (CIF). Os fatores de ocupação para Al^{3+} e Ga^{3+} , no sítio Al1, de 0,798 e 0,202, respectivamente, indicam que o Ga^{3+} substituiu o Al^{3+} em sítios octaédricos na quantidade prevista ($\text{Ga}^{3+} / \text{Al}^{3+} = 0,4 / 1,6$). Portanto, pode-se concluir que o Ga^{3+} não é alocado em outros sítios cristalográficos ou retido na fase precursora (Ga_2O_3).

O comprimento das ligações W-O na fase $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ variam entre 1,706 e 1,771 Å no tetraedro W1O_4 e entre 1,667 e 1,847 Å para W2O_4 . De acordo com o banco de dados de comprimentos de ligações em fases orgânicas e inorgânicas (Open Chemistry Database -OChemDb)⁷⁵, essas distâncias estão abaixo do valor médio observado no comprimento de ligação W-O em compostos inorgânicos, porém são muito semelhantes às distâncias de ligação relatadas para $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ³¹ e $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ⁷⁶. Já as distâncias na ligação Al(Ga)-O, os valores obtidos estão entre 1.948 e 2.099 Å, superiores ao valor médio da ligação Al-O encontrado no OChemDb. Este comportamento pode ser explicado pela substituição parcial de Al^{3+} por um cátion Ga^{3+} maior. No entanto, a julgar pela distorção elevada dos ângulos internos de 90° no octaedro Al(Ga)- O_6 (Tabela 10), longos comprimentos de ligação dentro do octaedro podem ser também uma consequência da sua

distorção. Além disso, os tetraedros W1O₄ e W2O₄ são mais distorcidos (Tabela 10) do que os tetraedros WO₄ ou MoO₄ neste tipo de estrutura^{31, 76, 77}. A estrutura cristalina distorcida pode ser uma fonte adicional para a instabilidade nas fases Al_{2-x}Ga_xW₃O₁₂, ricas em Ga³⁺.

Tabela 10 - Ângulos de ligação interna no octaedro Al(Ga)-O₆ e nos tetraedros W1O₄ e W2O₄ da fase Al_{1.6}Ga_{0.4}W₃O₁₂, obtidos do difratograma adquirido a 100 °C refinado pelo método de Rietveld.

| Ângulos de ligação interna | | |
|----------------------------|------------------|------------------|
| Al(Ga)O ₆ | W1O ₄ | W2O ₄ |
| 105.49 | 108.11 | 107.65 |
| 86.09 | 113.78 | 108.88 |
| 86.56 | 100.48 | 103.62 |
| 87.49 | 120.22 | 97.97 |
| 90.71 | 100.48 | 132.00 |
| 83.83 | 113.78 | 103.45 |
| 82.25 | | |
| 85.67 | | |
| 86.60 | | |
| 81.08 | | |
| 102.94 | | |
| 96.35 | | |

O resultado do refinamento de Rietveld, foi utilizado para fazer um desenho esquemático da célula unitária utilizando o programa Vesta. Na Figura 33 é possível observar tetraedro WO₄ (cinza), compartilhando vértices com octaedro AO₆ (azul), onde A = Al e Ga, e a fração de gálio na posição central do octaedro aparece em verde.

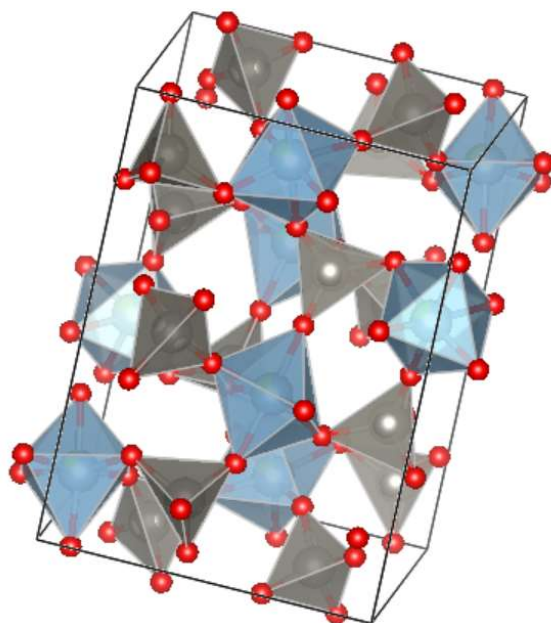


Figura 33 - Estrutura cristalina da $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, mostrando tetraedro WO_4 (cinza), compartilhando vértices com octaedro AO_6 (azul), onde A = Al/Ga.

A técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) evidenciou que, as relações semi-quantitativas, para as porcentagens atômicas Al/Ga se aproximam de uma razão de 4, conforme indicado pela fórmula química ideal $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, em concordância com o refinamento de Rietveld, tabela 11.

Tabela 11 - Relações semi-quantitativas, para as % atômicas Al/Ga, obtidas por EDS da composição $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$.

| Captura | Tipo de análise | | Átomos (%) - Al | Erro (+/-) | Átomos (%) - Ga | Erro (+/-) | Razão (Al/Ga) | Erro (+/-) |
|---------|-----------------|---|-----------------|------------|-----------------|------------|---------------|------------|
| 1 | Geral | | 0,41 | 0,03 | 0,13 | 0,01 | 3,155 | 0,012 |
| | Pontual | 1 | 2,67 | 0,07 | 0,54 | 0,05 | 4,975 | 0,331 |
| | | 2 | 2,3 | 0,04 | 0,59 | 0,07 | 3,946 | 0,400 |
| | | 3 | 2,46 | 0,11 | 0,73 | 0,04 | 3,372 | 0,034 |
| | | 4 | 2,16 | 0,1 | 0,54 | 0,03 | 4,002 | 0,037 |
| 2 | Pontual | 1 | 3,47 | 0,08 | 0,7 | 0,06 | 4,984 | 0,313 |
| | | 2 | 3,97 | 0,09 | 0,7 | 0,07 | 5,716 | 0,443 |
| | | 3 | 2,88 | 0,13 | 0,76 | 0,05 | 3,795 | 0,079 |
| | | 4 | 1,72 | 0,16 | 0,84 | 0,16 | 2,087 | 0,207 |

6.6.

Efeito da adição de Ga³⁺ na absorção do espectro UV-Vis

Prisco et.al.⁷⁸ reportaram que Al₂W₃O₁₂, é um semicondutor com banda energética proibida de 3,11 eV, sendo assim branco. No entanto, a substituição parcial de Al³⁺ por Ga³⁺ na fase Al₂W₃O₁₂ tornou o sistema sensível ao espectro visível, adotando uma coloração verde amarelada. Este comportamento foi investigado pela técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa.

Os gráficos de Kubelka-Munk das fases Al_{1,8}Ga_{0,2}W₃O₁₂ e Al_{1,6}Ga_{0,4}W₃O₁₂ (entre 3,4 e 3,3eV) evidenciaram um aumento na banda proibida intrínseca quando comparado a Al₂W₃O₁₂ (3,11eV). Portanto, aparentemente a substituição parcial de Al³⁺ por Ga³⁺ aumenta o intervalo de banda. No entanto, foi observada uma saliência de absorção dentro da região de luz visível presente em todas as amostras, começando em $x = 0,2$. A saliência aumenta sua intensidade para $x = 0,5$ e pode ser interpretada como uma consequência da presença de WO₃ monoclinica, identificadas na espectroscopia Raman em todas as composições. Um aumento desta sensibilidade ao visível foi observado em maiores valores de x , principalmente nas composições caracterizadas pela técnica de DRX como bifásicas, onde a presença de WO₃ é ainda mais evidenciada, $x \geq 0,6$.

O espectro de DRS do precursor monoclinico WO₃ apresenta uma banda proibida de aproximadamente 2,5eV, e se assemelha a saliência observada no espectro do sistema Al_{2-x}Ga_xW₃O₁₂. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que até níveis muito baixos (tão baixos quanto 0,1mol%) de um semicondutor secundário podem alterar significativamente o espectro de DRS da fase principal e transferi-lo para a faixa visível, como reportado na literatura no caso de ZnS carregado com pequena porcentagem de Cu₂S.⁷⁹

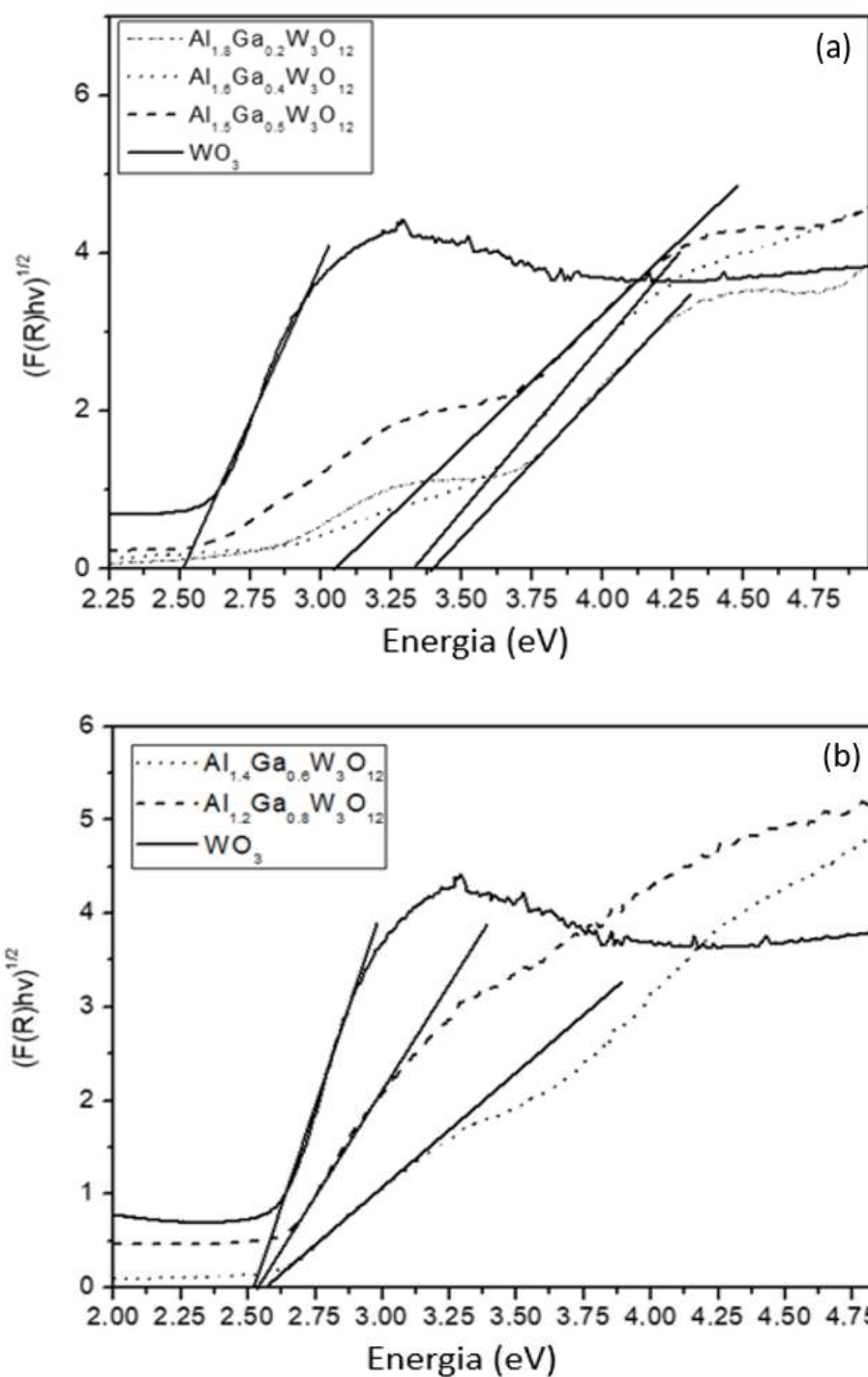


Figura 34 - Gráficos de Kubelka-Munk do precursor de WO_3 monoclinico e do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$: (a) amostras monofásicas e WO_3 ; (b) amostras bifásicas e WO_3 .

6.7.

Avaliação da estabilidade de fase de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

Tentativas, sem sucesso, para sintetizar $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ utilizando diferentes técnicas já foram reportadas ²¹. Baiz et al ⁶, relata uma destas tentativas através da método de sol-gel não-hidrolítico.

Nenhum dado do diagrama de fases pseudo-binário $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ está disponível na literatura, de acordo com o nosso conhecimento, e não há nenhuma fase ternária relatada no PDF-2 2018 (*Powder Diffraction File*, versão 2) para o sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.

A fim de estudar a possibilidade de formação da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ foram utilizadas a equação generalizada de Kapustinskii, e o ciclo de Born-Haber para determinar sua entalpia de formação.

$$E_c [kJ/mol] = \frac{2427.8}{\langle r \rangle} \left(1 - \frac{\rho}{\langle r \rangle} \right) \left(-\frac{1}{2} \sum n_k z_k^2 \right)$$

Equação 18 – Equação generalizada de Kapustinskii.

As Tabelas 12 e 13 foram utilizadas para calcular o $\langle r \rangle$, como mostrado na equação 18.

Tabela 12 - Ligações presentes no composto $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ e os números de coordenação dos cátions.

| Numero de ligações | Ligações | Número de coordenação |
|--------------------|----------|-----------------------|
| 6 | Ga-O | 6 |
| 8 | W-O | 4 |

Tabela 13 - Soma dos raios iônicos das ligações presentes no composto $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

| Elemento | Número de coordenação | Raio Iônico (Å) | Soma |
|------------------|-----------------------|-----------------|------|
| Ga^{3+} | 6 | 0,62 | 2,00 |
| O^{2-} | 6 | 1,38 | |
| W^{6+} | 4 | 0,42 | 1,8 |
| O^{2-} | 4 | 1,38 | |

A equação 18 utilizada para o cálculo de $\langle r \rangle$:

$$\langle r \rangle = \frac{(6 \times 2,02) + (8 \times 1,8)}{6+8} = 1,89$$

O cálculo de $\sum n_k z_k^2$ é observado na equação 19, para tanto, os valores foram extraídos das Tabelas 14.

Tabela 14 - Átomos presentes no composto $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ e suas respectivas cargas.

| Elemento | Número de átomos | Carga |
|----------|------------------|-------|
| Ga | 2 | 3 |
| W | 3 | 6 |
| O | 12 | -2 |

Equação 19 – Cálculo de $\sum n_k z_k^2$ para $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

$$\sum n_k z_k^2 = (2 \times 3^2) + (3 \times 6^2) + (12 \times 2^2) = 174$$

Sendo $q = 0.345 \text{ \AA}$, o valor da energia de rede de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ é dado pela equação 20:

$$E_c \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = \frac{2427.8}{1.89} \times \left(1 - \frac{0.345}{1.89} \right) \times \left(-\frac{1}{2} \times 174 \right) = -91195,35$$

Os valores termodinâmicos (Tabela 15), utilizados para calcular a entalpia de formação de 1 mol de cristal de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12(s)}$, dos íons: $\text{Ga}^{3+}_{(g)}$, $\text{W}^{6+}_{(g)}$ e $\text{O}^{2-}_{(g)}$, (Figura 32), são apresentados nas tabelas 15, e foram utilizados na equação 21 para o cálculo de ΔH_f .

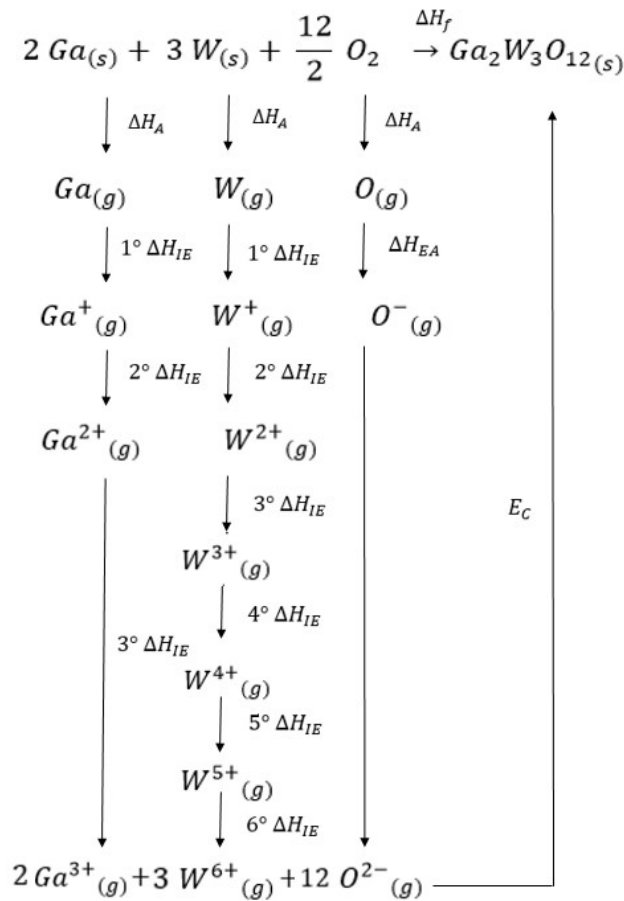


Figura 32. Entalpia de formação de 1 mol de cristal de Ga₂W₃O_{12(s)}

Tabela 15 - Energia de ionização, entalpia de atomização e afinidade eletrônica em Ga₂W₃O₁₂

| Ga ³⁺ | kJ/mol | Número de átomos | Resultados |
|-------------------------|--------|------------------|------------|
| Entalpia de atomização | 277 | | |
| 1º Energia de ionização | 578,8 | 2 | 11596,2 |
| 2º Energia de ionização | 1979,3 | | |
| 3º Energia de ionização | 2963 | | |
| W ⁶⁺ | kJ/mol | Número de átomos | Resultados |
| Entalpia de atomização | 860 | | |
| 1º Energia de ionização | 770 | | |
| 2º Energia de ionização | 1700 | | |
| 3º Energia de ionização | 2300 | 3 | 58590 |
| 4º Energia de ionização | 3400 | | |
| 5º Energia de ionização | 4600 | | |
| 6º Energia de ionização | 5900 | | |
| O ²⁻ | kJ/mol | Número de átomos | Resultados |
| Entalpia de atomização | 248 | 12 | 10860 |
| Afinidade eletrônica | 657 | | |

$$\Delta H_f = 11596,2 + 58590 + 10860 + (-91195) = -10149,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Equação 21- Cálculo da entalpia de formação de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$

A entalpia de formação, calculada por meio do ciclo Born-Haber, de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ é fortemente exotérmica. Uma elevada energia é necessária para decompor o composto se o ΔH_f for altamente negativo, portanto, espera-se que um composto com esta característica seja estável. Outro composto que possui uma entalpia de formação com um valor negativo elevado (calculado neste trabalho) é $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($\Delta H_f = -12115,14$), ao qual já foram reportadas sínteses por diferentes metodologias.⁸⁰

Assumindo ΔG_f (variação da energia livre de Gibbs) $\approx \Delta H_f$, pode-se dizer que se ΔH_f de um composto é pequeno e negativo (apenas ligeiramente exotérmico), pouca energia é necessária para o decompor. Estes compostos são muitas vezes instáveis e se decompõem facilmente, como é o caso de CuI_2 reportado por Morris et al.⁸¹. Por outro lado, se um composto apresenta ΔH_f positivo, ou seja, endotérmico, espera-se que ele seja instável. Em concordância com o que foi discutido acima, a Tabela 16 que evidencia a entalpia de formação de compostos reais e hipotéticos.

Tabela 16 - Entalpia de formação (kJ.mol^{-1}) de compostos reais e hipotéticos(*).

| | | | | | | | |
|-------------------|--------|-----------------|--------|-------------------|-------|--------------------------------------|-----------|
| HeF^* | + 1066 | NeCl^* | + 1028 | CsCl_2^* | + 213 | CuI_2 | - 21 |
| ArF^* | + 418 | NaCl | - 411 | CsF_2^* | - 125 | CuBr_2 | - 142 |
| XeF^* | + 168 | MgCl^* | - 125 | AgI_2^* | + 280 | CuCl_2 | - 217 |
| MgCl_2 | - 639 | AlCl^* | - 188 | AgCl_2 | + 96 | CuF_2 | - 890 |
| NaCl_2^* | + 2144 | AlCl_3 | - 694 | AgF_2 | - 205 | $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ | -12115,14 |

Materiais da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ descendem da estrutura cristalina do tipo garneto, sendo a única diferença é que os poliedros de coordenação 8 (cúbica), preenchidos na estrutura garneto, estão totalmente vazios nas estruturas desta família. Existem vários relatos na literatura que discutem a posição preferencial

de Ga^{3+} em 3-3-3 garneto, como $\text{Y}_3\text{Ga}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ou $\text{YLu}_2\text{Ga}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$.⁸²⁻⁸⁴ No caso de $\text{Y}_3\text{Ga}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$, Ga^{3+} e Fe^{3+} possuem raios catiônicos bastante similares, no entanto, Ga^{3+} ocupou preferencialmente sítios tetraédricos por ser um cátion d^{10} . A preferência de Ga^{3+} por sítios tetraédricos também foi reportada no sistema $\text{YLu}_2\text{Ga}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$, por Babin et. al⁸³, que fundamentaram este comportamento na eletronegatividade dos cátions, uma vez que, cátions mais eletronegativos preferem ocupar sítios de coordenação mais baixas. Devido ao princípio de eletroneutralidade, não é possível que o Ga^{3+} ocupe a posição tetraédrica na família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, sendo assim fica restrito a ocupação de sítios octaédricos.

Embora $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ possua um ΔH_f de $-10.173,1 \text{ kJmol}^{-1}$, que é considerado um sinal de estabilidade termodinâmica para uma fase cristalina (por exemplo, ΔH_f de $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ é semelhante, $-12.187,1 \text{ kJmol}^{-1}$), as tentativas de sintetizar esta fase não foram bem sucedidas. Vale destacar que a entalpia de formação teórica não leva em consideração a existência de defeitos na rede cristalina, e assumindo que ΔG_f (*variação da energia livre de Gibbs*) $\approx \Delta H_f$, a variação da entropia do composto é dada como nula. Neste contexto, a elevada distorção dos ângulos internos de 90° no octaedro $\text{Al}(\text{Ga})\text{-O}_6$ e dos tetraedros W1O_4 e W2O_4 evidenciados na composição $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ (discutidos na subseção 6.5), é um dos fatores, desconsiderados no cálculo da entalpia de formação, que contribui no aumento da energia livre de Gibbs.⁸⁵ Portanto, acredita-se que $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ possa ser instável. No entanto, trabalhos futuros utilizando outros métodos mais refinados de síntese da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, devem ser realizados a fim de investigar a hipótese de que esta fase seja metaestável.

7.

Conclusões e trabalhos futuros

A solubilidade do Ga^{3+} no sistema $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ é limitada a $x \leq 0,5$ o que impacta a hipótese inicial desta dissertação, baseada em substituição parcial ou total de cátions trivalentes, sobre o ajuste e controle dos CETs.

Desta forma, o limite de solubilidade dificulta a obtenção de uma fase com CET na região próxima de zero ($< 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$). É válido, portanto, destacar que este sistema possui uma aplicação limitada para aplicações de resistência ao choque térmico, uma vez que a maior eletronegatividade de Ga^{3+} deu origem a uma transição de fase acima da temperatura ambiente, estabilizando as fases monoclinicas do $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, de alto CETs positivo, até as temperaturas entre 70 e 95°C, dependendo do teor de Ga^{3+} . A fase ortorrômbica não higroscópica $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$, com temperatura de transição de fase situada a 85°C e CET linear de $1,14 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, pode ser explorada para outras aplicações, no entanto, existem melhores candidatos para aplicação de resistência a choque térmico dentro da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$.

Uma característica relevante da estrutura cristalina do sistema ortorrômbico de $\text{Al}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ observada a 100°C é que os poliedros $(\text{Al,Ga})\text{O}_6$ e WO_4 possuem uma distorção mais elevada do que a observada em outras fases com esta estrutura. Isso pode ser uma razão para a instabilidade das fases $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ com $x \geq 0.6$.

A síntese da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ não foi bem sucedida. A entalpia de formação (ΔH_f) de $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, calculada pela equação de Kapustinskii e ciclo de Born-Haber, é altamente negativa e semelhante a calculada para a fase estável e já sintetizada a $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$. Com a finalidade de compreender as razões que levaram ao aumento inesperado do CET $x = 0,5$ em $\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$, propõe-se para trabalhos futuros uma análise mais refinada de DRX desta composição, assim como a síntese e a determinação do CET de composições entre $0,4 < x < 0,5$ e o refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas, no intuito de revelar detalhes da estrutura cristalina. Baseado em resultados e conclusão decorrentes

desta dissertação, acredita-se que o grau de distorção poliédrica destas amostras também deveria ser investigado com o auxílio do programa IVTON que calcula as distorções poliédricas com base nas posições atômicas refinadas pelo método de Rietveld.

Outra frente de trabalhos futuros seria estudo de síntese da fase $\text{Ga}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ por outros métodos de síntese de química doce que utilizam temperaturas mais brandas e são capazes de formar fases metaestáveis.

8. Referências bibliográficas

- ¹ C.P. Romao, K.J. Miller, C.A. Whitman, M.A. White, and B.A. Marinkovic, *Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials*. Elsevier Ltd., 2013.
- ² L.P. Prisco, P.I. Pontón, M. V. Guamán, R.R. Avillez, C.P. Romao, M.B. Johnson, M.A. White, and B.A. Marinkovic, “Assessment of the Thermal Shock Resistance Figures of Merit of $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$, a Low Thermal Expansion Ceramic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** [5] 1742–1748 (2016).
- ³ A. Perras, U. Werner-zwanziger, J.A. Lussier, K.J. Miller, C.M. Calahoo, J.W. Zwanziger, M. Bieringer, B.A. Marinkovic, “Zero Thermal Expansion in $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$: NMR Crystallography Reveals Origins of Thermoelastic Properties,” (2015).
- ⁴ B.A. Marinkovic, M. Ari, R.R. De Avillez, F. Rizzo, F.F. Ferreira, K.J. Miller, M.B. Johnson, and M.A. White, “Correlation between AO6 polyhedral distortion and negative thermal expansion in orthorhombic $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and related materials,” *Chem. Mater.*, **21** [13] 2886–2894 (2009).
- ⁵ T.A. Mary and A.W. Sleight, “Bulk thermal expansion for tungstate and molybdates of the type $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$,” *Mater. Res.*, **14** [May 2014] 2749–2756 (1996).
- ⁶ T.I. Baiz, “Non-hydrolytic sol-gel synthesis and characterization of materials of the type $\text{AA}'\text{M}_3\text{O}_{12}$ ”; The University of Toledo, 2010.
- ⁷ W. Miller, C.W. Smith, D.S. MacKenzie, and K.E. Evans, “Negative thermal expansion: A review,” *J. Mater. Sci.*, **44** [20] 5441–5451 (2009).
- ⁸ A.W. Sleight, “Compounds That Contract on Heating,” *ACS Award Address Chem. Mater.*, **1669** [98] 2854–2860 (1998).
- ⁹ G.D. Barrera, J.A.O. Bruno, T.H.K. Barron, and N.L. Allan, “Negative thermal expansion,” *J. Phys. Condens. Matter*, **17** [4] R217–R252 (2005).
- ¹⁰ C. Lind, “Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we stand?,” *Materials (Basel)*, **5** [6] 1125–1154 (2012).
- ¹¹ Y. Yamamura, S. Ikeuchi, and K. Saito, “Characteristic phonon spectrum of negative thermal expansion materials with framework structure through calorimetric study of $\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ (M = W and Mo),” *Chem. Mater.*, **21** [13] 3008–3016 (2009).
- ¹² N.G. Joseph, Z. Victor, and G. Ruben, “Negative Thermal Expansion,” *J. Malta Chamb. Sci.*, **755** 17–29 (2006).

- 13 M.. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. 2003.
- 14 C.H. Daniel, *Materials for Infrared Windows and Domes*. 1999.
- 15 M. Wu, Y. Jia, and Q. Sun, “Effects of A^{3+} cations on hydration in $A_2M_3O_{12}$ family materials : A first-principles study,” *Comput. Mater. Sci.*, **111** 28–33 (2016).
- 16 C.P. Romao, S.P. Donegan, J.W. Zwanziger, and M.A. Whitea, “Relationships Between Elastic Anisotropy and Thermal Expansion in $A_2Mo_3O_{12}$ Materials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (2016).
- 17 R.D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Cryst.*, **A32** 751–767 (1976).
- 18 M. Wu, J. Peng, Y. Cheng, X. Xiao, D. Chen, and Z. Hu, “Structural and controllable thermal expansion properties of $Sc_{2-x}Al_xMo_3O_{12}$,” *J. Alloys Compd.*, **577** 295–298 (2013).
- 19 M.M. Wu, Y. Zu, J. Peng, R.D. Liu, Z.B. Hu, Y.T. Liu, and D.F. Chen, “Controllable thermal expansion properties of $In_{2-x}Cr_xMo_3O_{12}$,” *Cryst. Res. Technol.*, **47** [7] 793–798 (2012).
- 20 M.M. Wu, J. Peng, Y.Z. Cheng, X.L. Xiao, Y.M. Hao, and Z.B. Hu, “Thermal expansion in solid solution $Er_{2-x}Sm_xW_3O_{12}$,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **137** [1–3] 144–148 (2007).
- 21 L. Fu-Sheng, C. Xian-Peng, and L. Jun-Qin, “Negative thermal expansion of $Sc_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ solid solution,” *Acta Phys. Sin.*, **59** [4] 3350–3356 (2010).
- 22 Y.Z. Cheng, M.M. Wu, J. Peng, X.L. Xiao, Z.X. Li, Z.B. Hu, R. Kiyanagi, J.S. Fieramosca, *et al.*, “Structures, thermal expansion properties and phase transitions of $Er_xFe_{2-x}(MoO_4)_3$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$),” *Solid State Sci.*, **9** [8] 693–698 (2007).
- 23 E. Makovicky and T. Balić-Žunić, “New Measure of Distortion for Coordination Polyhedra,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, **54** [6] 766–773 (1998).
- 24 N. Dasgupta, E. Sörge, B. Butler, T.-C. Wen, D.K. Shetty, L.R. Cambrea, and D.C. Harris, “Synthesis and characterization of $Al_{2-x}Sc_x(WO_4)_3$ ceramics for low-expansion infrared-transmitting windows,” *J. Mater. Sci.*, **47** [17] 6286–6296 (2012).
- 25 J.S.O. Evans, T.A. Mary, and A.W. Sleight, “Negative Thermal Expansion in a Large Molybdate and Tungstate Family,” *J. Solid State Chem.*, **133** [2] 580–583 (1997).
- 26 L.P. Prisco, P.I. Pontón, W. Paraguassu, C.P. Romao, M.A. White, and B.A. Marinkovic, “Near-zero thermal expansion and phase transition in $In_{0.5}(ZrMg)_{0.75}Mo_3O_{12}$,” *J. Mater. Res.*, **31** [20] 3240–3248 (2016).
- 27 T. Varga, J.L. Moats, S. V. Ushakov, and A. Navrotsky, “Thermochemistry

- of $A_2M_3O_{12}$ negative thermal expansion materials,” *J. Mater. Res.*, **22** [9] 2512–2521 (2007).
- 28 A.W. Sleight and L.H. Brixner, “A new ferroelastic transition in some $A_2(MO_4)_3$ molybdates and tungstates”, *Journal of Solid State Chemistry* **74** 172–174 (1973).
- 29 K. Nassau, H.J. Levinstein, and G.M. Loiacono, “A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type $L_2(MO_4)_3$,” *J. Phys. Chem. Solids*, **26** [12] 1805–1816 (1965).
- 30 P. Luciana, F. Rizzo, M. Anne, and B. Marinkovic, “The effect of microstructure on thermal expansion coefficients,” *J. Mater. Sci.*, **48** [7] 2986–2996 (2013).
- 31 J.S.O. Evans, T.A. Mary, and A.W. Sleight, “Negative Thermal Expansion in $Sc_2(WO_4)_3$,” *J. Solid State Chem.*, **137** [1] 148–160 (1998).
- 32 W.D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- 33 M.A. White, *Physical Properties of Materials*. 2012.
- 34 V. Murashov and M.A. White, “Thermal conductivity of insulators and glasses,” *Therm. Conduct. theory, Prop. Appl.*, 93–104 (2004).
- 35 V. Murashov and M.A. White, *Thermal conductivity of insulators and glasses*. 2004.
- 36 B. Wachtman, W.R. Cannon, and M.J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*, 2nd ed. 2009.
- 37 M.J.M. John B. Wachtman, W. Roger Cannon, *Mechanical Properties of Ceramics*. 2009.
- 38 L.P. Prisco, P.I. Pont, R.R. Avillez, C.P. Romao, M.B. Johnson, M.A. White, and B.A. Marinkovic, “Assessment of the Thermal Shock Resistance Figures of Merit of $Al_2W_3O_{12}$, a Low Thermal Expansion Ceramic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** [5] 1742–1748 (2016).
- 39 M. Ari, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic, F. Rizzo, and F.F. Ferreira, “Thermal expansion of $Cr_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$, $Al_{2x}Fe_{2-2x}Mo_3O_{12}$ and $Al_{2x}Cr_{2-2x}Mo_3O_{12}$ solid solutions,” *J. Solid State Chem.*, **181** [6] 1472–1479 (2008).
- 40 C. Marcilly, P. Cqurty, and B. Delmqn, “Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** [1] 56–57 (2000).
- 41 M. Kakihana, “Invited review ‘sol-gel’ preparation of high temperature superconducting oxides,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **6** [1] 7–55 (1996).
- 42 D. Segal, “Chemical synthesis of ceramic materials,” *J. Mater. Chem.*, **7** [8] 1297–1305 (1997).
- 43 G. Smith, E., & Dent and & D.G. Smith E., “Modern Raman spectroscopy: a practical approach,” *J. Raman Spectrosc.*, **36** [8] 210 (2005).

- 44 L. Opilik, T. Schmid, and R. Zenobi, "Modern Raman Imaging: Vibrational Spectroscopy on the Micrometer and Nanometer Scales," *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **6** [1] 379–398 (2013).
- 45 D.A. Woodcock, P. Lightfoot, and C. Ritter, "Negative thermal expansion in $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$," *J. Solid State Chem.*, **149** [1] 92–98 (2000).
- 46 N. Imanaka, M. Hiraiwa, G. Adachi, H. Dabkowska, and A. Dabkowski, "Thermal contraction behavior in $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ single crystal," *J. Cryst. Growth*, **220** [1–2] 176–179 (2000).
- 47 H. jun ZHANG, Q. ZHANG, Q. li JIA, and G. tian YE, "Preparation of $\text{Al}_{2-x}\text{Y}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ powders by citrate sol-gel process," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, **18** [5] 1112–1116 (2008).
- 48 D. Ivanova, V. Nikolov, and P. Peshev, "Crystallization conditions of $\text{Al}_{2-x}\text{Me}_x(\text{WO}_4)_3$ (Me=Ga, In, Sc, Y) solid solutions from the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$," *J. Cryst. Growth*, **308** [1] 84–88 (2007).
- 49 T. Sugimoto, Y. Aoki, E. Niwa, T. Hashimoto, and Y. Morito, "Thermal Expansion and Phase Transition Behavior of $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x(\text{WO}_4)_3$ (M = Y, Ga and Sc) Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **3** 176–181 (2007).
- 50 D.A. Woodcock, P. Lightfoot, and C. Ritter, "Negative Thermal Expansion in $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$," *J. Solid State Chem.*, **149** 92–98 (2000).
- 51 L. Glasser, "Lattice Energies of Crystals with Multiple Ions: A Generalized Kapustinskii Equation," *Inorg. Chem.*, **34** [20] 4935–4936 (1995).
- 52 A.R. West, *Basic Solid State Chemistry*. 2014.
- 53 K.J. Miller, M.B. Johnson, M.A. White, and B.A. Marinkovic, "Low-temperature investigations of the open-framework material $\text{HfMgMo}_3\text{O}_{12}$," *Solid State Commun.*, **152** [18] 1748–1752 (2012).
- 54 A.K. Tyagi, S.N. Achary, and M.D. Mathews, "Phase transition and negative thermal expansion in $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ system (A = Fe^{3+} , Cr^{3+} and Al^{3+})," *J. Alloys Compd.*, **339** [1–2] 207–210 (2002).
- 55 I. Yanase, R. Ootomo, and H. Kobayashi, "Effect of B substitution on thermal changes of UV–Vis and Raman spectra and color of $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ powder," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **132** [1] 1–6 (2018).
- 56 I. Koseva, A. Yordanova, P. Tzvetkov, V. Nikolov, and D. Nihtianova, "Nanosized pure and Cr doped $\text{Al}_{2-x}\text{In}_x(\text{WO}_4)_3$ solid solutions," *Mater. Chem. Phys.*, **132** [2–3] 808–814 (2012).
- 57 W. Song, M. Chao, F. Li, Y. Cheng, E. liang, F. Cheng, B. Yuan, H. Yuan, *et al.*, "Phase transition, crystal water and low thermal expansion behavior of $\text{Al}_{2-2x}(\text{ZrMg})_x\text{W}_3\text{O}_{12} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$," *J. Solid State Chem.*, **218** 15–22 (2014).
- 58 H. Zhang, Q. Zhang, H. Du, and Q. Jia, "Preparation and thermal expansion of $\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ powder by citrate sol-gel process," *Chem. Eng. Commun.*, **195** [3] 243–255 (2008).

- 59 P.M. Jardim, E.S. Garcia, and B.A. Marinkovic, “Young ’ s modulus , hardness and thermal expansion of sintered $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ with different porosity fractions,” *Ceram. Int.*, **42** [4] 5211–5217 (2016).
- 60 M. Ari, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic, F. Rizzo, and F.F. Ferreira, “Thermal expansion of $\text{Cr}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_{2x}\text{Cr}_{2-2x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ solid solutions,” *J. Solid State Chem.*, **181** [6] 1472–1479 (2008).
- 61 B. Schulz, H.L. Andersen, O.K. Al Bahri, B. Johannessen, J. Liu, S. Primig, and N. Sharma, “Electrochemical performance and structure of $\text{Al}_2\text{W}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$,” *CrystEngComm*, **20** [10] 1352–1360 (2018).
- 62 P.G. Bruce and G. Miln, “Sodium Intercalation into the Defect Garnets $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$,” *J. Solid State Chem.*, **89** 162–166 (1990).
- 63 X.L. Xiao, Y.Z. Cheng, J. Peng, M.M. Wu, D.F. Chen, Z.B. Hu, R. Kiyonagi, J.S. Fieramosca, *et al.*, “Thermal expansion properties of $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ (A = Ho and Tm; M = W and Mo),” *Solid State Sci.*, **10** [3] 321–325 (2008).
- 64 L.P. Prisco, P.I. Pontón, W. Paraguassu, C.P. Romao, M.A. White, and B.A. Marinkovic, “Near-zero thermal expansion and phase transition in $\text{In}_{0.5}(\text{ZrMg})_{0.75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$,” *J. Mater. Res.*, **31** [20] 3240–3248 (2016).
- 65 N.K. James and R. Ratheesh, “Microwave dielectric properties of low-temperature sinterable $\text{BaCe}_2(\text{MoO}_4)_4$ ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [4] 931–933 (2010).
- 66 W. Paraguassu, M. Maczka, A.G.S. Filho, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J.M. Filho, and J. Hanuza, “A comparative study of negative thermal expansion materials $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ crystals,” *Vib. Spectrosc.*, **44** [1] 69–77 (2007).
- 67 M.A.M. Khan, S. Kumar, T. Ahamad, and A.N. Alhazaa, “Enhancement of photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally synthesized WO_3 nanoparticles via Ag loading,” *J. Alloys Compd.*, **743** 485–493 (2018).
- 68 J. Díaz-reyes, R. Castillo-ojeda, M. Galván-arellano, and O. Zaca-moran, “Characterization of WO_3 Thin Films Grown on Silicon by HFMOD,” *Adv. Condens. Matter Phys.*, (2013).
- 69 G. Lee, Y. Park, N.-K. Park, T.J. Lee, and M. Kang, “ Hydrogen Production from Photocatalytic Splitting of Methanol/water Solution over Ti Impregnated WO_3 ,” *Clean Technol.*, **18** [4] 355–359 (2013).
- 70 P.W. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, and M. Hagerman, *Basic Inorganic Chemistry*. 2010.
- 71 J. Peng, M.M. Wu, H. Wang, Y.M. Hao, Z. Hu, Z.X. Yu, D.F. Chen, R. Kiyonagi, *et al.*, “Structures and negative thermal expansion properties of solid solutions $\text{Y}_x\text{Nd}_{2-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$ (x = 0.0-1.0, 1.6-2.0),” *J. Alloys Compd.*, **453** [1–2] 49–54 (2008).
- 72 Z. Yu, J. Peng, H. Wang, M. Wu, Y. Cheng, Z. Hu, and D. Chen, “Thermal

- expansion properties and hygroscopicity of $Y_{2-x}Sm_xW_3O_{12}$ ($x = 0.0-0.4$) compounds,” *Sci. China, Ser. E Technol. Sci.*, **51** [1] 25–32 (2008).
- 73 M.M. Wu, J. Peng, Y.Z. Cheng, H. Wang, Z.X. Yu, D.F. Chen, and Z.B. Hu, “Structure and thermal expansion properties of solid solution $Nd_{2-x}Er_xW_3O_{12}$,” *Solid State Sci.*, **8** [6] 665–670 (2006).
- 74 M.M. Wu, Y.Z. Cheng, J. Peng, X.L. Xiao, D.F. Chen, R. Kiyonagi, J.S. Fieramosca, S. Short, *et al.*, “Synthesis of solid solution $Er_{2-x}Ce_xW_3O_{12}$ and studies of their thermal expansion behavior,” *Mater. Res. Bull.*, **42** [12] 2090–2098 (2007).
- 75 R.R. A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, *The free online Open Chemistry Database portal for searching and analysing crystal structure information*, (2018).
- 76 D.A. Woodcock, P. Lightfoot, and C. Ritter, “Negative thermal expansion in $Y_2(WO_4)_3$,” *J. Solid State Chem.*, **149** [1] 92–98 (2000).
- 77 B.A. Marinkovic, M. Ari, R.R. De Avillez, F. Rizzo, F.F. Ferreira, K.J. Miller, M.B. Johnson, and M.A. White, “Correlation between AO_6 polyhedral distortion and negative thermal expansion in orthorhombic $Y_2Mo_3O_{12}$ and related materials,” *Chem. Mater.*, **21** [13] 2886–2894 (2009).
- 78 A.M.L.M. Costa, B.A. Marinkovic, C.P. Romao, M.A. White, P.I. Pontón, M. Marzano, L.P. Prisco, C.A. da Costa Neto, *et al.*, “Relationship between sintering methods and physical properties of the low positive thermal expansion material $Al_2W_3O_{12}$,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **16** [1] 346–356 (2018).
- 79 R.J. Vimal Michael, J. Theerthagiri, J. Madhavan, M.J. Umapathy, and P.T. Manoharan, “ Cu_2S -incorporated ZnS nanocomposites for photocatalytic hydrogen evolution,” *RSC Adv.*, **5** [38] 30175–30186 (2015).
- 80 M.E. O’Neill and K. Wade, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1982.
- 81 D.F.C. Morris, “The instability of some dihalides of copper and silver,” *J. Phys. Chem. Solids*, **7** [2–3] 214–217 (1958).
- 82 X. He, X. Liu, C. You, Y. Zhang, R. Li, and R. Yu, “Clarifying the preferential occupation of Ga^{3+} ions in $YAG:Ce,Ga$ nanocrystals with various Ga^{3+} -doping concentrations by nuclear magnetic resonance spectroscopy,” *J. Mater. Chem. C*, **4** [45] 10691–10700 (2016).
- 83 V. Babin, M. Buryi, V. Chlan, Y. Fomichov, K. Kamada, V. V. Laguta, M. Nikl, J. Pejchal, *et al.*, “Influence of gallium content on Ga^{3+} position and photo- and thermally stimulated luminescence in Ce^{3+} -doped multicomponent $(Y,Lu)_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}$ garnets,” *J. Lumin.*, **200** [April] 141–150 (2018).
- 84 G. Amthauer, V. Gunzler, S. Hafner, and D. Reinen, “The distribution of Fe^{3+} and Ga^{3+} between octahedral and tetrahedral sites in

garnets, $\text{Y}_3(\text{Fe,Ga})_5\text{O}_{12}$, at different temperatures,”
Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, **1982** 167–186
(1982).

⁸⁵ C.P. Flynn, *Point defects and diffusion*. 1972.

Apêndice A: Material suplementar ao Capítulo 6

A.1.

Arquivo CIF (Crystallographic Information File) do refinamento de Rietveld do difratograma de $\text{Al}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{W}_3\text{O}_{12}$ adquirido a 100°C.

```

data_
_chemical_name_mineral Al2W3O12 Pnca
_cell_length_a 9.14812(15)
_cell_length_b 12.61753(23)
_cell_length_c 9.06752(15)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1046.634(31)
_symmetry_space_group_name_H-M Pnca
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  '-x, -y, -z'
  '-x, y+1/2, -z+1/2'
  '-x+1/2, -y, z'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
  'x, -y+1/2, z+1/2'
  'x, y, z'
  'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'
  'x+1/2, y, -z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Al1 Al+3      8 0.45007(54)  0.38014(40)  0.249  0.7988(88)  0.86(15)
Al1 Ga+3      8 0.45007(54)  0.38014(40)  0.249  0.2012(88)  0.86(15)
W1 W+6       4 0.25  0 0.47484(26)  1 0.86(15)
W2 W+6       8 0.11937(18)  0.35615(15)  0.39388(19)  1 0.86(15)
O1 O-2       8 0.1024(12)   0.15882(88)  0.0889(12)  1 4.17(29)
O2 O-2       8 0.1305(13)   0.06688(79)  0.3644(12)  1 4.17(29)
O3 O-2       8 0.0023(12)   0.26718(95)  0.3266(11)  1 4.17(29)
O4 O-2       8 0.3303(11)   0.39313(80)  0.0722(11)  1 4.17(29)
O5 O-2       8 0.0574(11)   0.47904(94)  0.3451(11)  1 4.17(29)
O6 O-2       8 0.2990(11)   0.29121(85)  0.3716(12)  1 4.17(29)

```