UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

> Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Na Beta" Alumina Hidratada

Yara Galvão Gobato

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos,USP, p<u>a</u> ra obtenção do título de Mestre em Física Básica.

Orientador:Prof.Dr.Jose Pedro Donoso Gonzalez



São Carlos - São Paulo

1989

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA

MEN	IBROS	DA	COMIS	SSÃO	JUL	GAI	ORA	DA	DIS	SERI	TAÇÃO	DE	MES	TRADO	DE
	Y	ara (Galvão	Goba	to								AP	RESENT	ADA
AO	INST	ITU	ro de	FÍS	ICA	ΕÇ	QUÍM	ICA	DE	são	CARLO	os,	DA	UNIVE	rs <u>i</u>
DAI	DE DE	SÃ	D PAU	LO,	EM _	14]	DE	ago	sto]	DE 1	98 <u>9</u> .	

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Jose P.D.Gonzalez

Orientador

Ø

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

u

Dr. Carlos Rettori

Aos meus pais

. .

.

.

.

•

.

.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez pela orientação e incentivo neste trabalho .

Ao Prof. Dr Claúdio J. Magon pelas discussões durante a realização deste trabalho .

A Profa. Dra.Dulcina M. P. F. de Souza pelas amostras de Naβ"alumina , discussões e sugestões .

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pelos monocristais de Naβ"alumina .

A Profa. Dra. Rosemary Sanches pelas discussões

Ao Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento pelos espectros de RPE .

A Profa. Ana M. Plepis pelas medidas de TGA

Ao Prof. Dr Horácio C Panepucci e Prof. Dr. Luis Nunes de Oliveira pelas sugestões e discussões que muito contribuiram para elaboração deste trabalho .

Ao Samoel Alvarez pelos desenhos .

Ao Sérgio P. A. Souto pela paciência , pelo carinho , pelas discussões e auxílio no laboratório .

A todos os técnicos dos grupos de Biofísica e Ressonância Magnética .

Aos professores , colegas e funcionários do departamento que colaboraram para minha formação científica e realização desse trabalho .

A FAPESP e CNPQ pelo apoio financeiro

INDICE

Resumo	••	1
Abstract		2
Introdução		3

Capitulo I

Ressonância Magnética Nuclear

I-1	Conceitos	Bási	icos.	• • • • •	• • •				• • • •	• • • • • • •	7
I-2	Influência	a do	Movi	mento	na	rela	xacão	đe	RMN.		13

A-Sistema sujeito a uma perturbação aleatória no tempo.	15
B-Matriz densidade	18
C-Relaxação por interação dipolar	19
D-Modelo BPP	23

I-3	Efeito	das	Impurezas	Magnéticas	27
Refe	erências	5			29

Capitulo II

β Aluminas

II-1	Estrutura	Crista	alina d	ias fases	βe	ß"•••••	30
11-2	Propriedad	ies de	troca	iônica			35

.

. ...,

Capitulo III

Técnica Experimental

III-1	Amostra	66
111-2	Experiência de RMN Pulsada	67
III-3	Medida de T2	70
III-4	Medida de T1	73
III-5	Espectrômetro de RMN	75
III-6	Sistema de Alta Temperatura	77
III-7	Sistema de Baixa Temperatura	79
III-8	Ressonância Paramagnética Eletrônica	81
III-9	TGA	82
Referé	èncias	84

Capitulo IV

Resultados e Discussão	85
Referências	112
Conclusão	113
Referências	. 115

RESUMO

Neste trabalho , estudamos a dependência com a temperatura dos tempos de relaxação nuclear T1 e T2 do ¹H em policristais de Na β "alumina hidratada , no intervalo de temperatura de 255(T(540K , em 24,5MHz .

Três amostras em pó foram selecionadas para medidas de RMN : duas puras e uma dopada com Fe (500ppm em peso). A presença de impurezas magnéticas nessas amostras foi observada através de espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica .

Estudamos também a liberação de moléculas de água em função da temperatura pela técnica de TGA ("Thermal Gravimetric Analysis") .

O sinal de RMN observado no intervalo de temperatura de 258<T<423K foi associado a moléculas de água fracamente ligadas enquanto que o sinal observado em temperaturas superiores foi associado a moléculas fortemente ligadas , provavelmente localizadas no plano de condução .

Nossos resultados mostram que a hidratação e o comportamento em função da temperatura dos tempos de relaxação nuclear são consideravelmente afetados pela presença de impurezas magnéticas .

- 1 -

ABSTRACT

2 -

Proton NMR relaxation times T1 and T2 were measured on hydrated polycrystalline Na β "alumina in the temperature range 255(T(540K at 24.5MHz . In order to get some feeling for the temperature at which water would leave the sample a thermal gravimetric analysis (TGA) was also performed .

Three powder samples , two pure and one iron doped (500ppm nominal) , with particle diameters of $150-250\mu$ m were selected for NMR measurements . Paramagnetic impurities were detected by EPR studies .

Our results suggest that loosely bound water produces the NMR signal at temperatures lower than 423K while more tightly bound water , probaly in the conduction planes , is predominant at higher temperatures . The relaxation time measurements show that magnetic impurities affect considerably the temperature dependence .

INTRODUÇÃO

O nome β alumina é dado a uma família de aluminatos de sódio , tendo estrutura e propriedades químicas semelhantes . Este nome também designa um composto desta família cuja fórmula empírica corresponde a Na₂O.11Al₂O₃ .A β alumina foi primeiramente anunciada por Rankin e Merwin⁽¹⁾ em 1916 . Naquela época , pensava-se que o composto era uma modificação cristalográfica da alumina e por esta razão denominou-se de β alumina . Em 1936 , Ridway⁽²⁾et. al. mostraram definitivamente que o composto era um aluminato de sódio

A estrutura deste material foi estabelecida nos trabalhos de Bragg⁽³⁾ et. al. (1931) , Beevers e Brohult⁽⁴⁾ (1936) e Beevers Ross⁽⁵⁾ (1937) . Ela é constituída por blocos tipo espinélio formado por íons de alumínio e oxigênio separados por planos contendo íons sódio e oxigênio .

Em 1967 , Yao e Kummer⁽⁶⁾ anunciaram que a 8 alumina apresentava uma rápida difusão do íon Na⁺ e uma alta condutividade iônica .Esta difusão é restrita aos planos que separam os blocos tipo espinélio .

Posteriormente , um grande número de trabalhos foram realizados visando a utilização destes materiais como eletrólito sólido em baterias com alta densidade de energia .

Um outro membro muito importante desta família , corresponde a β "alumina , cuja fórmula ideal é Na₂0.5Al₂0₃ . Sua

- 3 -

estrutura é muito semelhante a β alumina sendo que sua célula unitária possui três blocos tipo espinélio enquanto que a β possui apenas dois .

Um dos grandes problemas encontrados na aplicação técnologica das β aluminas em baterias , corresponde a sua reatividade com a água . A absorção de água em monocristais de β alumina foi primeiramente anunciada por Kummer⁽⁷⁾ (1971).

Resultados de RMN referentes ao trabalho de Kline et. al.⁽⁸⁾ (1972) mostram que a exposição do pó de β alumina em ambiente úmido resulta no aparecimento de moléculas de H₂O em sua estrutura cristalina . Will⁽⁹⁾ (1976) estudou a influência da água na condutividade iônica da β alumina policristalina e observou que a umidade provoca um aumento na resistividade dos grãos e uma degradação nas propriedades mecânicas .

Dudney⁽¹⁰⁾ et. al. (1981) mostraram , através de medidas de infravermelho em Liß alumina , que móleculas de água difundem no plano de condução . Isto também foi verificado no trabalho de Kuhns et. al.⁽¹¹⁾ , em 1982 , através de medidas de espectros de RMN do ¹H em função da temperatura em monocristais de Naß"alumina .

Neste trabalho , estamos interessados em estudar policristais de Na β "alumina hidratada . Para isso , utilizamos a técnica de TGA e a técnica de Ressonância Magnética Nuclear Pulsada (RMN).

No capítulo I , abordaremos conceitos gerais de RMN e sua aplicação no estudo de movimentos iônicos e moleculares .

- 4 -

Descreveremos também o modelo de Bloembergen , Pound e Purcell⁽¹²⁾ . Esse modelo é usualmente utilizado para explicar o comportamento de taxas de relaxação em função da temperatura em eletrólitos sólidos , hidretos metálicos e etc .

No capítulo II , discutiremos as principais propriedades das & aluminas tais como : estrutura , condutividade e hidratação , etc .

No capítulo III , descreveremos nosso sistema experimental e a técnica utilizada para medidas de tempos de relaxação . Descreveremos também o método de hidratação das amostras de Na β "alumina .

No capítulo IV , apresentaremos os resultados e discussões referentes ao nosso trabalho .

REFERÊNCIAS

1. G. A. Rankin , H. E. Merwin , J. Am. Chem. Soc. <u>38</u> , (1916) 568 .

2. R. Ridgway , A. Klein , W. O'Leary , Trans. Electrochem. Soc. 70 , (1936) .

3. W. L. Bragg , C. Gottfried , J. West : Z. Krist <u>77</u> ,(1931) 255 .

4. C. A. Beevers , S. Brohult , Z. Krist. <u>95</u> , (1936) 472 .

5. C. A. Beevers , M. A. S. Ross , Z. Krist. <u>97</u> (1937) , 59 .

Y. F. Yao , J. T. Kummer , J. Inorg. Nucl. Chem. <u>29</u> , (1969)
 2453 .

7. J. T. Kummer ,in Progress in Solid-State Chemistry , edited by H. Reiss and J. O. McCaldin (Pergamon , New York , 1971) vol. 7 , Chap. 5 , 141 .

8. D. Kline , H. S. Story , W. L. Roth , J. Chem. Phys. <u>57</u> ,(1972) 5180 .

9. F. G. Will , J. Electrochem. Soc. 123 , (1976) 834 .

10. N. J. Dudney ,J. B. Bates , J. C. Wang , Phys. Rev B , <u>24</u> ,12 (1981) 6831 .

11. P. L. Kuhns , L. J. Richter , M. S. Conradi , J. Chem. Phys. <u>76</u> ,1 (1982) 6 .

12. N. Bloembergen , E. M. Purcell , R. V. Pound , Phys. Rev. <u>73</u> , (1948) 679 .

CAPITULO I

Ressonância Magnética Nuclear

I-1 Conceitos Básicos

Nesta seção , discutiremos a teoria básica de RMN . Um estudo mais completo pode ser encontrado nas referências (1-3) .

Considere um sistema onde os núcleos possuem momento magnético $\overrightarrow{\mu}$ e momento angular de spin $\overrightarrow{l}h$, relacionados da seguinte forma :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$
(1)

onde : Y é a razão giromagnética .

O momento magnético total do sistema é dado por :

$$\vec{\mathbf{M}} = \sum_{\mathbf{K}} \vec{\mu}_{\mathbf{K}}$$
(2)

onde : $\vec{\mu}_{\mathbf{K}}$ designa o momento magnético do κ -ézimo spin .

Na presença de um campo magnético \vec{B} , cada núcleo possui a seguinte hamiltoniana de interação :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$
(3)

Quando $\vec{B} = B_0 \vec{k}$ temos :

$$H = -\gamma h B_0 I_Z$$

(4)

Desta forma , os níveis de energia do núcleo são dados por :

$$E = -\gamma h B_0 m \tag{5}$$

onde : m = I , I-1 ,..., -I .

A figura 1 ilustra os níveis de energia referentes a um núcleo de spin I = 1/2.



Figura 1. Níveis de energia para um núcleo com spin I=1/2 na presença de um campo magnético B_o .

Na presença de um campo magnético alternado , perpendicular ao campo B_o , podemos ter transições entre os níveis de energia . De acordo com a teoria de perturbações , as transições permitidas correspondem àquelas entre níveis de energia adjacentes , ou seja :

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma \hbar B_0 \tag{6}$$

onde : ω é a freqüência do campo alternado .

Este fenômeno é usualmente conhecido como Ressônancia Magnética Nuclear . A freqüência $\omega = \gamma B_o$, dada pela equação acima , é denominada de freqüência de Larmor .

Além da interação acima mencionada , o sistema interage com a rede , ou seja , temos uma transferência de energia entre núcleos e reservatório . No caso de um sistema de spins I = 1/2 , os núcleos se distribuem nos dois estados , de forma que a razão de número de spins no nível de energia mais alto e no nível mais baixo , no equilíbrio , é dado por $exp(-\Delta E/kT)$. Assim , teremos mais spins no estado de energia mais baixo resultando em uma diferença de população , o que origina a magnetização da amostra .

O fenômeno de RMN também pode ser apresentado através de um tratamento clássico . Neste caso , a equação que descreve a evolução de $\vec{\mu}$ é idêntica à equação obtida para o valor médio do momento magnético , quando utilizamos a mecânica quântica .

Na presença de um campo magnético \vec{B} , o núcleo de momento magnético $\vec{\mu}$ sofre um torque dado por :

$$\vec{\mu} \times \vec{H} = d\vec{J}/dt$$
 (7)

Como $\vec{\mu} = \vec{\lambda} \vec{J}$ podemos escrever :

- 9 -

$$d\vec{\mu}/dt = \vec{\mu} \times (\vec{\nu}\vec{B})$$
(8)

Quando o campo $\vec{B} = B_o \vec{z}$, obtemos, através da equação acima, que o momento magnético precessiona-se em torno de B_o com velocidade angular $\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}_o$.

Para discutirmos o efeito de um campo magnético alternado \vec{B} (t) = B_o cos ω t \vec{i} , podemos escrever :

$$\vec{\mathbf{B}}(t) = \vec{\mathbf{B}}_{\mathbf{R}} + \vec{\mathbf{B}}_{\mathbf{L}}$$
(9)

onde:

$$\vec{B}_{R} = B_{1} (\vec{i} \cos \omega t + \vec{j} \sin \omega t)$$

$$(10)$$

$$\vec{B}_{L} = B_{1} (\vec{i} \cos \omega t - \vec{j} \sin \omega t)$$

Se $B_1 \langle \langle B_0 \rangle$ o efeito de um campo girante sobre um momento magnético é desprezível a menos que sua freqüência de rotação esteja próxima da freqüência de Larmor . Desta forma , podemos tratar nosso problema ⁽¹⁾ considerando somente o campo $\vec{B}_1 = \vec{B}_R$ pois , o efeito da componente girando na freqüência - ω (\vec{B}_L) , fora de ressonância por 2 ω , é muito pequeno , podendo assim ser desprezado . Escrevendo a equação (8) em um sistema girante ($\vec{1}$, \vec{j} , \vec{k} ,) , que roda em torno de \vec{k} com velocidade angular $\vec{\omega} = -\omega \vec{k}$, temos :

 $\vec{\delta \mu} / \delta t = \vec{\mu} \times (\gamma \vec{B} - \omega \vec{k})$ mas: $\vec{B} = B_0 \vec{k} + \vec{B}_1$ (11)

$$\delta \vec{\mu} / \delta t = \vec{\mu} \times \left[\left(\gamma B_0 - \omega \right) \vec{k} + \vec{i}' \gamma B_1 \right]$$
(12)

Escrevendo $\vec{B}_{ef} = (B_o - \omega/\gamma)\vec{k} + \vec{i}B_1$:

$$\delta \vec{\mu} / \delta t = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ef}$$
(13)

Desta forma , no sistema girante , o momento magnético precessiona-se em torno de um campo efetivo \vec{B}_{ef} . Na condição de ressonância, $\vec{B}_{ef} = B_1 \vec{i}$. Assim, o momento magnético, que no início era paralelo ao campo B_o , precessiona-se no plano y'-z'.

Quando o campo B é aplicado por um período de tempo curto t , o momento irá precessionar por um ângulo θ = YB t . Se t resultar em $\theta = \pi$, o pulso inverterá o momento .Este pulso é usualmente denominado de pulso R . Analogamente , se $\theta = R/2$ (pulso I/2), o momento irá apontar na direção y'. A figura 2 ilustra a aplicação de um pulso π e $\pi/2$.

A equação (8) não descreve a magnetização de equilíbrio M = M_o = $\chi_o B_o$, adquirida quando o sistema é colocado na presença de um campo estático $\vec{B}=B_0\vec{k}$. Este fenômeno pode ser descrito através das equações de Bloch . Essas equações foram derivadas de argumentos fenomenológicos e descrevem a evolução da magnetização , sendo dadas por :

$$dM_{x}/dt = v(\vec{M} \times \vec{B})_{x} - M_{x}/T2$$
(14)
$$dM_{x}/dt = v(\vec{M} \times \vec{B})_{x} - M_{x}/T2$$
(15)

$$dM_y/dt = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_y - M_y/T2$$
(15)

$$dM_Z/dt = \gamma (\vec{M} \times \vec{B})_Z - (M_o - M_Z)/T1$$
(16)

- 11 -





- 12 -

De acordo com essas equações , na presença de um campo $\vec{B}=B_{0}\vec{k}$, a magnetização transversal decresce com um tempo característico T2 e a magnetização longitudinal cresce com um tempo característico T1 , até atingir o valor M_o no equilíbrio termodinâmico . Este fenômeno é conhecido como relaxação nuclear .

O tempo T1 é usualmente denominado de tempo de relaxação spin-rede (ou longitudinal) e está associado com a aproximação da magnetização para o valor de equilíbrio térmico .

O tempo T2 está relacionado com o aparecimento de campos locais diferentes para cada núcleo decorrentes das interações entre eles . Isto resulta em uma mudança na taxa de precessão dos núcleos individuais . Desta forma , haverá uma defasagem entre eles , o que acarreta no anulamento da magnetização transversal . Por esta razão , T2 é frequentemente chamado de tempo de relaxação spin-spin ou tempo de relaxação transversal .

I-2 Influência do Movimento na Relaxação de RMN

Em líquidos ou gases , as moléculas constituintes possuem um grau de liberdade bastante alto , podendo assim efetuar vários tipos de movimentos . Dentre eles , podemos destacar : rotações de moléculas individuais , translação relativa das moléculas e migrações de átomos de uma molécula para outra ("chemical exchange") .

- 13 -

Os núcleos são influenciados por campos locais que acoplam com seus momentos magnéticos ou quadripolares . Estes movimentos mudam os campos internos , fazendo com que os núcleos experimentem flutuações nas interações magnéticas e/ou quadripolares . Os processos de relaxação dependem destas flutuações e , como conseqüência , podemos obter informações a respeito desses movimentos através de medidas dos tempos de relaxação longitudinal e transversal .

O efeito do movimento na largura de linha de RMN e nas taxas de relaxação foi estudado por Bloembergen , Pound e Purcell⁽³⁾ (BPP) em 1948 . Nesse trabalho , os autores elaboraram um modelo para explicar o comportamento dos tempos de relaxação e largura de linha em líquidos , soluções paramagnéticas , gás de hidrogênio e gelo .

O formalismo para o cálculo dos tempos de relaxação pode ser encontrado na referência (2) . Estes cálculos são realizados através da expansão , em segunda ordem , da equação de evolução da matriz densidade .

Nesta seção , discutiremos alguns resultados referentes a esse formalismo . Não temos nenhuma intenção de realizar todos os cálculos , pois todos detalhes encontram-se na referência mencionada . Discutiremos também o modelo BPP e o efeito de impurezas magnéticas na relaxação nuclear .

- 14 -

A - Sistema sujeito a uma perturbação aleatória no tempo .

Considere um sistema S , possuindo autoestados $|a\rangle$,..., $|\beta\rangle$ com energias $\hbar\alpha$, $\hbar\beta$ etc e sujeito a uma perturbação dependente do tempo $\hbar H_1(t)$. Neste caso , o estado do sistema pode ser representado por :

$$|A\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t) \exp(-i\alpha t) |\alpha\rangle$$
 (17)

onde:
$$idc_{\alpha}/dt = \sum_{\beta} \langle \alpha | H_{1}(t) | \beta \rangle \exp(i\omega_{\alpha\beta}t) c_{\beta}$$
 (18)
 $e \omega_{\alpha\beta} = \alpha - \beta$

Assim , a probabilidade de transição por unidade de tempo $W_{\alpha\beta} = dP_{\alpha\beta}/dt$ é dada por :

$$W_{\alpha\beta} = \int_{0}^{t} \langle \beta | H_{1}(t) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{1}(t') | \beta \rangle \exp[i\omega_{\alpha\beta}(t'-t)] dt' + c.c. (19)$$

Suponha que $H_1(t)$ seja um operador aleatório , isto é ,seus elementos de matriz são funções aleatórias no tempo . Isto ocorre , por exemplo , no acoplamento dipolar entre dois spins em movimento relativo Browniano . Neste caso , $W_{\alpha\beta}$ é também uma função aleatória . Tomando o valor médio de $W_{\alpha\beta}$ em um "ensemble" estatístico , temos :

$$\overline{W}_{\alpha\beta} = \int_{0}^{t} \frac{\langle \beta | H_{1}(t) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{1}(t') | \beta \rangle}{\langle \alpha | H_{1}(t') | \beta \rangle} \exp[i\omega_{\alpha\beta}(t'-t)] dt' + c.c. (20)$$

A quantidade $\overline{\langle \beta | H_1(t) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1(t') | \beta \rangle}$ é a função de correlação G_{$\alpha\beta$} da função aleatória $\langle \alpha | H_1(t) | \beta \rangle$.Assim:

$$G_{\alpha\beta} = \overline{\langle \beta | H_1(t) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1(t') | \beta \rangle}$$
(21)

A função de correlação é uma espécie de função memória , pois mede o quanto uma dada grandeza física no tempo t está relacionada com seu valor no tempo t'. Quando $\langle \alpha | H_1(t) | \beta \rangle$ é estacionária , ou seja , invariante na mudança da origem de tempo , a quantidade na integral depende somente da diferença :

 $\tau = t - t'$

Assim:

$$G_{\alpha\beta}(\tau) = G_{\alpha\beta}(-\tau) = \overline{\langle \beta | H_1(t) | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1(t-\tau) | \beta \rangle}$$
(22)

Para tempos menores que um certo valor $\tau_{\rm c}$, o movimento pode ser considerado desprezível , assim H₁(t) \cong H₁(t+ τ) . Para τ > $\tau_{\rm c}$ o valores de H₁(t+ τ) tornam-se progressivamente menos correlacionados com os valores de H₁(t) , à medida que τ é aumentado . Desta forma⁽¹⁾ , $G_{\alpha\beta}(\tau)$ é máximo quando $\tau = 0$ e tende a zero quando $|\tau|$ >> $\tau_{\rm c}$. O tempo $\tau_{\rm c}$ é usualmente denominado de tempo de correlação e é uma medida do tempo entre as flutuações de campo .

- 16 -

$$\overline{u}_{\alpha\beta} = \int_{0}^{t} G_{\alpha\beta}(\tau) \exp(-i\omega_{\alpha\beta} \tau) d\tau + c.c. =$$
$$= \int_{-t}^{t} G_{\alpha\beta}(\tau) \exp(-i\omega_{\alpha\beta} \tau) d\tau \qquad (23)$$

Considerando t » $1/\omega_{\alpha\beta}$ temos :

$$\overline{W}_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\alpha\beta}(\tau) \exp(-i\omega_{\alpha\beta}\tau) d\tau \qquad (24)$$

Observe que $\mathbb{W}_{lphaeta}$ é a transformada de Fourier de G $_{lphaeta}(au)$:

$$\overline{W}_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta})$$
(25)

Usualmente chamamos $J_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta})$ de densidade espectral (1-3) .

.

.

B - Matriz densidade

A evolução temporal da matriz densidade σ do sistema S é dada pela seguinte expressão :

$$(1/i)d\sigma/dt = -[H,\sigma]$$
(26)

onde: $H = H_0 + H_1(t)$

e H₁(t) uma perturbação aleatória

O valor médio de um operador de spin Q é dado por :

$$\langle Q \rangle = Tr\{\sigma(t)Q\}$$
 (27)

Para calcular os tempos de relaxação nuclear , geralmente resolvemos a equação (27) , utilizando uma série de aproximações .

Considere a seguinte transformação :

$$\sigma^* = \exp[iH_ot] \sigma \exp[-iH_ot]$$

 $H_1^*(t) = \exp[iH_ot] H_1(t) \exp[-iH_ot]$

Neste caso:

$$(1/i)d\sigma^{*}/dt = - [H_{1}^{*}(t), \sigma^{*}]$$
 (28)

Expandindo σ^* em segunda ordem obtemos :

$$\sigma(t) = \sigma^{*}(0) - i \int_{0}^{t} [H_{1}^{*}(t), \sigma^{*}(0)] dt'$$

-
$$\int_{0}^{t} dt' \int_{0}^{t} [H_{1}^{*}(t'), [H_{1}^{*}(t''), \sigma^{*}(0)]]$$
(29)

Realizando algumas aproximações⁽²⁾ em (29) obtemos :

$$\overline{d\sigma^{*}}dt = -\int_{0}^{\infty} d\tau \left[H_{1}^{*}(t), \left[H_{1}^{*}(t-\tau), \sigma^{*}(t) \right] \right]$$
(30)

onde: $\tau = t - t^3$

.

C - Relaxação por interação dipolar

A Hamiltoniana de interação dipolar entre os spins nucleares \vec{I} e \vec{S} é dada por :

$$H_{d} = \hbar^{2} \nu_{I} \nu_{S} / r^{3} [\vec{1}.\vec{S} - 3 [(\vec{1}.\vec{r})(\vec{S}.\vec{r})/r^{2}]$$
(31)

Desta forma , a hamiltoniana total do sistema é :

$$H = H_o + H_d$$
(32)

onde : $H_0 = \hbar \omega_I I_Z + \hbar \omega_S S_Z$ (hamiltoniana Zeeman)

Consideraremos H_d como uma perturbação temporal do sistema , possuindo hamiltoniana H_o . A dependência temporal aparece quando os spins estão em movimento relativo , por exemplo : em líquidos e superiônicos .

A expressão (31) pode ser escrita da seguinte forma :

$$H_{d} = (\hbar^{2} \gamma_{I} \gamma_{S} / r^{3}) [A+B+C+D+E+F]$$
(33)

onde :

$$A = I_{z}S_{z} (1 - 3\cos^{2}\theta)$$

$$B = -1/4 (I_{+}S_{-} + I_{-}S_{+}) (1 - 3\cos^{2}\theta)$$

$$C = -3/4 (I_{z}S_{+} + S_{z}I_{+}) \sin\theta \cos\theta \exp(-i\varphi)$$

$$D = C^{*}$$

$$E = -3/4 I_{+}S_{+} [\sin^{2}\theta \exp(-2i\varphi)]$$

$$F = E^{*}$$

Podemos reagrupar os termos constituintes de (33) da seguinte forma :

$$\hbar H_1 = \sum_{\mathbf{q}} F^{(\mathbf{q})} A^{(\mathbf{q})}$$
(34)

onde: $F^{(q)}$ são funções aleatórias das posições relativas dos dois spins e $A^{(q)}$ são operadores de spin . Por convenção , $F^{(q)} = [F^{(-q)}]^* = A^{(q)} = [A^{(q)}]^{\dagger}$.

$$F^{(0)} = (1 - 3\cos^2\theta)/r^3$$

$$F^{(1)} = [\sin\theta \cos\theta \exp(-i\theta)]/r^3$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

$$F^{(2)} = [sen^2\theta exp(-2i\theta)]/r^3$$

$$\begin{aligned} & A^{(0)} = \alpha \left[(-2/3) I_{z} S_{z} + (1/6) (I_{+} S_{-} + I_{-} S_{+}) \right] \\ & A^{(1)} = \alpha \left[I_{z} S_{+} + I_{+} S_{z} \right] \\ & A^{(2)} = (1/2) \alpha I_{+} S_{+} \\ & \alpha = (-3/2) \gamma_{I} \gamma_{S} \hbar \end{aligned}$$

Nesta seção , discutiremos apenas o caso em que temos spins idênticos . Desta forma , $\gamma_{I} = \gamma_{S}$.

Assumiremos um movimento aleatório para os spins nucleares . Neste caso , podemos definir as funções de correlação :

$$\overline{F^{(q)}(t) [F^{(q)}(t+\tau)]^{*}} = \delta_{qq}, G^{(q)}(\tau)$$
 (35)

E as densidades espectrais:

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^{(q)}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \qquad (36)$$

Como mencionado na seção anterior , o cálculo de T1 e T2 é feito resolvendo-se a equação (27) . Por conveniência , utilizaremos $\langle Q \rangle^*$ ao invés de $\langle Q \rangle$:

$$q^{*}(t) = \langle Q \rangle^{*} = tr\{\sigma^{*}Q\} \qquad (37)$$

Considere inicialmente Q = $I_z + I_z^*$. Utilizando a expressão (30) e substituindo σ^* por σ^* - σ_0 , facilmente obtemos :

$$d\langle I_{\alpha} + I_{\alpha}^{*} \rangle / dt = -(a_{\alpha} - a_{0})$$
(38)

onde: $a_z = tr\{T_z \sigma^*\} = \langle T_z \rangle^*$ $a_o = tr\{T_z \sigma_o\}$ $\sigma_o = [exp(-\hbar H_o/KT)]/tr[exp(-\hbar H_o/KT)]$ (operador densidade de equilíbrio)

$$T_{z} = \int_{0}^{\infty} d\tau \, [H_{1}^{*}(t-\tau) , [H_{1}^{*}(t), Q]]$$

Realizando os cálculos , obtemos :

$$T_{z} = \frac{1}{2} J^{(1)}(\omega_{I}) \{ [A^{(-1)}, [A^{(1)}, I_{z} + I_{z}^{*}] \} \} + h.c.$$

+ (1/2) $J^{(2)}(2\omega_{I}) \{ [A^{(-2)}, [A^{(2)}, I_{z} + I_{z}^{*}] \} \} + h.c.$ (39)

sendo h.c. = hermitiana conjugada .

Na aproximação de altas temperaturas⁽²⁾:

$$\langle \mathbf{I}_{\mathbf{z}}, \mathbf{I}_{\mathbf{x}}^{,2} \rangle \cong \langle \mathbf{I}_{\mathbf{z}} \rangle \mathbf{I} (\mathbf{I}+1)/3$$

$$\langle \mathbf{I}_{\mathbf{z}}, \mathbf{I}_{\mathbf{z}}^{,2} \rangle \cong \langle \mathbf{I}_{\mathbf{z}}, \mathbf{I}_{\mathbf{x}}^{,2} \rangle \cong \mathbf{0}$$

$$(40)$$

Realizando os cálculos , obtemos a equação macroscópica para relaxação spin-rede :

$$d \langle I_{2} + I_{2}^{*} \rangle / dt = -1 / T1 \left[\langle I_{2} + I_{2}^{*} \rangle - \langle I_{2} + I_{2}^{*} \rangle_{0} \right]$$
(41)

onde:

$$1/T1 = (3/2) v^{4} h^{2} I(I+1)[J^{(1)}(\omega_{I}) + J^{(2)}(2\omega_{I})]$$
(42)

De forma análoga obtemos:

$$d \langle I_{x} + I_{x} \rangle^{*} / dt = (-1/T_{2}) \langle I_{x} + I_{x} \rangle^{*}$$
 (43)

onde:

$$1/T2 = y^{4} \hbar^{2} I(I+1) [(3/8) J^{(2)}(2\omega_{I}) + (15/4) J^{(1)}(\omega_{I}) + (3/8) J^{(0)}(0)]$$
(44)

Estes resultados podem ser generalizados para o caso em que cada spin $\vec{1}$ do sistema interage com os demais , desde que seus movimentos não sejam correlacionados .

Se o tempo de correlação da variação aleatória de $H_1(t)$ é muito pequeno quando comparado com $1/\omega_I$ e se é o mesmo para todas quantidades aleatórias⁽²⁾:

$$J^{(0)}: J^{(1)}: J^{(2)} = 6:1:4$$
 (45)

D - Modelo BPP

Bloembergen , Pound e Purcell $^{(4)}$ assumiram que a função de correlação G $^{(q)}(\tau)$ decresce exponencialmente , ou seja :

$$G^{(q)}(\tau) \cong \exp -|\tau|/\tau_{c}$$
(46)

Como mencionado anteriormente , o tempo $\tau_{\rm c}$ corresponde

- 23 -

a um tempo característico do movimento aleatório e da função de correlação $G^{(q)}(\tau)$, sendo usualmente denominado de tempo de correlação. Neste caso :

$$J^{(q)} \cong \tau_{c} / [1 + (\omega \tau_{c})^{2}]$$

Substituindo em (42) e (44) temos :

$$1/TI = C \left[\tau_{c} / (1 + (\omega_{I}\tau_{c})^{2}) + 4\tau_{c} / (1 + (2\omega_{I}\tau_{c})^{2}) \right]$$
(47)
$$1/T2 = C \left[(3/2)\tau_{c} + (5/2) \tau_{c} / (1 + (\omega_{I}\tau_{c})^{2}) + \tau_{c} / (1 + (2\omega_{I}\tau_{c})^{2}) \right]$$

onde : C é uma constante .

Observe que quando $\omega \tau_{c} << 1$ temos :

$$1/T1 = 1/T2 = 5C\tau_{2}$$
 (48)

Analogamente , quando $\omega \tau_{\rm C}$ >> 1 temos :

$$1/T1 \cong 1/\omega^2 \tau_{c} \tag{49}$$

O tempo de relaxação spin-rede atinge seu valor mínimo quando $\omega \tau_{\rm C} \cong 1$.

A seguir , discutiremos a aplicação deste modelo para ions móveis em sólidos iônicos (4-6). Neste caso :

$$C \cong (3/2) \langle \Delta \omega^2 \rangle \cong [\gamma^4 h^2 I(I+1)]/d^6]$$
 (50)

onde : d é o espaçamento do vizinho mais próximo

 $<\!\!\Delta\omega^2\!\!>$ é o segundo momento de Van Vleck $^{(1-3)}$.

A expressão para T2 é válida somente quando $\langle \Delta \omega^2 \rangle \langle \langle 1 \rangle$. Caso contrário , ou seja , quando $\langle \Delta \omega^2 \rangle \rangle \rangle 1$ teremos $1/T2 = \langle \Delta \omega^2 \rangle^{1/2}$.

O parâmetro τ_{c} é freqüentemente identificado como o tempo entre dois saltos do ion móvel . O valor de $1/\tau_{c}$ (taxa de pulos do ion) é usualmente dado pela relação de Arrhenius :

$$1/\tau_{-} = 1/\tau_{0} \exp(-U/KT)$$
 (51)

onde:

 $1/\tau_o$ é a freqüência de tentativa , geralmente da ordem de um fônon ótico (10^{12} a 10^{13} seg⁻¹).

U é altura da barreira de energia ou energia de ativação do processo termicamente ativado .

K constante de Boltzmann .

T temperatura .

Substituindo (51) em (47) , obtemos a dependência dos tempos de relaxação em função da temperatura . A figura 3 mostra essa dependência em um gráfico de $ln(1/T_i)$ versus 1/T.

Desta forma , medindo-se os tempos de relaxação em função da temperatura , podemos extrair a energia de ativação U através da inclinação nos limites $\omega_{I}\tau$ >> 1 e $\omega_{I}\tau$ << 1 . O valor de τ_{o} também pode ser obtido . Isto é feito utilizando-se a condição de mínimo , ou seja , $\omega \tau \cong 1$.



I/ TEMPERATURA

Figura 3. Taxas de relaxação nuclear em função da temperatura para o modelo BPP.

O modelo BPP não explica os diferentes comportamentos de tempos de relaxação nuclear em função da temperatura observados em sólidos iônicos . Vários modelos teóricos foram propostos para o cálculo da função de correlação nestes sólidos⁽⁸⁻¹⁰⁾.

I-3 Efeito das Impurezas Magnéticas

Os momentos magnéticos de impurezas paramagnéticas $(Mn^{+2}, Cr^{+3}, Gd^{+3}, etc)$ são cerca de 10³ vezes superiores aos momentos magnéticos nucleares . Desta forma , os campos locais gerados na posição do núcleo são bastante intensos .

Em vários sistemas , o núcleo pode se movimentar podendo assim migrar nas vizinhanças da impureza onde ele é relaxado . Vários modelos foram propostos para explicar o efeito dessas impurezas na relaxação nuclear . Nesta seção , discutiremos brevemente o trabalho de Resing e Thompson⁽¹¹⁾.

Esse modelo considera uma distribuição uniforme de uma "geléia" ("jelly") paramagnética que preenche todo espaço a partir de uma certa distância pl . Esta distância corresponde a mínima aproximação do centro paramagnético a uma molécula que está rodando rapidamente . A molécula efetua saltos aleatórios de comprimento l .

Quando a interação entre o centro paramagnético e a molécula é do tipo dipolar , os tempos de relaxação , na
$$1/T_1 = 0.75 \gamma_T^2 C J(\omega_T)$$
 (52)

$$1/T2 = 0.125 \gamma_{I}^{2} C [3J(\omega_{I}) + 4J(0)]$$
 (53)

onde:
$$J(\omega)=2\tau/[1+(\omega\tau)^2]$$
 (54)

$$C = (4/15) \gamma_e^2 \hbar S(S+1) [4\pi N/3(p1)^3]$$
 (55)

sendo:

e

au o tempo entre pulos

p um parâmetro que depende da estrutura cristalina

N o número de centros paramagnéticos por unidade de volume S spin eletrônico

I spin nuclear

- 28 -

Referências

 C. P. Slichter , Principles of Magnetic Resonance , Springer - Verlag , New York , 1978 .

2. A. Abragam , The Principles of Nuclear Magnetism , Oxford University Press , New York , 1961 .

3. V. M. S. Gil , C. F. G. C. Geraldes , Ressonância Magnética Nuclear , Fundação Calouste Gulbenkian , Lisboa , 1987 .

4. N. Bloembergen , E. M. Purcell , R. V. Pound , Phys. Rev. <u>73</u> (1948) 679 .

J. B. Boyce , B. A. Huberman , Phys. Rep. <u>51</u> ,4 (1979) 189
 D. Brinkman , Solid State Ionics , <u>5</u> (1981) 53 .

7. P. Vashita , J. N. Mundy ,G. K. Shenoy eds. , Fast Ion Transport in Solids , North - Holland , Amsterdam (1979) 171 .
8. H. C. Torrey , Phys. Rev. 95 , (1953) 962 .

9. M. Eisenstadt , A. G. Redfield , Phys. Rev <u>132</u> , (1963) 635 .
10. Wolf , Z. Naturforsch <u>26a</u> , (1971) 1816 ; Phys. Rev. B <u>15</u> , (1977) 37 .

11. H. A. Resing , J. K. Thompson , Journal of Chemical Physics , <u>46</u> ,8 (1967) 2876 .

12. R. C. Slade , P. F. Fridd , T. K. Halstead , P. McGeehin , Journal of Solid State Chemistry , 32 , (1980) 87 .

- 29 -

CAPÍTULO II

Aluminas Aluminas

Existe um grande interesse em materiais que possuem alta condutividade iônica , devido a sua potencialidade para aplicação como eletrólito sólido em baterias de alta densidade de energia . Esses materiais são usualmente conhecidos como superiônicos e apresentam condutividade iônica da ordem de $1(\Omega cm)^{-1}$ em temperaturas inferiores a sua temperatura de fusão . Dentre eles , provavelmente o mais estudado corresponde à família das *B*aluminas . Os constituintes dessa família são sistemas bastante complexos e muitas questões⁽¹⁾, referentes a eles , permanecem ainda incompreendidas .

Neste capítulo , discutiremos as principais características desses sistemas , tais como : estrutura das fases $\beta \in \beta$ " , propriedades de troca iônica , condutividade e reatividade com a água . Faremos também uma revisão bibliográfica dos trabalhos de RMN em β alumina hidratada .

II-1 Estrutura Cristalina das fases $\beta \in \beta^*$

Os membros mais importantes da família de β aluminas correspondem a Na β alumina cuja estrutura é hexagonal e

- 30 -
Na β "alumina cuja estrutura é romboédrica . A fórmula química referente a estrutura ideal desses materiais é Na $_2$ O.11Al $_2$ O $_3$ para o primeiro e Na $_2$ O.5Al $_2$ O $_3$ para o último .

Ambos materiais são constituidos por blocos tipo espinélio (MgAl₂O₄) , separados por planos contendo sódio e oxigênio , sendo que o alumínio ocupa as posições do Mg e Al na estrutura do espinélio .

A estrutura cristalina desses compostos encontra-se ilustrada na figura 1 . Como se pode observar , a célula unitária da β " apresenta três blocos tipo espinélio enquanto que da β apresenta apenas dois . Os parâmetros de rede para Na β são a=5.59Å , c=22.53Å e para Na β " a=5.614Å , c=33.85Å ⁽³⁾.

Os planos que separam os blocos tipo espinélio possuem uma estrutura bastante aberta , favorecendo assim o movimento do ion Na⁺. A condutividade iônica é restrita a esse plano , e por esta razão , usualmente o denominamos de plano de condução . No caso da Na β esse plano corresponde a um plano tipo espelho , pois reflete os blocos tipo espinélio .

As β aluminas são geralmente não estequiométricas , sendo a Na β caracterizada por um excesso de Na⁺ e a Na β " por uma deficiência de Na⁺ .

No composto estequiométrico , o íon sódio ocupa uma posição cristalográfica denominada de BR (Beevers e Ross) . Nos compostos não estequiométricos existem duas outras posições cristalográficas que podem ser ocupadas pelo Na⁺ . Uma delas é denominada de aBR (anti Beevers e Ross) , pois foi rejeitada por Beevers e Ross . A outra corresponde a mO (mid

- 31 -



Figura 1 . Estrutura cristalina de Naeta alumina e Naeta"alumina .

-oxygen) , pois reside entre os ions de oxigênio do plano de condução . Essas posições encontram-se ilustradas na figura 2 . No caso da Na β " os sítios BR e aBR correspondem a posições cristalográficas equivalentes .

Para discutirmos o mecanismo de compensação elétrica , considere , por conveniência a fórmula química da Na β alumina , escrita da seguinte forma :

$$(A1_{11-y}O_{16}Mg_y) - (O - Na_{1+x+y}) - O_{x/2}$$

O primeiro parênteses corresponde ao bloco tipo espinélio , enquanto que o restante corresponde ao plano de condução . Neste caso , podemos ter as seguintes situações :

- a) y = 0
- $\mathbf{b} \mathbf{)} \mathbf{x} = \mathbf{0}$
- c) x ≠ y ≠ 0

No primeiro caso a compensação elétrica ocorre com a criação de defeitos tipo Frenkel , ou seja , os oxigênios necessários para compensação ocupam posições interstíciais correspondentes aos sítios mO . No segundo caso , a compensação é obtida pela substituição de íons ${\rm Al}^{+3}$ por íons ${\rm Mg}^{+2}$. No terceiro caso , temos ambos os efeitos acima mencionados .

Para Na β "alumina , a compensação elétrica é feita somente pela troca de íons Al⁺³ por íons Mg⁺² ou Li⁺ e etc .



Figura 2. Posições cristalográficas para o íon Na[†] nas β aluminas . Esses ions são usualmente denominados de elementos estabilizantes.

II-2 Propriedades de troca iônica

Os ions Na⁺ das β aluminas podem ser trocados com um grande número⁽²⁾ de ions de sais fundidos em temperaturas de 300 a 800°C. Essa troca pode ser completa ou parcial. Dentre os ions monovalentes , que podem realizar troca completa com os ions Na⁺, podemos citar : Li⁺, K⁺, Ag⁺, NH₄⁺, H₃O⁺ e etc. Os parâmetros de rede das β aluminas são afetados pela troca de ions como ilustra a tabela I.

Ion	a (Å)	c (Å)	$\Delta c (\dot{A})$
Na ⁺ K ⁺ K ⁺ -Na ⁺ (50°,') Li ⁺ Ag ⁺ Rb ⁺ NH ₄ ⁺ NO ⁺ Ga ⁺ H ₃ O ⁺ H ⁺	5.594 5.596 5.595 5.596 5.594 5.597 5.596 5.597 5.600 	22.530 22.729 22.606 22.570 22.498 22.883 22.888 22.711 22.718 22.677	0 + 0.199 + 0.076 + 0.040 - 0.032 + 0.347 + 0.358 + 0.181 + 0.188 + 0.125 + 0.147

Tabela I - Constantes de rede(2) de β aluminas.

Como se pode observar , a variação com relação ao eixo a é muito pequena , enquanto que a variação do eixo c é mais acentuada . O aumento do eixo c geralmente está associado à troca de íons maiores que o Naⁱ.

II-3 Condutividade

Nesta seção , discutiremos as principais características da condutividade iônica das A aluminas tais como : dependência com a temperatura , efeito da troca iônica , estrutura , composição química e etc .

Os ions de Na⁺ difundem rapidamente nos planos de condução . Essa rápida difusão é responsável pela alta condutividade iônica desses materiais . A figura 3 ilustra o comportamento da condutividade em função da temperatura para um monocristal de Na β alumina .

Em geral , as curvas de condutividade em função da temperatura das β aluminas satisfazem a equação de Arrhenius :

$$\sigma_{i} = (C/KT) \exp(-E_{j}/KT) \qquad (1)$$

onde: E_a é a energia de ativação

K a constante de Boltzmann

T a temperatura em Kelvin

- 36 -

C uma constante que depende da carga iônica , concentração de íons móveis e etc .

A condutividade varia muito quando efetua-se troca iônica . Segundo o trabalho de Whittingham e Huggins (1971) no caso da β alumina o Na⁺ exibe maior condutividade indicando provavelmente que o Na⁺ possui um tamanho ideal . fons com raio iônico muito grande experimentam uma forte repulsão ao movimentar-se de sítio para sítio , resultando em uma alta energia de ativação e baixa condutividade . Por outro lado , ions pequenos caem em poços de potencial no plano de condução , resultando em movimentos retardados .

A β "alumina apresenta maior condutividade quando comparada com a β alumina . Existem dois fatores estruturais⁽⁵⁾ que poderiam contribuir para isso :

a) Em Na β " os sítios BR e aBR são cristalograficamente equivalentes . Assim , a energia de ativação para difusão é menor e mais sítios são disponíveis para ocupação do catíon . b) A estrutura β " é estabelecida pela adição de Mg⁺² ou Li⁺ o qual substituem íons Al⁺³ . A estabilidade de carga é mantida pelo preenchimento de vacâncias de cations no bloco tipo espinélio e por eliminação de íons de oxigênio interstíciais no plano de condução . Isto remove uma barreira para difusão de íons Na⁺ .

No entanto , a importância dos fatores acima

- 37 -





mencionados no aumento da condutividade da fase β " não é ainda bem conhecida .

Para aplicações práticas , é mais desejável a utilização de policristais de β aluminas pois , podem ser feitos em diversos tamanhos e formas . Vários fatores podem influenciar a condutividade dos policristais . Dentre eles , podemos destacar : proporção relativa das fases β e β " , microestrutura e densidade aparente .

Na figura 4 temos as curvas de condutividade de monocristais e policristais de β e β " . Como se pode observar , os policristais apresentam menor condutividade quando comparados com os monocristais .

A presença de impurezas nas fases $\beta \in \beta$ " também podem afetar a condutividade . Kennedy e Stuber⁽⁶⁾estudaram condutividade iônica das β aluminas dopadas com Fe através de medidas de impedância complexa e observaram um aumento na condutividade , em relação à amostra não dopada . Eles observaram que amostras contendo 10% de Fe apresentam um máximo na condutividade e um mínimo na energia de ativação do grão .

Como será discutido posteriormente , as β aluminas são consideravelmente higroscópicas . Amostras , em contato com a umidade , apresentam um aumento na resistividade do grão⁽⁸⁾ . A figura 5 mostra o comportamento da condutividade iônica do grão e de seus limites ("grain boundary") para cerâmina Na β "alumina . Analisando a figura , vemos que o aquecimento do material a T=600°C restaura suas propriedades elétricas .

- 39 -



Figura 4. Condutividade de monocristais (s.c.) e policristais (Poly) de β alumina e β "alumina .



Figura 5. Condutividade em função da temperatura para o grão (b) e vizinhanças do grão (gb) para uma amostra policristalina de Na β "alumina .Símbolos preenchidos,referem-se a amostra em ambiente seco , símbolos vazios , a amostras em ambiente úmido ϵ as cruzes , após o aquecimento em 600°C.

II-4 Hidratação das β aluminas

As β aluminas absorvem água quando colocadas em ambientes úmidos . Essa absorção é responsável por uma diminuição na condutividade e por uma degradação de suas propriedades mecânicas⁽⁸⁻¹¹⁾ . Nesta seção , discutiremos a reatividade com a água , os detalhes referentes a sua localização e suas consequências nas propriedades das β aluminas .

Com relação a reatividade com a água , observa-se⁽¹²⁾ que os cristais de Li-Naß"alumina são mais reativos que os cristais de Naß"alumina . Por outro lado , verifica-se que cristais de Agß"alumina praticamente não absorvem água . Essas observações sugerem que a reatividade das β aluminas depende , principalmente , do tipo de íon móvel presente nesses materiais .

Garbarczyk et. al. (1986) propuseram um modelo⁽¹³⁾para descrever a interação entre dipolos de H_2^0 e ions móveis nas β aluminas. Esse modelo , embora bastante simples , prevê uma forte interação de H_2^0 com Na⁺ e Li⁺ e uma fraca interação com Ag⁺ , K⁺ , Rb⁺ e Tl⁺ , concordando com os dados experimentais acima descritos .

Os elementos estabilizantes também podem afetar na reatividade com a água $^{(14)}$. Em particular , Garbarczyk et. al. mostraram $^{(15)}$, através de medidas de TGA (termogravimetric

- 42 -

analysis) , que amostras de Na β "alumina dopadas com Co são mais resistentes ao ataque da água do que amostras dopadas com Zn ou Cu .

Observa-se também , que amostras de β "alumina absorvem mais água quando comparadas com amostras de β alumina .

Bates et. al. estudaram , através de medidas de difração de neutrons , espectroscopia de infravermelho e espalhamento Raman , o efeito de H_2O em monocristais de Li e Na β alumina . A seguir , discutiremos alguns resultados referentes a este estudo .

medidas difração Para de đe neutrons foram utilizados monocristais đe Liß alumina contendo aproximadamente 1.55 moléculas de água por celula unitária . A partir dessas medidas , os autores determinaram os parâmetros de rede da amostra hidratada e da amostra seca . Os valores obtidos correspondem respectivamente : a=b=5.59Å , c=22.72Å a=b=5.59Å e c=22.56Å .Esses resultados mostram que a hidratação é acompanhada por um expansão do eixo $ec{c}$.

A localização das moléculas de água em β alumina encontra-se ilustrada na figura 6 . As linhas pontilhadas indicam três posições equivalentes em torno do sítio aBR . Como se pode observar , o oxigênio pertencente ao H₂O , encontra-se no plano de condução entre os sítios aBR e mO (0.72 Å do sítio mO) , enquanto que os hidrogênios encontram-se localizados acima





Figura 6. Localização espacial de H_2^0 em Li β alumina :(a) parte da célula unitária mostrando as moléculas de H_2^0 no plano de condução;(b) detalhes da estrutura de H_2^0 .

e abaixo do plano .

Os hidrogênios ligam-se com os oxigênios O(4) pertencentes à rede hospedeira . A linha que liga os hidrogênios de uma molécula de água é paralela ao eixo \vec{c} .

A figura 7 ilustra o plano de condução de Li β alumina contendo moléculas de água . O raio da molécula foi tomado como sendo o tamanho de ions O⁻⁻ (1.4 Å) . Quando todos sítios disponíveis estiverem preenchidos por H₂O , teremos duas moléculas de água por célula unitária . No caso de Li⁺ β alumina o excesso de Li⁺ é compensado por ions extra de O⁻⁻ , localizados no plano de condução , próximos à posição ocupada pela água . Isto reduz o número máximo de moléculas de H₂O , por célula unitária , para 1.8 .

Os espectros de infravermelho , obtidos para Na β alumina e Li β alumina hidratadas , encontram-se na figura 8 . De acordo com a lei de Beer , o pico da absorbancia $(\log_{10}[I_0/I])$, dividido pela espessura da amostra , A/d. , é proporcional à concentração . Analisando a figura , vemos que a maior banda de absorção encontra-se localizada em 3175cm⁻¹ . Essa banda decorre das vibrações ("symetric stretching") de moléculas de água na orientação descrita na figura 6 . Comparando as duas curvas , verificamos que o monocristal Li β alumina absorve água mais rapidamente que Na β alumina .

A figura 9 mostra o espectro de Li β alumina hidratada em T=77K . Esse espectro apresenta uma série de picos . Os picos de 3350 cm⁻¹ são atribuídos a íons OH⁻ e as bandas localizadas abaixo de 2700 cm⁻¹são atribuídas a espécies H_3O^+ e $H_5O_2^+$.

- 45 -



Figura 7. Localização de moléculas de água no plano de condução de Liß alumina .



Figura 8. Espectros de absorção de monocristais de Li e Na β alumina medidos em 25°C com E_o 1 c , em diferentes intervalos de tempo de hidratação .



Figura 9. Espectro de absorção de Li β alumina hidratada com E_o 1 c .

Esses diversos ions são produzidos como conseqüência da dissociação de moléculas de água no cristal : $H_2^0 \rightarrow H^+ + 0H^-$. Os ions H^+ ligam-se com 0^{--} da rede hospedeira ou combinam-se com moléculas de H_2^0 para formar espécies $H(H_2^0)_n^+$. No caso de Naß alumina não existe nenhuma evidência do aparecimento de tais espécies .

Bates et. al.⁽¹⁸⁾ também estudaram , através de infravermelho , o efeito da água nas β "aluminas . O espectro obtido , encontra-se ilustrado na figura 10 . Como se pode observar , tanto no caso de Na β " como Li β " , temos o aparecimento de dois picos : um centrado em 3400cm⁻¹ e outro em 3050cm⁻¹ . Esses dois picos decorrem do fato das moléculas de água ocuparem diferentes tipos de sítios . Os possíveis sítios que podem ser ocupados por moléculas de água são : sítios vacantes de Na⁺(V_{Na}) e sítios mO .

A orientação das moléculas de água pode ser determinada calculando-se o mínimo de energia eletrostática do ${
m H_{2}O}$ nas duas posições . As moléculas localizadas em mO tem uma ligação O-H apontando na direção O(2) e outra na direção O(4) . Para o caso de moléculas localizadas nos sítios BR , analogamente temos uma ligação O-H apontando para O(4) e outra apontando para O(2) . Como os sítios mO e BR são cristalograficamente distintos , temos diferentes orientações para cada sítio . A figura 11 ilustra as posições de moléculas de água em monocristais β"alumina .



Figura 10. Espectro de absorção de infravermelho em temperatura ambiente , com E_o 1 c , para Na e Li β "alumina .



Figura 11. Plano de condução em Na β "alumina hidratada .

II-5 Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção , discutiremos ́os principais trabalhos referentes ao estudo de β aluminas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) . Como estamos interessados no efeito da água daremos enfâse ao estudo de β aluminas hidratadas .

Colocando o íon ²³Na (spin nuclear 3/2) na presença de um campo magnético B_o, na direção z , temos o aparecimento de quatro níveis de energia igualmente espaçados , cuja separação é ħ ω , onde ω é a frequência de Larmor . Neste caso ,as três transições magnéticas , m=3/2 \leftrightarrow 1/2 , m=1/2 \leftrightarrow -1/2 e m=-1/2 \leftrightarrow -3/2 ocorrem na mesma frequência ω . No entanto , os núcleos de ²³Na possuem momento de quadrupolo elétrico o qual interage com gradientes de campo elétrico produzido por átomos vizinhos .

De acordo com a teoria de perturbação , as transições (19-20) m=3/2 \longleftrightarrow 1/2 e m=-1/2 \longleftrightarrow -3/2 são alteradas em primeira ordem em e²qQ/h enquanto que a transição central é alterada em segunda ordem . Essa alteração depende também da orientação do cristal relativa ao campo magnético aplicado .

No caso de amostras policristalinas , todas orientações estão presentes , resultando em um alargamento das linhas satélites . Como esse alargamento é grande no intervalo de freqüência , essas linhas não são facilmente detectadas . Assim , o espectro típico para ²³Na , em

- 52 -

policristais de β alumina , é dado pela transição central⁽²¹⁾ (m=1/2 \longleftrightarrow m=-1/2).

A figura 12(a) ilustra a forma de linha do 23 Na obtida por Ailon e Hayes $^{(22)}$ para um policristal de Naß"alumina . Quando a amostra é colocada em ambiente úmido , observa-se o aparecimento de um pico central bastante acentuado (figura 12(b)) . O espectro obtido após a secagem parcial da amostra em 85°C , em vácuo , por 30 minutos (figura 12(c)) , apresenta a mesma estrutura do espectro da figura 12(a) .

Através de medidas de TGA (Thermal Gravimetric Analysis) e medidas de largura de linha em função da temperatura de secagem de amostras hidratadas , os autores concluiram que 85% da água absorvida por Na β "alumina encontra-se na superfície e somente 15% parece penetrar no plano de condução .

Os autores também realizaram medidas de tempo de relaxação spin-rede do ²³Na em função da temperatura para amostras parcialmente secas , como ilustra a figura 13 .

Analisando o gráfico , vemos que a presença de água é responsável pelo deslocamento , para baixas temperaturas , do mínimo de T1 . Além disso , a energia de ativação obtida para temperaturas acima de mínimo de T1 é menor do que no caso da amostra seca . Para explicar essas observações , os autores sugeriram que o movimento de moléculas de H₂O poderia resultar em um mecanismo de relaxação adicional para os íons ²³Na .

Em um trabalho posterior(23), Ailion e Hayes



Figura 13. Tempo de relaxação longitudinal em função da temperatura para Naβ"alumina em pó . (o) após 2 horas em 105°C ; (m) após 2 horas em 150°C ; (Δ) após 2 horas em 250°C . A curva pontilhada representa os dados referentes a amostra seca em 500°C .

estudaram o efeito da umidade na forma de linha do 23 Na para amostras policristalinas de β "alumina , em pó , tendo diferentes tamanhos de partículas e grãos .

A figura 14 mostra a forma de linha obtida para uma amostra com diâmetro de partículas entre 147-250 μ m contendo grãos grandes (diâmetro 200 μ m) e pequenos (diâmetro 10 μ m). Os espectros obtidos correspondem a diferentes tempos de exposição da amostra , em ambiente com 100% de umidade relativa .

A figura 14(b) mostra o aparecimento da linha estreita e um pequeno decréscimo na amplitude da linha larga . Nos espectros de 14(c) e 14(d) , observa-se o desaparecimento da estrutura encontrada na amostra seca . O tempo necessário para obter o espectro (d) é consideravelmente grande quando comparado com amostras de partículas e grãos pequenos .

A figura 15 ilustra os espectros para amostras de Naβ"alumina , com diferentes tamanhos de partículas e grãos . Observando a figura 15(b) vemos que , no período de 23 horas de exposição em umidade 100% , maior quantidade de água é absorvida do que em uma amostra contendo grãos grandes . No caso da figura 15(c) observamos uma penetração de água mais acentuada .

Com a finalidade de determinar a origem do pico estreito, os autores mediram o espectro da amostra úmida, logo após sua imersão em metanol anídrico (figura 14(e)). Os resultados indicam que a linha estreita está associada com a grande quantidade de água localizada abaixo da superfície mas suficientemente próxima, de forma que essa água possa

- 56 -



Figura 14. Espectro de RMN do ²³Na em β "alumina após exposição progressiva em umidade 100% de amostras policristalinas com diâmetro de partículas de 147-250 μ m e grãos de 200 μ m e 10 μ m . (a) amostra seca; (b) exposta em umidade por 66 horas; (c) por 159 horas; (d) 297 horas (e) amostra úmida após imersão em metanol anídrico .



Figura 15. Efeito da umidade na forma de linha do ²³Na em amostras policristalinas de Na β "alumina com diferentes tamanhos de partículas e/ou grãos. (a) partículas grandes (147-250 μ m) com grãos grandes (200 e 10 μ m) expostos a umidade 100% por 66 horas;(b)partículas grandes (147-250 μ m) e grãos pequenos (10 μ m) expostos por 23 horas; (c) partículas pequenas (<74 μ m) com grãos pequenos (10 μ m) expostos por 22 horas . facilmente difundir para a superfície e dissolver no metanol .

Richter et al⁽²⁴⁾ realizaram medidas do espectro de NMR do ¹H em monocristais . A figura 16 mostra o espectro obtido para Li β alumina em diferentes temperaturas . Esses espectros foram obtidos para o caso em que o ângulo θ entre o eixo \vec{c} e o campo magnético externo é zero . O espectro consiste basicamente de um dubleto de Pake e de uma linha central de menor intensidade . O dubleto aparece devido a interação dipolar entre os hidrogênios de uma mesma mólecula de água . Se HH são paralelos ao eixo \vec{c} , como mencionado nos trabalhos de infravermelho , o "splitting" do dubleto será dado pela seguinte expressão⁽²⁵⁾:

$$\Delta\omega(\theta) = (3\gamma^2 \hbar/2r^3)[3\cos^2\theta -1]$$
 (2)

onde : r é a distância HH

e ¥ a razão giromagnética do proton

Através da expressão acima pode-se extrair a distância r entre os protons . Os autores obtiveram r=1.65 $\stackrel{\circ}{A}$ para o espectro em baixa temperatura (T=120K) , concordando com o valor obtido por difração de neutrons e infravermelho (r=1.66)

Richter et al também mediram o tempo de relaxação spin-refe do ¹H em função da temperatura para Li β alumina e Ag-Li β "alumina . A figura 17 mostra os resultados obtidos .

Em 1982 , Richter et al(26) realizaram um estudo semelhante em um monocristal de Na β "alumina hidratada . A figura 18 mostra o espectro obtido quando o campo magnético é paralelo



Figura 16. Espectros de RMN do 1 H , em θ =0 , para um monocristal de Li β alumina hidratada .



Figura 17. Tempo de relaxação spin-rede do ¹H em função da temperatura para o monocristal Liß alumina (o) e Ag-Li β "alumina(Δ).



Figura 18. Espectro de RMN do ¹H em monocristais de Na β "alumina em 287K e 133K com campo B_o paralelo ao eixo \vec{c} (θ =0).

ao eixo \vec{c} (θ =0) . De forma análoga , o espectro é constituído por um dubleto de Pake e uma linha central .

Os autores realizaram simulações para a forma de linha e obtiveram um melhor ajuste na situação em que a orientação do HH em relação ao eixo \vec{c} está entre 5°C a 13°C . A distância HH , calculada a partir dos dados experimentais , está entre `1.65 a 1.71 Å .

Medidas da largura de linha de cada dubleto em função da temperatura também foram realizadas para $\theta = 0^{\circ}$ C . Os resultados obtidos mostram que o aumento da temperatura (T > 250) resulta em um estreitamento de linha ("motional narrowing") , indicando que moléculas de água difundem no plano de condução .

- 63 -

REFERÊNCIAS

1. J. O. Thomas , G. C. Farrington , Solid State Ionics 31 (1988) 159 . 2. J. T. Kummer , Progr. Sol. State Chem. , 7 (1972) 141 . 3. J. H. Kennedy , Topics in Applied Physics , Solid Electrolytes , S. Geller , Springer-Verlag (1977) . 4. M. S. Whittingham , R. A. Huggins , J. Chem. Phys. 54 , (1971) 414 . 5. R. M. Dell , P. T. Moseley , J. of Power Sources , 6 , (1981) 143 . 6. J. H. Kennedy , S. M. Stuber , Solid State Ionics , 5 , (1981) 171 . 7. J. P. Boilot , G. Collin , Ph. Colomban , R. Comes , Phys. Rev. B , 22 , 12 (1980) 5912 . 8. F. G. Will , J. Electrochem. Soc. , 123 , (1976) 834 . 9. T. Kaneda , J. B. Bates , J. C. Wang , H. Engstrom , Mat. Res. Bull. , 14 , (1976) 1053 . 10. R. D. Armstrong, D. P. Selick, Electrochimica Acta, 25, (1980) 1199 . 11. B. Dunn , J. Am. Ceram. Soc. , 64 , (1981) 125 . 12. J. Garbarczyk , W. Jakubowski , M. Wasiucionek , Solid State Ionics , <u>9&10</u> , (1983) 249 . 13. J. Garbarczyk , W. Jakubowski , M. Wasiucionek , Solid State

- 64 -

- Ionics , 18&19 ,(1986) 653 .
- 14. F. Harback , Solid State Ionics , 9&10 , (1983) 231 .
- 15. J. Garbarczyk , W. Jakubowski , M. Wasiucionek , A. Grodzinski , Phy. Stat. Sol. (a) , 73 , K97(1982) .
- 16. G. Flor , A. Marini , V. Massarotti , Solid State Ionics , <u>2</u>
 , (1981) 195 .
- 17. J. B. Bates , N. J. Dudney , G. M. Brown , J. C. Wang , R. Frech , J. Chem. Phys. <u>77</u> , 10(1982) 4838 .
- 18. J. B. Bates , J. C. Wang , N. J. Dudney , W. E. Brundage , Solid State Ionics , <u>9&10</u> , (1983) 237 .
- 19. R. V. Pound , Phys. Rev. <u>79</u> , (1950) 685 .
- 20. M. H. Cohen , F. Reif , Solid State Physics , 5 , edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic , New York , 1957) .
- 21. D. Kline , H. S. Story , W. L. Roth , J. Chem. Phys. , <u>57</u> , 12 (1972) 5180 .
- 22. D. C. Ailion , C. E. Hayes , Fast Ion Transport in Solids edited by Vashista , Mundy , Shenoy , (1979) 301 .
- 23. D. C. Ailion , C. H. Hayes , Solid State Ionics , 5 , (1981) 223 .
- 24. L. J. Richter , P. L. Kuhns , M. S. Conradi , Solid State Ionics , 5 , (1981) 229 .
- 25. G. E. Pake , J. Chem. Phys. , 16 , (1948) .
- 26. L. J. Richter , P. L. Kuhns , M. Conradi , J. Chem. Phys. , <u>76</u> , 1 (1982) 6 .

CAPÍTULO III

Técnica Experimental

Neste capítulo , descreveremos o método de hidratação das amostras , o método de detecção de RMN pulsada e o espectrômetro de RMN . Discutiremos também , brevemente , as técnicas de RPE (Ressônancia Paramagnética Eletrônica) e TGA ("Thermal Gravimetric Analysis") .

III-i Amostra

As amostras policristalinas de $Na\beta$ "alumina com composição $8.85\%Na_2O + 0.75\%Li_2O + 90.40\% Al_2O_3(\% em peso)$ foram preparadas pela Prof(a) Dr(a) Dulcina M. P. F. Souza do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar . O método de preparação e a caracterização dessas amostras encontram-se descritos na referência (1) .

Neste trabalho , selecionamos três amostras de Naß"alumina : amostra pura , identificada como A-1 , amostra dopada com Fe (500ppm em peso) , identificada como A-2 e amostra menos pura que A-1 identificada como A-3 .

A dopagem com Fe foi efetuada pela adição de sulfato ferroso durante o processo de mistura da alumina α com carbonato

> SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

- 66 -

de sódio e zeta aluminato de lítio(1).

As amostras selecionadas foram moídas e o pó resultante , separado , com auxílio de peneiras , na faixa granulométrica de 150 a 250 μ m . Para eliminação completa da água , ocasionalmente absorvida pelo material antes da hidratação , aqueceu-se o pó à temperatura de \cong 500°C pelo período de uma noite .

A hidratação foi realizada colocando-se as amostras em ambientes úmidos à temperatura ambiente , sendo a umidade controlada pela presença de soluções salinas saturadas⁽²⁾. Nesse trabalho , utilizou-se soluções de EC1 e Na₂SO₄ o qual fornecem , em temperatura ambiente , umidade relativa de 85% e 93% respectivamente⁽²⁾.

A quantidade de água absorvida pelas amostras foi obtida pela variação de massa . Para isso , utilizou-se uma balança analítica Kern S2000 .

As amostras hidratadas foram seladas em tubos de pirex , estando assim prontas para medidas de RMN .

III-2 Experiência de RMN Pulsada

No método pulsado , o sistema de spins , possuindo magnetização inicial M_o , é removido da condição de equilíbrio pela aplicação de um campo oscilante B_1 , perpendicular a B_o , por um intervalo de tempo curto (pulso) . Como discutido

-

- 67 -
anteriormente , dependendo do intervalo de tempo , podemos ter um pulso π , $\pi/2$, etc (veja figura 2 do capítulo I) . Terminada a aplicação do pulso , o sistema relaxa e sua magnetização $\vec{M}(t)$ é observada em função do tempo .

O campo B_1 é geralmente produzido por uma bobina L de radiofreqüência (RF) que envolve a amostra (figura 1) .

Após a aplicação de um pulso $\pi/2$ a magnetização $\vec{M}(t)$ precessiona-se em torno de B_o até atingir a situação de equilíbrio térmico ($\vec{M} = \vec{M}_o$). A taxa de decaimento da componente transversal e o aumento da componente longitudinal da magnetização dependem dos vários mecanismos de relaxação do sistema.

O decaimento da componente transversal induz um sinal de RF na mesma freqüência na bobina L , usualmente denominado de decaimento livre da precessão ou FID ("free induction decay") .

Em várias situações , esse decaimento é exponencial , resultando em um sinal senoidal cuja amplitude decai na taxa $\exp(-t/T_2)$. Devido à freqüente não homogeneidade do campo B_o na amostra , o sinal observado decai com uma constante de tempo T2^{*} menor que T2 .Por esta razão , dificilmente extraímos o tempo de relaxação spin-spin do FID . Para obtenção do valor correto de T2 , usualmente utiliza-se a técnica de eco de spins , a qual encontra-se discutida com detalhes na próxima seção .

- 68 -





III-3 Medida de T2

O tempo de relaxação transversal foi medido pela técnica de eco de spin⁽³⁻⁴⁾. Para isso , utilizamos uma seqüência de pulsos $\pi/2-\pi$ como ilustra a figura 2.

O efeito da aplicação dessa seqüência pode ser visualizado na figura 3 . Como se pode observar , imediatamente após a aplicação do pulso $\pi/2$, a magnetização é posicionada no eixo y' do sistema girante (x',y',z') . A não homogeneidade do campo estático provoca uma defasagem na precessão dos spins nucleares , resultando no anulamento da componente transversal de magnetização .

No tempo posterior τ , um pulso π é aplicado , resultando na refocalização em fase de todos elementos de magnetização em t= 2τ . A refocalização é responsável pelo aparecimento do chamado eco de spin como ilustra a figura 2 .

Se o decaimento da magnetização transversal é exponencial , a amplitude do eco em t=27 é proporcional à seguinte expressão :

$$M = M_0 \exp[-2\tau/T2]$$
(1)

Desta forma , medindo-se a amplitude do eco para diferentes valores de au , pode-se extrair o tempo de relaxação transversal .

- 70 -



Figura 2. Seqüência típica para obtenção de eco de spins .

- 71 -







Figura 3. Formação de um eco de spins , no sistema girante , pela aplicação de uma seqüência de pulsos π/2-π . (a)Magnetização no equilíbrio térmico (t=0⁻) (b)Magnetização logo após a aplicação de um pulso π/2 (c)Efeito da não homogeneidade do campo B₀ no elemento de magnetização δM (d)Efeito de um pulso π em δM (e)Magnetização do sistema em t=2τ

III-4 Medida de T1

A bobina de RF é sensível somente à componente transversal da magnetização . Conseqüentemente , o tempo de relaxação longitudinal não pode ser medido diretamente pela técnica descrita acima . Uma alternativa seria medir a amplitude do eco para uma separação fixa entre os pulsos $\pi/2-\pi$, para diferentes taxas de repetição da seqüência , pois a intensidade do sinal depende também da magnetização longitudinal inicial .

Existem várias sequências de pulsos que podem ser utilizadas para medida de T1⁽⁴⁾. Neste trabalho , utilizamos uma sequência infinita de pulsos $\pi/2$ (método de saturação progressiva) , separados por um tempo τ , como ilustra a figura 4 .

Após a aplicação do pulso $\pi/2$, a magnetização longitudinal aumentará até atingir seu valor de equilíbrio térmico . Esse processo , freqüentemente , apresenta um comportamento exponencial . Neste caso , o sinal após cada pulso é proporcional a $M_z(\tau)$ onde :

$$M_{Z}(\tau) = M_{O}[1 - \exp(-\tau/T1)]$$
⁽²⁾

Desta forma , medindo-se a amplitude do sinal para diferentes valores au , pode-se extrair o tempo de relaxação longitudinal .

- 73 -



Figura 4. Seqüência de pulsos para medida de T1 .

III-5 Espectrômetro de RMN

A figura 5 ilustra de forma esquemática o espectrômetro de RMN pulsado . Ele é constituído basicamente , de um eletroimã , um gerador de radiofreqüência , um gerador e amplificador de pulsos , um circuito ressonante e um receptor .

O eletroimã utilizado foi fabricado pela Varian , modelo V-7200 equipado com uma fonte de alimentação V-7700 .

O gerador de radiofreqüência , modelo 8640B da Hewlet Packard , foi usado como fonte cw .

A radiofreqüência (cw) é amplificada e modulada na forma de pulsos por um modulador da Matec , modelo 5100 equipado com os módulos 515A (0.5-25MHz) e 525A(25-150MHz) .

A seqüência de pulsos é enviada para a bobina de RF , que envolve a amostra . O sinal gerado na bobina , após o término de cada pulso , é amplificado e detectado em um receptor da Matec modelo 615 .

O circuito ressonante é ajustado na impedância de 50Ω , pelo capacitor C2 , e na freqüência de ressonância , pelo capacitor C1 .

O ressonador de RMN utilizado nesse estudo , assim como os detalhes de seu ajuste , encontram-se descritos em um artigo específico , na referência (5) .

Finalmente , para medida de T1 e T2 , utilizamos uma unidade de processamento de dados "Signal Averager" da Princeton Applied Research Corporation modelo 4002 .

- 75 -



Figura 5. ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO DE RMN

III-6 Sistema de Alta Temperatura

Para medidas de tempos de relaxação , em temperaturas superiores à temperatura ambiente , utilizamos um sistema experimental desenvolvido em nosso laboratório . Esse sistema encontra-se ilustrado na figura 6 .

O aquecimento das amostras é feito pela passagem de um fluxo quente de N₂ . Uma resistência de níquel-cromo , colocada no interior de um tubo de alumina é responsável pelo aquecimento do fluxo .

A amostra encontra-se aproximadamente na região central do cabeçote (A) . Sua temperatura é obtida por um termopar de cobre-constantan , posicionado na bobina de RF .

Para um fluxo estável , esse sistema estabiliza a temperatura dentro de ± 1ºC.

Para medidas em temperaturas superiores a 150° C , utilizamos um ressonador específico⁽⁵⁾ , onde o aquecimento é feito por um forno resistivo , próximo a bobina de RF .



Figura 6. Sistema de alta temperatura

(A) Cabeçote;(B)Tubo de alumina;(C)Isolante elétrico;

(D)Isolante térmico;(E)Aquecedor;(F)Tubo de cobre.

III-7 Sistema de Baixa Temperatura

Temperaturas menores que a temperatura ambiente foram obtidas por um sistema fabricado pela Air Product . Esse sistema consiste basicamente de um fluxo frio de N_2 , onde a temperatura é estabilizada por um controlador de temperaturas como ilustra a figura 7.

O nitrogênio atravessa uma linha de transferência em direção ao cabeçote e o fluxo é controlado por uma válvula de agulha localizada entre a linha de transferência e o cabeçote . O termopar e a resistência do controlador de temperatura encontram-se posicionados em B e C respectivamente .

O isolamento térmico do sistema é obtido fazendo-se vácuo entre as paredes do tubo de quartzo . A amostra é colocada no interior desse tubo , próxima ao estrangulamento A .



Figura 7. Sistema de baixa temperatura .

80 -

III-8 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Para identificação das impurezas paramagnéticas , presentes nas amostras , utilizamos a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) . Este fenômeno é observado em materiais paramagnéticos contendo elétrons desemparelhados , colocados na presença de um campo estático B_0 e submetido a uma radiação de microondas⁽⁶⁾ . A condição de ressonância é dada pela seguinte expressão :

$$\Delta E = hv_o = g \ \mu B_o \tag{3}$$

onde: μ é o magneton de Bohr , h a constante de Plank , v_o a freqüência de microondas e g o fator espectroscópico o qual é sensível à simetria do íon paramagnético .

Se o íon da impureza também possui um spin nuclear I , o espectro apresentará uma estrutura hiperfina , devido a interação dos elétrons desemparelhados com o momento nuclear .

O hamiltoniano , para uma interação isotrópica é dado por:

$$H = A \vec{S} \cdot \vec{I}$$
(3)

onde : A é a constante de acoplamento hiperfino .

Essa interação resulta em um espectro de 2I+i linhas

de igual intensidade . O valor de A pode ser obtido com a separação dessas linhas .

Em um espectrômetro de RPE , a fonte de microondas é acoplada com a cavidade na freqüência de ressonância . O campo Bo é continuamente variado , enquanto a freqüência é mantida fixa . A ressonâcia é detectada pela mudança no fator de qualidade da cavidade de microondas⁽⁷⁾ . Nos espectrômetros modernos , geralmente utiliza-se o método de detecção sensível à fase e um campo de modulação (100 KHz) , de forma que a saída é proporcional a primeira derivada da curva de absorção .

Nesse trabalho , os espectros de RPE foram obtidos a temperatura ambiente , em um espectrômetro da Varian operando na banda X .

III-9 TGA

Neste trabalho , utilizamos um analisador termogravimétrico (TGA) da Du Pont Instruments , modelo 951 . Através desse sistema , pode-se medir a massa de determinado material em função da temperatura ou isotermicamente , em função do tempo .

O sistema é basicamente constituído por uma balança e um forno . A temperatura da amostra é obtida por um termopar localizado próximo da amostra . Para evitar que os gases liberados pela amostra retornem por difusão , um fluxo de N₂ é introduzido na câmara . A taxa de aquecimento e a temperatura do forno são ajustadas pelo programador .

Detalhes referentes ao princípio de operação e características desse sistema podem ser encontrados no manual do operador da Du Pont Company .

REFERÊNCIAS

1. Dulcina M. P. F. Souza , Tese de doutorado , Instituto de Física e Química de São Carlos , USP (1987) .

2.F. E. O'Brien , Journal of Scientific Instruments , 25 , (1948) 73 .

3. C. P. Slichter , Principles of Magnetic Resonance , Springer-Verlag Heidelberg New York , (1978) .

4. E. Fukushima , S. Roeder , Experimental Pulse NMR , Addison-Wesley Publishing Company , (1981) .

5. J. P. Donoso , S. Souto , A. Tannus , Variable Temperature NMR Probes , sub. a Revista de Física Aplicada e Instrumentação ,(1989) .

6. G. E. Pake , T. L. Estle , The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance , W. A. Benjamin Inc. , (1973) .
7. C. P. Poole , Electron Spin Resonance , A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques , John Wiley & Sons , (1983) .

> SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO = IFOSE FÍSICA

- 84 -

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção , apresentaremos os resultados obtidos para as três amostras policristalinas de Naeta"alumina hidratada .

A presença de impurezas magnéticas nessas amostras é um fator bastante importante , pois mesmo em baixas concentrações , introduz um mecanismo de relaxação nuclear muito eficiente . Como mencionado na seção anterior , utilizamos a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica para identificar essas impurezas . As figuras 1 , 2 e 3 mostram os espectros de RPE obtidos para diferentes amostras A-1 , A-2 , A-3 em temperatura ambiente .

Os espectros da amostra A-1 (nominalmente pura) e da amostra A-3 apresentam seis linhas centradas em g \cong 2 . Essas linhas também foram observadas em Na e NH₄ β alumina⁽¹⁻²⁾ e estão associadas à presença de Mn⁺² (I=5/2) .

Desta forma , ambas as amostras nominalmente puras apresentam uma pequena contaminação paramagnética , provavelmente decorrente dos produtos comerciais utilizados durante seu processo de preparação .

O espectro referente a amostra A-2 apresenta uma linha centrada em g \cong 4.5 com largura aproximada de 200G , atribuída a presença de Fe⁺³ .

- 85 -





Figura 1 . Espectros de RPE para o policistal A-1

em v = 9.514 GHz.

- 86 -







3200 G

Figura 2 . Espectros de RPE para o policristal A-3 $em \quad \upsilon \ = \ 9.514 \ \text{GHz} \ .$



Figura 3 . Espectro de RPE para o policristal A-2 (500ppm de Fe) em ν = 9.138 GHz .

- 88 -

É importante mencionar que , embora a presença de Fe⁺² não tenha sido observada , é bastante provavél que estes íons também estejam presentes em nossa amostra .As outras seis linhas , com largura 20G centradas em g \cong 2.0 , também estão associadas à presença de Mn⁺² .

Uma questão bastante importante neste estudo corresponde a identificação e localização de moléculas de água nos policristais de Na β "alumina . Esforços nesse sentido também foram realizados por Hayes e Ailion ⁽³⁾. Segundo eles aproximadamente 15% de moléculas de água estão fortemente ligadas enquanto 85% estão fracamente ligadas podendo ser removidas por uma noite com vácuo a temperatura ambiente .

Para esclarecer esses aspectos , realizamos medidas de TGA em amostras hidratadas por um período de quatro dias em ambiente com 85% de umidade relativa .

As figuras 4 e 5 mostram as curvas obtidas para uma taxa de aquecimento de 10° C/min . Como pode-se observar , o policristal absorve muito mais água que o monocristal .Isto já foi observado na literatura⁽⁴⁾ e a explicação para tal fato é que nos policristais existem mais regiões que podem ser ocupadas por moléculas de água .Estas regiões correspondem aos grãos ,à vizinhança dos grãos , à superfície etc . No caso dos monocristais , as moléculas de água estão localizadas nos planos de condução . Desta forma , existe um valor limite para a quantidade de água absorvida que corresponde ao número de sítios disponíveis .

- 89 -



Figura 4 . Análise Termogravimétrica (TGA) de Na β"alumina policristalina em pó hidratada . Taxa de aquecimento : 10°C/min . Massa inicial: 18.7820 mg . Hidratação : 40 % .

- 90 -



Figura 5 . Análise Termogravimétrica (TGA) de Naβ"alumina monocristalina hidratada . Taxa de aquecimento: 10°C/min . Massa inicial : 22.8300 mg

Analisando a figura 4 vemos que o policristal apresenta três estágios de remoção de água . Esses estágios estão associados com a liberação de moléculas localizadas em diferentes regiões . Garbaczyk et al⁽⁵⁾ observaram um comportamento semelhante e sugeriram que existe uma liberação associada com moléculas de água adsorvidas e outra em temperaturas mais elevadas associada a moléculas fortemente ligadas no plano de condução .

A figura 6 mostra um desenho esquemático das possíveis localizações das moléculas de água absorvidas no policristal . De acordo com a figura , as moléculas podem estar em A , B , C ou D . A região A corresponde aos vazios entre as partículas , a região B'aos vazios existentes entre o grãos , C à superfície e D o interior do grão .

O desenho referente a figura 6b mostra os grãos de forma bastante simplificada . Uma visão real de seus tamanhos e orientações pode ser encontrada na figura 7 .

O primeiro estágio de remoção de água está associado a moléculas bastante livres , provavelmente localizadas em A . Neste estágio , \cong 39% de H₂O absorvida é removida .

As moléculas localizadas em B são provavelmente liberadas no segundo estágio .No final deste estágio ≅ 83% de H₂O é liberada .

O terceiro estágio deve estar associado à remoção de moléculas fortemente ligadas na superfície e interior do grão .A porcentagem de água liberada neste estágio (≅ 17%) está de acordo com as observações de Ailion e Hayes⁽³⁾ .



Figura 6 . Possíveis localizações de moléculas de H₂O absorvidas pelo policristal de Naβ"alumina . (a)Ilustração do pó . (b) Ilustração dos grãos .



(A)

(B)

Figura 7 . Microestrutura fina obtida por microscopia eletrônica ⁽⁶⁾ para :

- (A) Amostra A-1 .
- (B) Amostra A-2 .

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA Colocando-se as amostras A-1 e A-2 em ambientes com condições idênticas de umidade e temperatura , observa-se que a quantidade de água absorvida não é a mesma . Hidratando em ambiente de 85% de umidade relativa , por um período de quatro dias , obtem-se que a amostra A-1 absorve 22% de H_2O em relação à amostra seca , enquanto que a amostra A-2 absorve apenas 12% . A figura 8 ilustra o sinal de RMN do ¹H referente a estas amostras . A amplitude do sinal de A-1 é o dobro da referente a amostra A-2 .

A hidratação depende também do tamanho de partículas do pó . Amostras possuindo partículas menores absorvem mais facilmente moléculas de água . Por esta razão , as amostras estudadas foram divididas em faixas de tamanhos de partículas .

A figura 9 mostra a dependência com a temperatura dos tempos de relaxação spin-spin e spin-rede de ¹H em 24.5MHz para a amostra A-1 . O tempo T1 cresce com o aumento da temperatura , atingindo seu valor máximo em aproximadamente T=110^OC . O tempo T2 cresce , com a temperatura até T \cong 28^OC . A partir deste ponto torna-se praticamente constante (T2=12ms) .

Em T \cong -18^OC observamos um desaparecimento brusco do sinal de RMN . Nessa temperatura temos , provavelmente ,um congelamento das moléculas de H₂O , fazendo com que o sinal decaia rapidamente .Sinais com tempo de relaxação muito curtos (\cong μ s) não podem ser observados em nosso sistema experimental .

Os valores de Ti mostram um comportamento quase exponencial para $O(T(60^{\circ}C \text{ dirigindo-se provavelmente para um})$ mínimo em temperaturas inferiores . Supondo um movimento

- 95 -



Figura 8 . Amplitude do sinal de RMN do ¹H a temperatura ambiente para amostras A-1 e A-2 hidratadas em condições idênticas . A curva superior corresponde a amostra A-1 e a inferior a amostra A-2 .



Figura 9 . Tempos de relaxação nuclear em função da temperatura para a amostra A-1 com hidratação 19% , onde : (*) T1 e (o) T2 .

termicamente ativado que segue a lei de Arrhenios ,podemos extrair a energia de ativação $E_a = 0.21 \pm 0.02 eV$ na região [0°C,60°C] .

Antes de discutir os prováveis mecanismos de relaxação responsáveis por estes resultados é importante saber quais moléculas de água estão contribuindo para o sinal de RMN .

Na tentativa de se conhecer o efeito de moléculas localizadas em diferentes regiões , realizamos medidas da amplitude de sinal e tempo de relaxação T1 após uma secagem parcial em T=80⁰C (temperatura referente ao término do primeiro estágio , fig.4) . Os resultados obtidos (figura 10) para secagem , realizada por 15 minutos , indicam que as moléculas localizadas em A não contribuem para o valor de T1 .

Realizando a secagem por 60 minutos , observa-se uma diminuição considerável no tamanho do sinal . Esta diminuição limita a precisão das medidas ficando difícil determinar o quanto T1 foi afetado . Mesmo que este valor seja alterado , não sabemos se outras moléculas de água (B , C ou D) também foram liberadas .

No entanto , acreditamos que , na região de temperaturas em que foram realizadas nossas medidas , as moléculas de B e C são predominantes na contribuição para T1 e T2 .

De acordo com a figura 9 o valor de Ti decresce com o aumento da temperatura (T > 110°C) sugerindo o aparecimento de outro processo de relaxação . Por esta razão , realizamos também medidas de Ti em temperaturas mais altas (> 150⁰C) , para uma

- 98 -



Figura 10 . Amplitude do sinal em função da taxa de repetição do pulso , obtido pelo método de saturação progressiva onde : (小) antes do aquecimento,T1=117ms ; (o) após o aquecimento a 80°C por 15 min , T1=116ms , (*) após aquecimento a 80°C por 1 hora , T1=128ms .



Figura 11 . Tempo de relaxação longitudinal em função da temperatura para amostra A-1 onde : (*) hidratação 19% e (o) hidratação 11% .

amostra de mesma composição química (figura 11) . Esta amostra foi sinterizada em uma temperatura ligeiramente diferente das amostras anteriores , podendo assim apresentar uma microestrutura diferente . Apesar disso , pode-se superpor os resultados de ambas as amostras para assim analisarmos os diferentes processos de relaxação (figura 11) .

Os resultados indicam o aparecimento de um mínimo como esperado pelo modelo BPP . Extraindo a energia de ativação na região de $[180^{\circ}C$, $270^{\circ}C]$, obtemos $E_a=0.11 \pm 0.01$ eV . Esta região está associada a moléculas fortemente ligadas , provavelmente no plano de condução .

Utilizando os dados de largura de linha em função da temperatura referentes ao trabalho de Kuhns , Richter e Conradi⁽⁷⁾(figura 12) , podemos extrair a energia de ativação associada à difusão de moléculas de água no plano de condução . Para isto , utilizamos a fórmula empírica⁽⁸⁾ :

$$(\delta v)^2 = (\delta v_{res})^2 + (\delta v_{RL})^2 2/\pi [\tan^{-1} (\alpha 2\pi \delta v \tau)]$$
 (1)

onde: δv_{res} é a largura de linha residual em altas temperaturas devido a não homogeneidade do campo magnético , δ é a largura de linha da rede rígida e α uma constante da ordem de 1 .

Assumiremos que τ é dado pela relação de Arrhenius (expressão (51) do capítulo I). Realizando os cálculos obtemos $E_a=0.12 \text{ eV}$ o que está muito próximo do valor encontrado para o policristal em altas temperaturas (0.11 ± 0.01 eV) . Isto fortalece a idéia de que esta região está associada a moléculas



Figura 12 . Largura de linha em função da temperatura de cada linha do dubleto de Pake em um monocristal de Na β "alumina hidratada .

localizadas no plano de condução .

Como sugerido no trabalho de Kunns⁽⁷⁾essa região está associada a um processo de difusão de moléculas de água . Na região de baixas temperaturas o mínimo sugerido pelos valores de T1 em T≅10°C está provavelmente associado a um processo de rotação e reorientação das moléculas . Resultados semelhantes foram observados por Slade et. al.⁽⁹⁾ no estudo de RMN do ¹H em NH_aβ alumina .

A figura 14 mostra os valores de T1 e T2 obtidos para a amostra A-1, com hidratação 35% em relação à amostra seca. Comparando os resultados de T1 com os obtidos para amostra de 19%, verificamos que a hidratação afeta na posição do máximo e mínimos da curva o que reflete uma mudança na mobilidade de moléculas de água. Efeitos semelhantes foram observados por Furukawa, Nakabayashi e Kawai ⁽¹⁰⁾no estudo de $H_30^+ \beta$ "alumina. Extraindo a energia de ativação na região de [130°C , 170°C] obtemos $E_a=0.34 \pm 0.01$ eV.

O valor de T2 na amostra mais hidratada atinge um valor constante em uma temperatura inferior (T = 10° C) quando comparado com a amostra menos hidratada .

Os resultados referentes a amostra A-3 , contendo 19% de H_2^0 em relação à amostra seca , encontram-se na figura 15 .Como se pode observar , a curva de T1 apresenta um máximo em T $\cong 102^{\circ}$ C .Extraindo a energia de ativação na região [-10°C , 16°C] , obtemos E_s= 0,11 ± 0.02 eV .

A figura 16 mostra os valores de T1 e T2 em função da temperatura para a amostra A-2 . Extraindo a energia de ativação

- 104 -


Figura 14 . Tempos de relaxação nuclear em função da temperatura para amostra A-1 com hidratação 35% , onde : (*) T1 e (o) T2 .

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA



Figura 15 . Tempos de relaxação nuclear em função da temperatura para amostra A-3 com hidratação 19% , onde : (*) T1 e (o) T2 .



Figura 16 . Tempos de relaxação nuclear em função da temperatura para amostra A-2 com hidratação 19% , onde : (*) T1 e (o) T2 .

na região $[-10^{\circ}C$, $10^{\circ}C]$ e na região $[100^{\circ}C$, $177^{\circ}C]$ da curva de T1 obtemos respectivamente $E_a=0.10 \pm 0.01$ eV e $E_a^{\prime}=0.12 \pm 0.02$ eV . O valor de T2 é praticamente constante na região de baixas temperatura , decrescendo na região de altas temperaturas .

As figuras 17 e 18 mostram as curvas de T1 e T2 das amostras A-1 (pura) e A-2 (dopada com Fe) . Comparando estes resultados , verificamos que o comportamento do tempo de relaxação em função da temperatura é bastante afetado pelas impurezas magnéticas . No entanto , esses valores são maiores que os valores esperados para uma amostra contendo 500ppm de Fe . Este resultado sugere que os protons da molécula de água interagem somente com uma fração de impurezas paramagnéticas .

Na tentativa de se estimar a quantidade de impurezas que estariam participando do processo de relaxação , utilizamos o modelo descrito na seção 3 do Capítulo I .

Na condição de mínimo de T1 , o modelo prevê $\omega \tau \cong 1$. Utilizando a expressão (52) e o valor da freqüência de nossas medidas (v = 24.5MHz), obtemos :

$$(T1)_{min} = [287/C] mseg G^2$$

De acordo com os resultados obtidos (figura 16) , temos , provavelmente , um mínimo em altas temperaturas da ordem de 151 mseg . Utilizando a expressão acima obtemos C=1.9 G^2 .Substituindo na expressão (55) , obtemos a dependência da



Figura 17 . Tempo de relaxação longitudinal em função da temperatura para amostra A-1 (o) e amostra A-2 (*) , ambas com hidratação 19% .



Figura 18 . Tempo de relaxação transversal em função da temperatura para amostra A-1 (o) e amostra A-2 (*) , ambas com hidratação 19% .

concentração de impurezas magnéticas :

$$[S(S+1)N]/(p1)^3 = 4.95 10^{39} cm^{-6}$$

onde: S é o spin eletrônico

N o número de impurezas por unidade de volume

pl a distância mínima de aproximação da mólecula ao centro paramagnético .

Os átomos de Fe podem estar na forma de Fe⁺² e Fe⁺³ e ocupam as posições do Al⁺³ no bloco espinélio⁽¹¹⁾. Utilizando os mesmos parâmetros do trabalho de Slade et. al.⁽⁹⁾ obtemos N=7.95 10^{16} cm⁻³ o que corresponde a 2ppm em peso de Fe .

O valor encontrado é muito menor que os 500 ppm nominais , concordando com o fato de que os prótons das moléculas de água interagem somente com alguns ions paramagnético . Isto é razoável para o caso em que o sinal observado seja das moléculas de H₂O localizadas fora da estrutura (na vizinhança ou superfície dos grãos) .

REFERÊNCIAS

1. R. C. Barklie , K. O'Donnel , J. Phys. C <u>10</u> , (1977) 4127 . 2. A. R. Ochadlick , H. S. Story , Solid State Ionics <u>2</u> , (1981) 195 .

3. D. C. Ailion , C. E. Hayes , Fast Ion Transport in Solids , eds. Vashishta , Mundy and Shenoy (1979) 301 .

4. G. Flor , A. Marini , V. Massarotti , Solid State Ionics , <u>2</u> (1981) 195 .

5. J. Garbarczyk , M. Wasiucionek , W. Jakubowski , A. Grodzinski , Phys. Sta. Sol. (a) , <u>70</u> , K163 (1982) .

Dulcina M. Pinatti Ferreira de Souza , Tese de Doutorado ,
Instituto de Física e Química de São Carlos , USP (1987) .

7. P. L. Kuhns , L. J. Richter , M. S. Conradi , J. Chem. Phys. 76 ,1 (1982) 6 .

8 A. Abragam , The Principles of Nuclear Magnetism , Oxford University Press (1961) .

9. R. C. T. Slade , P. F. Fridd , T. K. Halstead , P. McGeehin , Journal of Solid State Chemistry <u>32</u> , (1980) 87 .

10. Y. Furukawa , Y. Nakabayashi , S. Kawai , Solid State Ionics 3/4 , (1981) 85 .

11. J. R. Akridge , B. Srour , C. Meyer , Y. Gross , J. H. Kennedy , Journal of Solid State Chemistry <u>25</u> , (1978) 169 .

- 112 -

CONCLUSÃO

Neste trabalho , estudamos as propriedades de policristais de Naβ"alumina hidratada através das técnicas de TGA e de RMN .

Os resultados obtidos pela análise térmica em amostras em pó permitiram identificar moléculas de água absorvidas em diferentes regiões : superfície da partícula , espaços entre grãos , superfície e interior do grão (planos de condução) .Nossos estudos mostraram que apenas 17% de moléculas de água absorvida pelo policristal encontram-se fortemente ligadas no plano de condução , sendo completamente liberadas em temperaturas da ordem de 650°C .

Os tempos de relaxação nuclear do ¹H medidos na região de $[-15^{\circ}, 150^{\circ}]$ foram associados a moléculas de água localizadas na superfície e vizinhanças dos grãos . Os resultados obtidos , em temperaturas superiores a 150°, foram associados a moléculas de água localizadas no plano de condução .

O comportamento do tempo de relaxação longitudinal em função da temperatura para amostra pura (A-1) sugere dois processos de relaxação , decorrentes da interação dipolar modulada pela molécula de água : (1) rotação ou reorientação molecular (T < 370K) e (2) difusão molecular (T > 370K) .

Os estudos referentes a amostras dopadas com Fe (500ppm em peso) mostraram uma diferença na taxa de absorção de

- 113 -

água e no comportamento de tempos de relaxação nuclear em função da temperatura .

O primeiro resultado é bastante importante do ponto de vista tecnológico pois , tais amostras além de absorverem água mais lentamente , apresentam maior condutividade iônica quando comparada com a amostra pura⁽¹⁾ . É importante mencionar que o fato da amostra dopada com Fe absorver menos água pode estar relacionado com uma pequena diferença no método de preparação da amostra . Desta forma , é necessário um estudo mais detalhado para se saber porque as amostras "pura" e dopada com Fe absorvem diferentes quantidades de água quando colocas em ambientes idênticos .

Os valores obtidos para T1 , foram pouco afetados quando comparado com a amostra pura . Este resultado é supreendente para o caso de uma dopagem de 500ppm de Fe . Utilizando um modelo simples onde as moléculas se movimentam em um "jelly" de impurezas paramagnéticas⁽²⁻³⁾ encontramos que apenas 2ppm de Fe participam da relaxação nuclear . Esse resultado sugere que as moléculas de água interagem somente com uma fração de impurezas paramagnéticas⁽⁴⁾.

Para continuidade deste trabalho , propomos o estudo da relaxação longitudinal em função da freqüência . Com isso pode-se encontrar a densidade espectral J(ω) .

Além disso , é interessante estudar a relaxação nuclear em amostras policristalinas de Naeta"alumina dopadas com impurezas não magnéticas , por exemplo Ca e Si .

- 114 -

REFERÊNCIAS

1. Dulcina M. P. F. Souza , Tese de doutorado , Instituto de Física e Química de São Carlos - USP , (1987) .

2. H. A. Resing , J. K. Thompson , Journal of Chemical Physics , <u>46</u> , 8 (1967) 2876 .

3. R. C. Slade , P. F. Fridd , T. K. Halstead , P. McGeehin , Journal of Solid State Chemistry , 32 , (1980) 87 .

4. P. Donoso , Y. G. Gobato , L. N. Oliveira , H. Panepucci , D. F. de Souza , "Proton Nuclear Magnetic Relaxation Study of Hydrated Na β "alumina , submited to Bulletin of Magnetic Resonance , (1989) .