Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por Ressonância Magnética

Antonio Carlos Bloise Júnior

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

USP/IFSC/SBI

8-2-001482

São Carlos

2003

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Bloise Júnior, Antonio Carlos

Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por Ressonância Magnética

241 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, 2002.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

1. RMN, 2. Intercalados, 3. Compósitos.

I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANTONIO CARLOS BLOISE JUNIOR, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21-01-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Mário Engelsberg – UFPE

Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis – UNICAMP

Prof. Dr. Karim Dahmouche – UNESP

Prof. Dr. José Fabian Schneider – IFSC-USP

A VIDA É EXPANSÃO ...

Procure ampliar seus planos e suas aspirações. Alargue sua mente e sua visão ... expanda-se ... A fé, a confiança, a sensação de progresso, nos libertam das angústias e nos preparam para bens vindouros.

Thomas Stefanidi

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso por suas orientações e incentivos constantes neste trabalho, e pela sua grande amizade e compreensão que se fez presente em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Guillermo Gonzalez pela proposta do trabalho sobre os sistemas de intercalação, por toda sua orientação e incentivos, bem como por sua imensa amizade.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela proposta do trabalho sobre os sistemas compósitos de TiO_2, por permitir a utilização de seu laboratório para a preparação das nanopartículas e também para realizar as medidas de impedância complexa, pelas discussões e orientações, e por todo seu grande companheirismo.

Aos Professores Dr. Cláudio José Magon, Dr. José Schneider e Dr. Eduardo Ribeiro pelas importantes discussões e orientações teóricas e experimentais, que contribuíram de maneira significativa para o término deste trabalho.

Aos Professores Dr. Horácio Panepucci, Dr. Tito Bonagamba, Dr. Alberto Tânus, Dr. Otaciro Nascimento e Dr. Antônio Costa, que contribuíram através de suas discussões para o esclarecimento de determinados pontos deste trabalho, e por toda a amizade.

A amiga e colega de trabalho Adriane Rosário, por toda sua paciência e dedicação que me auxiliaram no processo de síntese e caracterização das nanopartículas de TiO_2.

A Prof. Eglantina Benavente e toda sua equipe por fornecerem as amostras de intercalados.

Aos amigos e colegas de trabalho do laboratório de RMN: Caio Tambelli, Cássio Tambelli, José Fernando Lima e Leandro Lopes pelas discussões sobre assuntos relacionados com este trabalho, bem como pelas boas conversas de fim de tarde.

Aos colegas do grupo de RMN: Roberto Franco, Quêite, Fábio Bonk, Fábio Becker, Rogério Xavier, Cláudia Bonardi, Ednalva Vidotto, Maria Zucchi, Cristiane Rodella, Rômulo Abreu, Bernd Foerster e Rodrigo Portugal pela agradável convivência e disposição em ajudar.

Aos técnicos do grupo de ressonância: Edson Vidoto, Mateus Martins, Odir Canevarollo, João Silva e Carlos Gazziro por todo o suporte técnico prestado.

Aos técnicos do LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da UFSCar: João Gonzalez e Elza Machado Valim Sampaio que tiveram a gentileza de realizar as medidas de caracterização (Raios-X/BET) das nanopartículas de TiO_2 e DSC dos compósitos poliméricos.

As secretárias do grupo de ressonância: Isabel Possatto e Maria Evangelia por toda indispensável ajuda.

Aos técnicos responsáveis pelo laboratório de multiusuários: Geraldo Frigo e Manoel Roncon por me permitirem o uso do equipamento de ultrasom.

Ao Prof. Dr. Milton Souza pelo fornecimento de algumas nanopartículas de Al_2O_3 e por permitir o uso do equipamento de ultrasom.

Aos técnicos do laboratório de criogenia: Aldimar Jesuíno e Luciano Felippe pelo fornecimento do nitrogênio líquido, sem o qual seria impossível alguns dos experimentos de RMN.

A FAPESP pelo suporte financeiro prestado para a realização deste projeto de Doutorado.

A minha esposa Eliane, meus pais Antonio Carlos e Sônia, meus irmãos Luís e Leandro, e irmã Elisane, por sempre estarem ao meu lado. A eles dedico esta tese de Doutorado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS iii

LISTA DE TABELAS ix

RESUMO xi

ABSTRACT xii

INTRODUÇÃO xiii

Capítulo I - INTRODUÇÃO AOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO 1

Capítulo II - MÉTODOS EXPERIMENTAIS 12

1. Síntese da matriz litiada 12
2. Síntese da matriz exfoliada 13
3. Intercalação de dietilamina 14

Capítulo III - COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO 17

1. Compostos de intercalação de dietilamina Li_xMoS_2 [$(C_2H_5)_2NH$] (x = 0.1, 0.7) 17
   1.1. Espectro de alta resolução do ^{13}C 19
   1.2. Espectro de ^7Li 19
   1.3. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^7Li com a temperatura 27
   1.4. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li 30
   1.5. Espectro de ^1H 39
   1.6. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^1H com a temperatura 41
   1.7. Relaxação spin-rede (T_1) do ^1H 44
2. Compostos de intercalação $Li_{0.1}MoS_2$[X] X = $C_8H_{18}NH$ (dibutilamina), $C_{10}H_{22}NH$ (dipentilamina) e $C_{12}H_{22}N_2H$.(diciclohexilamina) 55
   2.1. Espectro de ^7Li 56
   2.2. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^7Li com a temperatura 62
   2.3. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li 63
   2.4. Espectro de ^1H 70
   2.5. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^1H com a temperatura 71
   2.6. Relaxação spin-rede do ^1H nos referenciais rotante ($T_{1\rho}$) e fixo (T_1) do laboratório 73

CONCLUSÕES – COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO 78

1. Compostos de intercalação com dietilamina 78
2. Compostos de intercalação com dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina 79

Capítulo IV - INTRODUÇÃO AOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS 81

Capítulo V - MÉTODOS EXPERIMENTAIS 93

1. Síntese das partículas de TiO_2 93
1.1. Determinação das fases cristalinas por DRX 95
1.2. Medidas de área superficial por isotermas de BET 100
1.3. Conclusões sobre o processo de síntese 102
2. Métodos de preparação dos compósitos poliméricos 102

Capítulo VI - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS 105

1. Compósitos poliméricos de *Carbon Black* 105
1.1. Espectros de ^7Li não desacoplados 106
1.2. Espectros de ^7Li desacoplados (^1H e ^{19}F) 108
1.3. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^7Li com a temperatura 111
1.4. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li 114
2. Compósitos poliméricos de titânio 122
2.1. Calorimetria diferencial exploratória – DSC 122
2.2. Método das impedâncias complexas – condutividade AC 130
2.3. Ressonância magnética nuclear – RMN 139
2.3.1. Espectros de ^7Li com/sem desacoplamento de prótons 140
2.3.2. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^7Li com a temperatura 144
2.3.3. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li 148
2.3.4. Espectro de ^1H 153
2.3.5. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^1H com a temperatura 157
2.3.6. Relaxação spin-rede (T_1) do ^1H 159

CONCLUSÕES – COMPÓSITOS POLIMÉRICOS 164

1. Compósitos poliméricos de *Carbon Black* 164
2. Compósitos poliméricos de TiO_2 164

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 167

APÊNDICE 170

1. Instrumentação - implementação da técnica de medida de $T_{1\rho}$ 170
1.1. Chaveadores de rádio-freqüência 175
2. Características gerais da relaxação quadrupolar 179
3. Espectro de RMN de núcleos quadrupolares 183
4. Software de ajuste dos dupletos e tripletos de Pake 195
4.1. Interação dipolar magnética – *Dupletos de Pake* 195
4.1.1. Interação dipolar - formalismo quântico 199
4.2. *Tripletos de Pake* 215
4.3. Software de ajuste 220

ANEXO 228

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 232

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de uma bateria do tipo "Rocking Chair"....1
Figura 2 – Difractogramas de Raios-X relativos a matriz de MoS_2 e ao intercalado de lítio e dietilamina....15
Figura 3 – Espectros de RPE para os intercalados de dietilamina com x = 0.1 (a) e x = 0.7 (b).16
Figura 4 – Espectro de RMN do ^{13}C com CP/MAS ($\Delta\nu$ = 5.5 kHz) para o intercalado de $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ medido a 100.6 MHz em temperatura ambiente. 19
Figura 5 – Espectros de ^7Li do intercalado com dietilamina em diferentes temperaturas: (a) após sofrer estreitamento (T = 263 K), (b) antes do processo de estreitamento (rede rígida) em 173 K sem desacoplamento de ^1H e (c) com desacoplamento. 20
Figura 6 – Modelo estrutural proposto para os "clusters" triangulares de lítios estabilizados por moléculas de dietilamina para o intercalado $Li_{0.1}MoS_2$ $[(C_2H_5)_2NH]$. Esta estrutura de agregados está inserida nos espaços interlaminares da matriz de intercalação, possuindo a forma de um disco de aproximadamente 15 Å de diâmetro....26
Figura 7 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^7Li em função do inverso da temperatura para os intercalados $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$. 28
Figura 8 – Dependência térmica das componentes rápida, T_{1a}, (●) e lenta, T_{1b}, (■) da relaxação spin-rede para o ^7Li no intercalado $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$. O gráfico menor mostra o comportamento não exponencial para a curva de $M_z(t)$ medido a 253 K....30
Figura 9 – Simulação dos tempos de correlação dos íons de lítio na faixa de temperatura entre 190 K a 350 K, utilizando a eq. 3 no intercalado deste trabalho com x = 0.1 (●) e nos seguintes compostos de intercalação: $Li_{0.1}(POE)MoS_2$ [11] (◆), $Li_1V_2O_5$ [15] (■), $Li_{0.7}TiS_2$ [19] (O), $Li_{0.9}MoS_2$ [11] (◇) e $Li_{0.66}MoS_2$ [11] (□)....38
Figura 10 – Espectro de ^1H experimental (círculos) e simulado (linha sólida preta) obtidos a 110 K. As figuras menores ("inserts") (a) e (b) mostram os espectros de pó para o par de núcleos (CH_2) e para os três núcleos localizados nos vértices de um triângulo eqüilátero (CH_3) respectivamente. As interações intra e intermoleculares são levadas em conta através da convolução dos espectros de pó isolados por meio de funções gaussianas com Segundo Momento σ. Os resultados da convolução mostram que para o grupo CH_3 (linha tracejada-pontilhada), $\sigma_3 \approx 220\ G^2$, e para o CH_2 (linha pontilhada), $\sigma_2 \approx 35\ G^2$. A componente central gaussiana (linha tracejada), associada ao grupo NH tem um $\sigma_1 \approx 2\ G^2$. As razões entre as áreas relativas dos espectros foram mantidas em 1:4:6 para o $NH:CH_2:CH_3$ respectivamente. 39
Figura 11 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^1H em função do inverso da temperatura para os intercalados $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$. 42

Figura 12 – Curvas de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^1H em diferentes temperaturas para o intercalado com x = 0.1. Em ambas as curvas (a) e (b), a evolução de $M_z(t)$ é do tipo não-exponencial. 45

Figura 13 – Curvas de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^1H em diferentes temperaturas para o intercalado com x = 0.7. Em (a) a evolução temporal de M_z ocorre de forma exponencial simples, enquanto que em (b) esta apresenta um comportamento não-exponencial. 46

Figura 14 – Dependência com a temperatura das componentes rápida, T_{1a}^{-1} (●) e lenta, T_{1b}^{-1} (■) da relaxação spin-rede do ^1H no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$. As linhas sólidas e tracejadas correspondem ao procedimento de ajuste descrito no texto. Os parâmetros resultantes do ajuste são E_a = 0.12 eV, τ_o = 2.4 x 10^{-12} s relativos ao grupo CH_3 (linha sólida), e E_a = 0.10 eV, τ_o = 1.0 x 10^{-11} s relativos ao grupo CH_2 (linha tracejada). 47

Figura 15 – Esquema indicando o acoplamento dipolar sentido entre os núcleos de cada um dos grupos que constituem a molécula de dietilamina. As setas mais espessas indicam uma forte interação e as mais finas uma interação mais fraca entre os grupos. Esta diferença na intensidade das interações, aliada as próprias diferenças de mobilidade de cada grupo, seria uma provável fonte do comportamento não-exponencial da relaxação spin-rede. 50

Figura 16 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H com o inverso da temperatura para o intercalado com x =0.7. 54

Figura 17 – Formas de linha do ^7Li sem desacoplamento (a) e com desacoplamento (b) de próton, adquiridas a 173 K para o intercalado com X = $C_8H_{18}NH$ (dibutilamina).. 56

Figura 18 – Evolução dos valores de largura de linha central total a meia altura do ^7Li em função do inverso da temperatura para os intercalados com dibutilamina e dipentilamina. 62

Figura 19 – Curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^7Li mostrando um comportamento do tipo não-exponencial para o intercalado com dibutilamina. 64

Figura 20 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li com o inverso da temperatura para o intercalado com dibutilamina. 66

Figura 21 – Simulação dos tempos de correlação dos íons de lítio na faixa de temperatura entre 190K a 350K, utilizando a Lei de Arrhenius, no intercalado com dibutilamina (◆) e dietilamina (●). 69

Figura 22 – Gráfico mostrando a evolução com a temperatura dos espectros de ressonância do ^1H para o intercalado com dibutilamina. 71

Figura 23 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^1H em função do inverso da temperatura para os intercalados com dibutilamina e dipentilamina..... 72

Figura 24 – Curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^1H mostrando um comportamento do tipo não-exponencial para o intercalado com dibutilamina. 74

Figura 25 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede do ^1H nos referenciais rotante ($1/T_{1\rho}$, campo de spin-locking B_1 = 5.2 G ou ν_1 = 140 kHz) e fixo ($1/T_1$) do laboratório com o inverso da temperatura para o intercalado com dibutilamina. 75

Figura 26 – Difractogramas de raios-X das partículas de TiO_2 na forma de pó obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas durante 2 horas, das soluções com proporção 1:4:16 96

Figura 27 – Difractogramas de raios-X das partículas de TiO_2 na forma de pó obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas durante 2 horas, das soluções com proporção 1:8:32 96

Figura 28 – Difractogramas de raios-X das partículas de TiO_2 na forma de pó obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas durante 2 horas, das soluções com proporção 1:12:48 97

Figura 29 – Estruturas cristalinas do TiO_2 98

Figura 30 – Comportamento das áreas superficiais do TiO_2 tratado termicamente durante 2 horas. 100

Figura 31 – Resultado do ajuste do espectro de ressonância do ^7Li em 233 K no compósito POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1 (linha sólida), por meio de funções do tipo gaussianas. Pode-se observar a presença de uma linha central de natureza dipolar (linha tracejada), e uma linha larga na base de caráter quadrupolar (linha pontilhada). 107

Figura 32 – Espectros de ^7Li do compósito POE_8LiBF_4 + 20 (massa%) CB1 sem nenhum desacoplamento (a), com desacoplamento de ^{19}F (b) e de ^1H (c). Os espectros foram medidos a 190 K na freqüência de Larmor de 155.4 MHz. 109

Figura 33 – Espectros de ^7Li do compósito POE_8LiBF_4 + 20 (massa%) α-Al_2O_3 sem nenhum desacoplamento (a), com desacoplamento de ^{19}F (b) e de ^1H (c). Os espectros foram medidos a 190 K na freqüência de Larmor de 155.4 MHz. 110

Figura 34 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^7Li em função do inverso da temperatura para os dois compósitos de carbono e o eletrólito puro... 112

Figura 35 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li com o inverso da temperatura para os dois compósitos e o eletrólito puro. 116

Figura 36 – Simulação dos tempos de correlação dos núcleos de lítio (dinâmica iônica) e hidrogênio (dinâmica macromolecular) nos compósitos POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1, *Black Pearls* (●) para ^7Li e (O) para ^1H e CB2, *Vulcan* (◆) para ^7Li, além do eletrólito puro (■) para ^7Li e (□) para ^1H. 121

Figura 37 – Gráfico mostrando o comportamento com a temperatura apresentado pelos termogramas de DSC obtidos a uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 relacionados ao caso 1 (x = cte = 10%). No gráfico menor é mostrado uma ampliação da região de temperaturas onde se observa a presença da transição vítrea. As legendas de cada termograma estão indicadas na tabela abaixo. 124

Figura 38 – Gráfico mostrando o comportamento com a temperatura apresentado pelos termogramas de DSC obtidos a uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 relacionados ao caso 2 (tamanho = cte, Ti:AC:EG = 1:12:48, T_c = 425°C, tamanho BET = 20.6 nm, tamanho Raios-X = 18.1 nm). No gráfico menor é mostrado uma ampliação da

região de temperaturas onde se observa a presença da transição vítrea. As legendas de cada termograma estão indicadas na tabela abaixo. 125
Figura 39 – Gráfico mostrando o comportamento com a temperatura apresentado pelos termogramas de DSC obtidos a uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 relacionados ao caso 3 (área superficial total = cte). No gráfico menor é mostrado uma ampliação da região de temperaturas onde se observa a presença da transição vítrea. As legendas de cada termograma estão indicadas na tabela abaixo. 126
Figura 40 – Diagrama de Nyquist mostrando o primeiro semi-círculo fechado de impedância utilizado no processo de ajuste para o cálculo do valor da condutividade em um dos compósitos deste trabalho. 131
Figura 41 – Suporte para os eletrodos. 132
Figura 42 – Discos de aço inox com revestimento de borracha condutiva e arruela de teflon, utilizados como porta-amostra de medidas de impedâncias. 133
Figura 43 – Câmara com controle de temperatura e umidade utilizada nas medidas de impedâncias. 134
Figura 44 – Valores de condutividade em função da temperatura para os compósitos de titânio do caso 1. 135
Figura 45 – Valores de condutividade em função da temperatura para os compósitos de titânio do caso 2. 136
Figura 46 – Valores de condutividade em função da temperatura para os compósitos de titânio do caso 3. 136
Figura 47 – Espectros de ressonância do ^7Li medidos em 193 K dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 com desacoplamento de prótons (lado direito) e sem desacoplamento (lado esquerdo). Pode-se observar a presença de uma linha central de natureza dipolar (≈ 2.9 kHz e ≈ 5.5 kHz para os espectros desacoplados e não desacoplados respectivamente), e uma linha larga na base de caráter quadrupolar variando entre 25 a 27 kHz. 142
Figura 48 – Ajuste do espectro de ressonância do ^7Li em 193 K no compósito POE_8LiClO_4 + 12.8 (massa%) TiO_2 sem desacoplamento de prótons. Observa-se a presença de uma linha central de natureza dipolar (≈ 5.0 kHz), e uma linha larga na base de natureza quadrupolar (≈ 30 kHz), ambas do tipo gaussiana. 143
Figura 49 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^7Li em função do inverso da temperatura para os três compósitos de titânio. 145
Figura 50 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li com o inverso da temperatura para os três compósitos de titânio. 149
Figura 51 – Gráfico mostrando a evolução com a temperatura dos espectros de ressonância do ^1H para o compósito com 10.9 (massa%) de titânio. 154
Figura 52 – (a) Dupleto de Pake calculado utilizando-se de primeiros princípios (simulação dos espectro de pó) e (b) resultado obtido através da convolução gaussiana do dupleto e da linha central (linhas sólidas), bem como o resultado da superposição final das

duas componentes. Ambas as figuras foram obtidas através do software de ajustes (APÊNDICE) para o compósito com 10.9 (massa%) de TiO_2 155
Figura 53 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^1H em função do inverso da temperatura para os três compósitos de titânio. 158
Figura 54 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H com o inverso da temperatura para os três compósitos de titânio 160
Figura 55 – Simulação dos tempos de correlação dos núcleos de lítio (dinâmica iônica) e hidrogênio (dinâmica macromolecular) dos três compósitos de titânio 162
Figura 56 – Evolução da magnetização $M_z(t)$ no referencial rotativo [133]. 172
Figura 57 – Seqüência de pulsos utilizada na medida de $T_{1\rho}$ [133] 172
Figura 58 – Esquema para geração do pulso de r.f. curto de alta potência. 173
Figura 59 – Esquema para geração dos pulsos de r.f. curto de alta potência e longo de baixa potência. 174
Figura 60 – Esquema eletrônico dos chaveadores de rf. 176
Figura 61 – Esquema eletrônico da fonte de alimentação dos chaveadores de rf. 177
Figura 62 – Ilustração do processo de relaxação entre os níveis de energia Zeeman para núcleos com spin I = 3/2. A seta mais grossa indica as transições de spin 1/2 ↔ -1/2 produzidas pelo campo de r.f. e está relacionada com a componente central do espectro. As demais setas mostram as transições causadas pelo mecanismo quadrupolar. 179
Figura 63 – Visão clássica da densidade de carga dos núcleos quadrupolares: distribuição elipsoidal (prolata (a) e oblata (b)) de carga 183
Figura 64 – Desdobramentos dos níveis Zeeman e espectros correspondentes para um núcleo de ^7Li (I = 3/2) sem efeito de interação quadrupolar (a esquerda) e sob efeito em primeira ordem (a direita) da interação. ν_L representa a freqüência de Larmor. 193
Figura 65 – Espectro de pó de RMN (linhas tracejadas) para um núcleo com I = 3/2 considerando efeitos quadrupolares. Neste espectro é mostrado uma transição central (m = 1/2 ↔ -1/2) sobreposta ao espectro das outras transições 1/2 ↔ 3/2 e -3/2 ↔ -1/2. A linha sólida representa o processo de convolução gaussiana do espectro de pó devido, por exemplo, a interação dipolar ou a uma distribuição de constantes de acoplamento quadrupolar, responsáveis por alargar a linha de ressonância. 194
Figura 66 – Modificações na intensidade do campo local (B_{local}) do núcleo X induzidas pelas presença de um núcleo de ^1H. 196
Figura 67 – Desdobramento da freqüência de ressonância do núcleo X devido ao acoplamento dipolar com o núcleo ^1H que apresenta as duas situações de spin nuclear (paralelo e anti-paralelo ao campo estático B_o). 197
Figura 68 – (a) Orientação do vetor internuclear em relação ao campo B_o e o resultado produzido nas linhas de ressonância segundo a orientação deste vetor. 198
Figura 69 – Espectro resultante da interação dipolar de uma amostra policristalina. 199
Figura 70 – Diagrama de níveis dos níveis de energia e de transições de spin nuclear relacionadas pelo alfabeto dipolar 201

Figura 71 – Diagrama esquemático dos níveis de energia de um sistema de dois spins..... 208
Figura 72 – Dependência angular da freqüência ω representada por uma superfície esférica imaginária contendo uma distribuição uniforme de pontos (ou spins nucleares)... 210
Figura 73 – Espectro de ressonância calculado através da eq. 94 e que leva em consideração a contribuição de metade dos spins nucleares (ou pontos) da esfera imaginária proposta na Figura 72..... 212
Figura 74 – Espectro de pó calculado utilizando a teoria de dupletos, relativo a um par de spins com I = 1/2 (caso do ^1H)..... 213
Figura 75 – Espectro de pó convoluído através de uma função gaussiana, relativo a um par de spins com I = 1/2 (caso do ^1H)..... 214
Figura 76 – Diagrama esquemático dos níveis de energia de um sistema de três spins..... 216
Figura 77 – Espectro de pó calculado utilizando a teoria de tripletos, relativo a uma estrutura triangular de spins com I = 1/2 (caso do ^1H)..... 219
Figura 78 – Espectro de pó convoluído através de uma função gaussiana, relativo a uma estrutura triangular de spins com I = 1/2 (caso do ^1H)..... 219

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Medidas da largura de linha central do espectro de RMN do ^7Li sem desacoplamento de ^1H (primeira coluna) e com desacoplamento (segunda coluna), ambas expressas em unidades freqüência, e Segundo Momento homo e heteronuclear (quarta e quinta coluna), expresso em unidades de campo magnético, para o intercalado com dietilamina (primeira linha), com poli(óxido de etileno) inserido na matriz de MoS_2 [11] (segunda linha) e no eletrólito polimérico com sal de lítio [36] (terceira linha)..24

Tabela 2 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^7Li. 29

Tabela 3 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^1H. 44

Tabela 4 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^7Li c/s desacoplamento de prótons. 58

Tabela 5 – Estimativas das distâncias internucleares r_{jk} entre os núcleos de lítio para 4 valores de primeiros vizinhos equivalentes *N*, nos três compostos de intercalação. 59

Tabela 6 – Tratamentos térmicos utilizados para as soluções precursoras de TiO_2 94

Tabela 7 – Tamanhos médios de cristalitos de TiO_2 calculados através da equação de Debye-Scherer para os óxidos de titânio na forma de pó obtidos por decomposição térmica das soluções precursoras 1:4:16, 1:8:32, 1:12:48 tratadas termicamente. 99

Tabela 8 – Resumo dos valores medidos (áreas superficiais) e calculados (tamanhos) através dos dados de BET para os óxidos de titânio na forma de pó obtidos por decomposição térmica das soluções precursoras 1:4:16, 1:8:32, 1:12:48 tratadas termicamente. ... 101

Tabela 9 – Valores de larguras de linha do ^7Li e ^7Li-{^1H, ^{19}F} desacopladas, medidas a 190 K para o eletrólito de referência (puro) e para os compósitos com partículas de carbono (CB1 - *Black Pearls* e CB2 - *Vulcan*) e aluminas (γ-Al_2O_3 e α- Al_2O_3). 110

Tabela 10 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^7Li. 113

Tabela 11 – Resultados obtidos para estimativa das contribuições dipolar e quadrupolar nos dados de relaxação do ^7Li. 117

Tabela 12 – Resultados obtidos das medidas de taxa de relaxação spin-rede do ^7Li. 119

Tabela 13 – Resultados obtidos da análise dos termogramas de DSC referentes as temperatura de transição vítrea e fusão e ao calor de fusão dos compósitos de TiO_2 preparados segundo os três casos propostos neste trabalho. 127

Tabela 14 – Resultados obtidos para os valores de largura de linha (em kHz) do ^7Li na rede rígida ($\Delta\upsilon_{rl}$) nos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2, c/s desacoplamento. 143

Tabela 15 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^7Li nos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 e no eletrólito puro (x =0) utilizado como referência [127]. 146

Tabela 16 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^{7}Li dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2..... 151
Tabela 17 – Resultados obtidos das medidas de relaxação spin-rede do ^{7}Li dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 e no eletrólito puro (x =0) utilizado como referência [127]..... 152
Tabela 18 – Resultados obtidos a partir do ajuste dos espectros de ^{1}H em baixas temperaturas para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2..... 156
Tabela 19 – Resultados obtidos das medidas de relaxação spin-rede do ^{1}H dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2. 161

RESUMO

Foram realizadas pesquisas em uma série de condutores iônicos que apresentam aplicações na área dos dispositivos eletroquímicos de estado sólido, utilizando-se basicamente a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A primeira parte deste trabalho é dedicada aos compostos de intercalação baseados na matriz de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) onde as espécies intercalantes (íons de lítio e moléculas de aminas) são inseridas num espaço de dimensionalidade reduzida gerado pela matriz. Já a segunda parte envolve os condutores iônicos poliméricos do tipo compósitos, nos quais foram utilizadas nanopartículas de carbono (*Carbon Black*) e titânio (TiO_2) no eletrólito formado pelo poli(óxido de etileno) (POE) e o perclorato de lítio ($LiClO_4$). Todos estes sistemas apresentam, em geral, uma considerável complexidade estrutural, o que significa que os movimentos moleculares e de difusão iônica se produzem num meio semicristalino (caso dos compósitos) ou num meio de dimensionalidade reduzida (caso dos intercalados).

A espectroscopia de RMN dos nucleos de ^7Li e ^1H é uma técnica conveniente para o estudo destes materiais, pois é possível avaliar, através dos resultados obtidos das medidas dos tempos de relaxação e formas de linha, os efeitos provocados pela baixa dimensionalidade dos movimentos em estruturas laminares (caso dos intercalados), bem como identificar e aferir as interações e os mecanismos de relaxação resultantes dos diferentes graus de liberdade dos movimentos (iônicos e moleculares), fornecer parâmetros estruturais (distâncias interatômicas) que auxiliam na proposta de possíveis modelos estruturais e caracterizar completamente a escala temporal dos movimentos iônicos e moleculares.

ABSTRACT

Nuclear Magnetic Resonance (RMN) techniques were used to study a series of ionic conductor materials, which present applications in the area of the solid-state electrochemical devices. The first part of this work is dedicated to the study of intercalation compounds based on the molybdenum disulfide matrix (MoS_2), where the intercalated species (lithium ion and amine molecule) are inserted in the low-dimensionality space generated by the matrix. The second part involves the study of a composite polymer electrolyte, employing fillers like Carbon Black and titanium dioxide (TiO_2) nano particles in the electrolyte formed by the poly(ethylene oxide) and a lithium salt ($LiClO_4$). In general, these systems present a considerable structural complexity, meaning that the molecular movements and ionic diffusion are produced in a semi-crystalline environment (case of the composites) or in an environment of reduced dimensionality (case of intercalates).

The ^{7}Li and ^{1}H NMR spectroscopy is a convenient technique for the study of these materials. Relaxation time and line shape measurements may provide a tool to investigate the effects provoked by the low-dimensionality of the movements in laminate structures (case of intercalate), to identify the interactions and relaxation mechanisms of the ionic and molecular motions, to supply structural parameters (inter-atomic distances) that would help the proposal of possible structural models, and finally, to characterize the time scale of the ionic and molecular movements completely.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho de Doutorado é realizar pesquisas em uma série de condutores iônicos que apresentam interessantes propriedades físicas, como por exemplo a baixa dimensionalidade estrutural imposta pelas matrizes de intercalação aos movimentos iônicos (caso dos intercalados) e a região espacial de influência exercida por partículas nanométricas sobre polímeros e íons de sal de lítio (caso dos compósitos). A técnica fundamental utilizada nestas pesquisas é a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), porém também foram utilizadas técnicas de Difração de Raios-X, Absorção Atômica, Impedâncias Complexas (condutividade AC), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e medidas de área superficial (BET), com objetivos práticos de caracterização dos sistemas. Este trabalho envolve dois estudos com objetivos específicos: o primeiro é dedicado aos compostos de intercalação baseados na matriz de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) onde íons de lítio e/ou moléculas de aminas (dietilamina, dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina) são inseridos num espaço de dimensionalidade reduzida gerado pela matriz de molibdênio; sendo que o segundo envolve os condutores iônicos poliméricos do tipo compósitos nos quais foram utilizadas nanopartículas de carbono (*Carbon Black*) e titânio (TiO_2) no eletrólito formado pelo poli(óxido de etileno) (POE) e o perclorato de lítio ($LiClO_4$).

O interesse despertado por estes novos materiais é, em grande parte, devido ao amplo potencial de utilização nos chamados dispositivos práticos. Assim, os compostos de intercalação e os eletrólitos poliméricos compósitos têm sido propostos para aplicações em baterias de estado sólido, dispositivos eletrocrômicos, sensores eletroquímicos, supercapacitores. Todos estes sistemas apresentam, em geral, uma considerável complexidade estrutural, o que significa que os movimentos moleculares e

de difusão iônica se produzem num meio semicristalino (caso dos eletrólitos poliméricos compósitos) ou num meio de dimensionalidade reduzida (caso dos compostos de intercalação). A espectroscopia de RMN dos nucleos de ^{7}Li e ^{1}H é uma técnica conveniente para o estudo destes materiais, pois é possível avaliar, através dos resultados obtidos das medidas dos tempos de relaxação e formas de linha, os efeitos provocados pela baixa dimensionalidade dos movimentos em estruturas laminares (caso dos intercalados), bem como identificar e aferir as interações e os mecanismos de relaxação resultantes dos diferentes graus de liberdade dos movimentos (iônicos e moleculares), fornecer parâmetros estruturais (distâncias interatômicas) que auxiliam na proposta de possíveis modelos estruturais e caracterizar completamente a escala temporal dos movimentos iônicos e moleculares, através do parâmetros dinâmicos (energias de ativação, tempos de correlação) obtidos das medidas de ressonância.

Em linhas gerais, o plano é dividido da seguinte forma:

CAPÍTULO I – Neste capítulo serão apresentados os compostos de intercalação de lítio em matrizes de dissulfeto de molibdênio, que utilizam uma variedade de moléculas de amina (dietilamina, dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina). Deverão ser descritos os mecanismos de condução iônica e molecular e como tais mecanismos são influenciados devido a baixa dimensionalidade imposta pela matriz de MoS_2. Também serão relacionadas algumas das aplicações destes compostos nos dispositivos eletroquímicos de estado sólido, tais como as baterias recarregáveis. Em seguida, serão relacionados os estudos bibliográficos pertinentes aos estudos de RMN nesta classe de material. Para finalizar este tópico, serão mostradas as principais contribuições que a técnica de RMN pode fornecer para o estudo destes materiais.

CAPÍTULO II – Neste capítulo serão descritos os métodos experimentais utilizados para preparação e caracterização dos compostos de intercalação, os quais tive a oportunidade de aprender durante minha estada no Laboratório do Prof. Gonzalez, em Santiago do Chile. Dentre as técnicas de caracterização utilizadas nestes materiais, destacam-se: difração de raios-X, espectroscopia de absorção atômica, relaxação galvanoestática e espectroscopia de impedância complexa.

CAPÍTULO III – Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão dos estudos realizados através das medidas de RMN nos núcleos de ^{7}Li, ^{1}H e ^{13}C referentes as relaxações spin-rede nos referenciais rotante ($T_{1\rho}$) e fixo do laboratório (T_1), evolução das larguras de linha com a temperatura (fenômeno de "*Motional Narrowing*") e aos espectros de rede rígida (^{7}Li e ^{1}H) e de alta resolução (^{13}C) nos compostos de intercalação. Deverão ser discutidos os resultados das medidas de desacoplamento de prótons do ^{7}Li, e como tais resultados levaram a proposta de um modelo estrutural para as espécies intercaladas. Com base nos parâmetros dinâmicos obtidos dos estudos de RMN do ^{7}Li, será discutido o mecanismo de "exchange" executado pelo núcleos de lítio. Também deverá ser discutida a simulação dos espectros de ^{1}H de rede rígida com base na estrutura da molécula de dietilamina, e como os resultados deste ajuste são utilizados para o tratamento dos dados de relaxação spin-rede. Este capítulo terá duas grandes divisões, nas quais estarão relacionados os estudos de RMN dos intercalados com dietilamina (1º parte) e dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina (2º parte). Ao final deste capítulo serão descristas todas as conclusões dele obtidas.

CAPÍTULO IV – Neste capítulo serão apresentados os eletrólitos poliméricos compósitos, baseados em nanopartículas de carbono (*Carbon Black*) e de dióxido de

titânio (TiO_2). Deverão ser abordados assuntos vinculados à formação destes compósitos, origens da condução, influência exercida pelas duas variedades de partículas nas dinâmicas iônica e macromolecular, exemplos de aplicações tecnológicas, resultado da pesquisa bibliográfica pertinente a esta classe de condutores iônicos e a importância da técnica de RMN para o estudo das dinâmicas iônica e macromolecular. Também será mencionada a importância das técnicas complementares de DSC e Condutividade AC que, juntamente com a de RMN, permitem obter uma melhor compreensão de como os processos dinâmicos, e conseqüêntemente a condutividade, são afetados pela adição das partículas. Neste sentido, serão adotadas táticas de preparação de compósitos baseadas na variação de algumas das propriedades físicas das partículas.

CAPÍTULO V – Neste capítulo serão relacionados os materiais utilizados no preparo dos compósitos: o tipo de polímero, o sal e a variedade das patículas. Também serão descritos, para o caso dos compósitos de titânio, os métodos experimentais utilizados na síntese de suas partículas (TiO_2), resultados obtidos através da caracterização por raios-X e BET dessa classe de partículas. Para finalizar este tópico, será resumido todo o processo de preparação dos compósitos poliméricos realizado em nosso laboratório.

CAPÍTULO VI – Neste capítulo serão apresentados todos os resultados e discussões dos estudos realizados através das medidas de RMN nos núcleos de ^7Li e ^1H referentes as relaxações spin-rede no referenciais fixo do laboratório (T_1), evolução das larguras de linha com a temperatura (fenômeno de "*Motional Narrowing*") e aos espectros de rede rígida (^7Li e ^1H) nos compósitos poliméricos. Também deverão ser apresentados e discutidos os resultados dos estudos pelas técnicas de condutividade AC e DSC, bem como a relação entre estes resultados com os obtidos por RMN. Com base na técnica

de RMN, será possível identificar os mecanismos de relaxação presentes nestes sistemas. Também será discutida em detalhes a influência exercida por nanopartículas de diferentes tamanhos e áreas sobre os resultados de desacoplamento de prótons nas medidas de ^{7}Li, no comportamento com a temperatura das curvas de relaxação spin-rede e larguras de linhas de ambos os núcleos pesquisados, nos processos dinâmicos (iônico e molecular) presentes nestes materiais compósitos e, no caso dos compósitos com partículas de dióxido de titânio (TiO_2), na dependência térmica dos valores de condutividade e nas temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m), bem como no calor de fusão (ΔH). Este capítulo deverá apresentar duas grandes divisões relacionadas respectivamente aos compósitos com nanopartículas de carbono (1º parte) e de dióxido de titânio (2º parte). Ao final deste capítulo serão descristas todas as conclusões dele obtidas.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS – Nesta seção encerra-se o trabalho de Doutorado com a apresentação das principais conclusões obtidas pelos estudos realizados nos compostos de intercalação e nos compósitos poliméricos e perspectivas de trabalhos futuros.

APÊNDICE – Nesta seção será descrito todo o processo de desenvolvimento e implementação da técnica de medida de relaxação spin-rede no referencial rotante ($T_{1\rho}$), que foi proposto como atividade experimental deste trabalho. Também será mostrado o fluxograma do programa de ajuste dos dupletos e tripletos de Pake utilizado no tratamento dos dados de ^{1}H dos compostos de intercalação. Esta seção deverá conter ainda uma parte teórica relativa a origem dos espectros quadrupolares de ^{7}Li e algumas características gerais da relaxação spin-rede via interação quadrupolar.

ANEXO – Nesta seção serão relacionados todos os artigos publicados durante o período do curso de Doutorado.

Capítulo I - INTRODUÇÃO AOS COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

Compostos de intercalação baseados na inserção de íons metálicos e espécies orgânicas (*hóspedes*) no interior de matrizes laminares têm sido amplamente estudados devido ao grande potencial de aplicação destes materiais em baterias de estado sólido [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Um dos elementos fundamentais que compõem estas baterias de alta densidade de carga é o portador, uma vez que este faz parte tanto do eletrólito quanto do eletrodo. Os materiais mais comuns utilizados como eletrodos são: o lítio metálico, as ligas de Li-Al, compostos carbonáceos, materiais sulfurosos e óxidos de elementos de transição. A Figura 1 ilustra de maneira esquemática uma bateria recarregável de lítio que utiliza em sua fabricação compostos de intercalação Li_xMoS_2 como cátodo, e lítio metálico como ânodo. O sistema resultante é coloquialmente conhecido como "Rocking Chair Battery" [9], e baseia-se na intercalação e desintercalação de íons de lítio no cátodo e ânodo respectivamente.

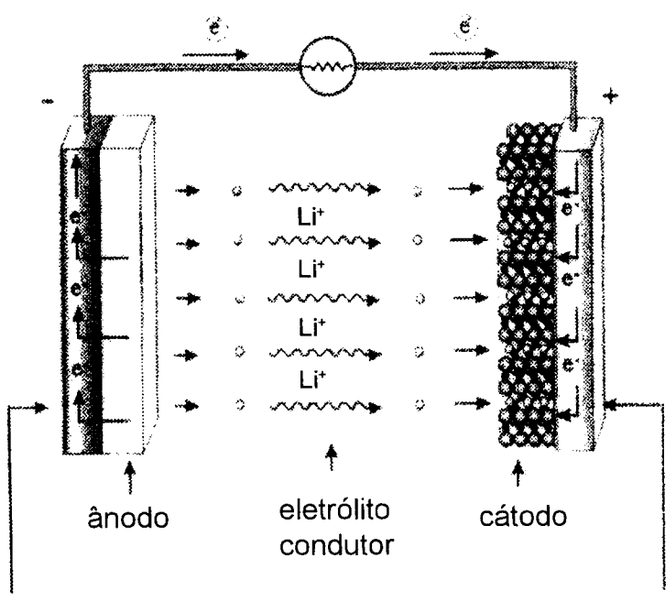


Figura 1 – Diagrama de uma bateria do tipo "Rocking Chair".

Nas baterias recarregáveis de lítio, aparecem uma série de problemas relacionados principalmente com a alta reatividade deste elemento (lítio metálico), especialmente na forma pela qual ele é depositado no processo de recarga da célula. O alto potencial deste eletrodo (ânodo) produz reações com os componentes do eletrólito originando mudanças na interface entre os dois materiais (eletrólito/eletrodo), levando a formação de depósito (crescimento dendrítico) de maneira a produzir deformações nos eletrodos que por sua vez causam curto circuito nas células. Estas reações são normalmente violentas, chegando inclusive a serem explosivas. Uma das soluções proposta para resolver este problema é a utilização de compostos de intercalação no qual o lítio se encontra intercalado em uma matriz relativamente interte. O processo de intercalação implica numa diminuição do potencial do eletrodo de lítio, cuja magnitude depende do grau de interação do lítio com a matriz (esta última propriedade pode ser relacionada aos diferentes tamanhos de espaços de intercalação). O problema da utilização do intercalado Li_xMoS_2, ao que parece para os químicos, está relacionado com as pequenas distâncias interlaminares e aos baixos valores de condutividade elétrica. Uma outra solução proposta, é a de intercalar um polímero como o POE na matriz de MoS_2. Com isto, há uma considerável expansão no espaço inter-laminar, bem como aumentos nos valores de condutividade (~ 10^{-3} até 10^{-4} S/cm). Porém, o processo de intercalação do POE leva um tempo considerável (~ 1 mês), o que dificulta o processo de fabricação final dos eletrodos, além disto, existe o problema relacionado ao alto peso molecular que não é desejável para uma boa bateria de lítio. Uma nova solução, ao que parece bem mais adequada, é a de utilizar espécies doadoras de pares de elétrons como as moléculas com grupos aminas, que também são excelentes coordenantes para o íon de lítio. Neste caso específico, observa-se uma melhora apreciável dos valores de condutividade (~ 0.25 S/cm) a qual está diretamente relacionada aos diferentes espaços

de intercalação induzidos por diferentes moléculas de aminas, não ocorre formação de óxido de lítio, há uma diminuição no peso molecular, além de ser mais fácil, rápido e barato o processo de intercalação das moléculas com grupos aminas.

A característica principal de um composto de intercalação é a presença dos espaços interlaminares, conhecidos como "gaps de van der Waals" entre camadas adjacentes de MX_2 (M = Mo, Ti, V e X = S, O), por onde se intercalam os hóspedes (portadores de carga e grupos moleculares). O transporte iônico nesses sistemas pode ser relacionado à apreciável mobilidade de íons de lítio no espaço bi-dimensional interlaminar. Também se faz presente neste tipo de material a condução eletrônica que está diretamente ligada aos elétrons da camada *d* de M (M = metais de transição dicalcogêneos), sendo por este motivo também designado como *condutores mistos* (condução iônica e eletrônica).

A matriz de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) apresenta propriedades de um semicondutor diamagnético, cuja estrutura consiste de monocamadas de S-Mo-S [10]. Sabe-se ainda que a coordenação local dos centros de Mo na matriz pode ser alterada, passando de uma estrutura trigonal prismática (2H-MoS_2) para uma octaédrica distorcida (1T-MoS_2), para concentrações altas de lítio ($x > 0.2$). Esta alteração pode ser induzida via intercalação de lítio [11]. A mudança estrutural sofrida por esta matriz sob intercalação de íons de lítio provoca alterações na condutividade iônica (aumentando ou diminuindo), bem como a presença de processos de estreitamento das linhas de ressonância ("*Motional Narrowing*") e máximos nas taxas de relaxação spin-rede do ^7Li, indicando a presença de uma dinâmica associada a este núcleo, compátivel a escala de tempos detectada nas medidas de RMN (10^{-8} - 10^{-10} s).

Muitos destes materiais laminares têm sido utilizados como matriz de intercalação, não somente para íons metálicos, mas também para grupos moleculares

(orgânicos ou inorgânicos) e polímeros. Como foi dito anteriormente, o objetivo de se utilizar um segundo tipo de hóspede em conjunto com o primeiro, é provocar modificações no espaço laminar da matriz. Tais modificações acabam por afetar a atividade dos íons intercalados, alterando processos de transferência de carga e conseqüentemente a condutividade elétrica total (eletrônica/iônica) do sistema.

Dentre os trabalhos da literatura sobre compostos de intercalação que envolvem estudos por RMN (medidas de relaxação nuclear e/ou medidas de largura de linha, ambos em função da temperatura), podem-se destacar os seguintes:

1 - $Li_{0.6}TiO_2$, Brohan et al. (1983) [12]; $Li_{0.4}MoO_3$, Hardwick et al. (1984) [13]; $Li_xTi_{1+y}S_2$, Matsumoto et al. (1987) [14]; $Li_xV_2O_5$, Asai et al. (1989) [15]; $Li_xV_2O_5$, Cocciantelli et al. (1992) [16]; LiV_3O_8, Wang et al. (1993) [17] e $Li_1Mo_6X_8$ (X = S, Se), Prigge et al. (1993) [18]. Notou-se que em todos estes primeiros trabalhos sobre sistemas de intercalação de lítio, basicamente os autores realizavam medidas de RMN do ^7Li referentes a tempos de relaxação (T_1 e T_2) e formas de linha (ΔH) em função da temperatura, com objetivo de se obter parâmetros da dinâmica iônica utilizados para estimar valores de coeficientes de difusão catiônica $D(^7Li)$ a temperatura ambiente. Os resultados mostraram que $D(^7Li)$ podia variar desde 10^{-9} cm^2/s até 10^{-14} cm^2/s, dependendo do sistema estudado.

2 - $[Li_{0.1}POE_{0.67}]MoS_2$, Hitzky et al (1993) [5] observaram através de medidas de condutividade AC (Método das Impedâncias Complexas) que o intercalado de lítio com POE apresentou uma condutividade total à 60°C maior (1.7×10^{-3} S/cm) que a condutividade do semicondutor MoS_2 (9.1×10^{-6} S/cm) na mesma temperatura. Estes autores propuseram ainda um modelo esquemático, obtido da análise dos dados de difração de raios-X, mostrando que a conformação helicoidal das cadeias poliméricas do POE é preservada no espaço de intercalação.

3 - $Li_{0.7}TiS_2$, Kuchler et al. (1994) [19] discutiram a influência da dimensionalidade na relaxação, encontrando uma dependência logarítmica para a taxa de relaxação spin rede no referencial rotante: $(1/T_{1\rho})$ na região $\omega_1\tau_c << 1$ (região de altas temperaturas acima do máximo de $1/T_{1\rho}$), indicando a presença de processos dinâmicos de duas dimensões.

4 - $(POE)_xA_{0.25}MoS_3$ (A = Na, Li), Nazar et al. (1995) [20] verificaram através de medidas de difração de raios-X, RMN do $^{13}C/^{23}Na$ a 125.8 MHz e 132.3 MHz respectivamente, e dados de espectroscopia de infravermelho, que o transporte iônico por lítio é substancialmente melhorado quando é incorporada uma dupla camada de POE (x = 0.9) dentro do espaço interlaminar do $A_{0.25}MoO_3$, ao invés de uma única camada (x = 0.4). Também observaram que a distância de intercalação para uma dupla camada de POE era de 15 Å, enquanto que para uma única camada a distância era de 12.9 Å.

5 - $(POE)_xV_2O_5$, Liu et al (1996) [21], baseados em dados de difração de raios - X, encontraram que: i) a distância de intercalação variava de 13.2 Å com x = 0.5, para 16.8 Å com x = 1.0, 17.6 Å com $1 < x < 3$, e 18.3 Å com $x \geq 3$; ii) cálculos da densidade eletrônica unidimensional mostraram que os compostos contêm uma única camada de POE quando $x < 1$ e uma dupla camada quando $x \geq 1$; iii) as cadeias do POE são arranjadas lado-a-lado no interior dos espaços de intercalação, em uma conformação completamente esticada.

6 - Golub et al. (1996) [7] observaram a formação de duas fases distintas em seus compostos, quando intercalavam a macromolécula $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ (phenHCl ou 1,10 - phenanthroline) com $LiMoS_2$ em diferentes proporções. Estes pesquisadores observaram, através de medidas de difração de raios-X, que a fase II (denominada dessa forma), onde a razão mol(phenHCl)/mol(MoS_2) se manteve entre 0.1 e 0.05, sofria uma expansão intra-camada com respeito ao MoS_2 (Δc), da ordem de 3.55 Å. Eles concluíram a partir de considerações geométricas que a espécie aromática planar intercalava-se de forma paralela às camadas de MoS_2. Para a fase I (também denominada dessa forma), em

que a razão mol(phenHCl)/mol(MoS_2) se manteve entre 0.4 e 20, os autores observaram que a expansão intracamada sofrida ficou na faixa de 8.8 Å até 9.4 Å, conforme a proporção escolhida. Comparando estes resultados com o tamanho da molécula phenanthroline, eles concluíram que a espécie aromática planar intercalava-se de uma forma orientada, sob um certo ângulo α, em relação as camadas de MoS_2.

7 - Ogata et al. (1997) [22] observaram, através das medidas de RMN do ^1H a 62 MHz referentes a T_1 no composto $TiS_{1.761}(en)_{0.296}$ (en = NH_2 - $(CH_2)_2$ - NH_2), que a recuperação da magnetização de equilíbrio M_o ocorria de uma forma não exponencial. Os autores também identificaram dois mecanismos de relaxação diferentes, evidenciados através de um máximo largo para T_1^{-1} acima de 10 K, e um aumento excessivo de T_1^{-1} acima de 100 K. Para o primeiro máximo de T_1^{-1} à baixa temperatura, os autores concluíram que o mecanismo mais provável responsável pela relaxação observada seria devido à difusão de magnetização através dos spins nucleares que se encontram fixos (spins de Curie), e da transferência dessa magnetização aos spins eletrônicos, que, por sua vez, relaxam rapidamente para a rede. Em relação ao máximo de T_1^{-1} que os autores observaram em altas temperaturas (acima de 200 K), foi argumentado que essa relaxação é provocada pelo movimento molecular da macromolécula intercalada, resultante da atividade térmica.

8 - Li_xSnS_2 (x = 0.17, 0.49, 0.65, 1.21, 1.66), Pietrass et al. (1997) [23] realizaram medidas de forma de linha dos núcleos de ^6Li (44.167 MHz) e ^7Li (116.64 MHz) sob condições estáticas e sob rotação ("*Magical Angle Spinning* – MAS"). Eles observaram que os espectros de ^7Li estáticos eram compostos pela superposição de uma componente larga e estreita, as quais foram atribuídas aos núcleos de lítio em sítios de simetria octahédrica (componente estreita) e tetrahédrica (componente larga), sendo que, nesta última, o espaço disponível para a mobilidade iônica é menor que o das vacâncias octahédricas.

Além disto, os autores puderam verificar que a razão entre as áreas da componente estreita pela larga mostrou uma tendência de diminuição à medida em que se aumenta a concentração de íons de lítio, indicando que sítios de simetria tetrahédrica são preferencialmente ocupados pelos núcleos excedentes. O padrão quadrupolar dos espectros de ^7Li somente foi identificado pelos autores através dos espectros de alta resolução sob MAS (ν_{rot} = 3.5 kHz e 12 kHz), cuja componente estreita mostrou uma constante de acoplamento quadrupolar (C_Q) associada de 20 kHz, e a componente larga C_Q = 60 kHz. Desde que a razão entre as constantes de acoplamento quadrupolar de dois isótopos pertencentes a um mesmo núcleo num mesmo material depende somente do spin nuclear e do momento de quadrupolo, os autores verificaram que o cálculo estimado para a constante de acoplamento relativa ao ^6Li era quatro vêzes menor que o valor da largura de linha obtido experimentalmente para este isótopo e, portanto, eles concluíram que o mecanismo de relaxação quadrupolar não é dominante nestes sistemas. Os autores comprovaram notavelmente este fato através de suas medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) dos dois isótopos de lítio, onde a razão teórica $T_1(^7Li)/T_1(^6Li) \propto Q^2(^7Li)/Q^2(^6Li) \approx 3 \times 10^{-4}$ não correspondia à razão obtida entre os tempos de relaxação medidos experimentalmente.

9 - $Li_9B_{19}S_{33}$ (estrutura composta unicamente por canais) e $Li_{3.46}Sr_{2.27}B_{10}S_{19}$ (estrutura de camadas composta por cavidades e canais) Bertermann et al. (1999) [24] realizaram medidas de ^7Li referentes a T_1 e T_2 a 16 MHz e 117 MHz num regime de temperaturas variáveis. Os valores de energia de ativação encontrados pelos autores através das medidas de ressonância ficaram entre 22 kJ/mol e 47 kJ/mol, respectivamente para os dois materiais (1 eV = 96.5 kJ/mol), sendo estes valores associados ao processo de difusão anisotrópica dos íons de lítio através dos canais.

10 - $Li_x(H_2O)MoS_2$ Alexiev (1999) et al. [4] observaram que o espectro de ^7Li, medido em 155 MHz à temperatura ambiente, era formado pela superposição simultânea de satélites quadrupolares em primeira ordem bem definidos e uma linha central dipolar, composta por uma componente estreita (≈ 17.5 kHz) e por uma base alargada. Eles atribuíram tal comportamento ao fato da existência de cátions de Li^+ hidratados (cátions cuja dinâmica está correlacionada com a apresentada pelas moléculas de água) ocupando dois sítios distintos nos "gaps de van der Waals", que são conectados através de processos dinâmicos.

11 - n-$LiNbO_3$ e p-$LiNbO_3$, Heitjans et al. (2001) [25] realizaram pesquisas em amostras nanocristalinas (n-) $LiNbO_3$ com tamanho médio de grão variando entre 16 nm a 105 nm, preparadas a partir de um material policristalino (p-) $LiNbO_3$ com tamanho médio de grão da ordem de 1 μm, que também foi utilizado como referência. Os autores utilizaram a técnica de RMN com o objetivo de caracterizar as propriedades dinâmica e estrutural destes sólidos. Para isso, ele mediram os tempos de relaxação spin-rede e as formas de linha do ^7Li, num regime de temperaturas variáveis. Eles observaram um aumento da mobilidade iônica do n-$LiNbO_3$ quando comparado ao material de referência, caracterizado através dos parâmetros dinâmicos obtidos das medidas de RMN. Este aumento foi atribuído aos íons de lítio altamente móveis, que residem na região interfacial, ou seja, nas fronteiras dos grãos. O fato de haver dois processos dinâmicos distintos no sistema nanocristalino, pôde ser verificado através de informações complementares extraídas dos dados de RMN do ^7Li, relativos aos espectros de ressonância e aos processos de estreitamento da linha central com a temperatura.

12 - n-Li_xTiS_2, a-Li_xTiS_2 e h-Li_xTiS_2 ($x \approx 2/3$), Heitjans et al. (2001) [26] realizaram pesquisas numa série de condutores iônicos rápidos, preparados no estado nanocristalino

(n-Li_xTiS_2) e amorfo (a-Li_xTiS_2), a partir do material de referência no estado policristalino h-Li_xTiS_2, em uma modificação hexagonal. Os autores investigaram as dependências com a temperatura (140 K – 600 K) e freqüência (20 MHz – 110 MHz) dos valores medidos para os tempos de relaxação spin-rede (T_1) do ^{7}Li. Observaram que as energias de ativação para o processo de "saltos" iônicos, extraídas das curvas de relaxação, são iguais a 190 meV, 160 meV e 70 meV para h-Li_xTiS_2, n-Li_xTiS_2 e a-Li_xTiS_2 respectivamente. A dependência de T_1^{-1} com a freqüência de ressonância seguiu uma lei de potência ($T_1^{-1} \propto \nu_o^{-\beta}$) com expoente $\beta \approx 0.6$ para ambos os sistemas desordenados (n- e a-Li_xTiS_2) e $\beta \approx 1$ para o sistema h-Li_xTiS_2. Ao contrário dos sistemas policristalino e amorfo, os autores observaram que a componente central dos espectros de ressonância do ^{7}Li do sistema n-Li_xTiS_2, era composta pela superposição de uma componente larga e estreita durante o processo de estreitamento das linhas com a temperatura. Os autores atribuíram a componente estreita os rápidos movimentos dos íons de lítio na região interfacial, e a componente larga aos íons de lítio menos móveis do "bulk" (análogo ao do sistema policristalino).

13 - Li_xMoS_2 (x = 0.2 – 0.96), Becker et al. [27] realizaram medidas de RMN do ^{7}Li referentes a dependência térmica dos tempos de relaxação e larguras de linha. Os autores observaram que os espectros de RMN medidos indicavam que a coordenação local dos centros de Mo na matriz pode ser alterada passando de uma estrutura trigonal prismática (2H-MoS_2) para uma octaédrica distorcida (1T-MoS_2), via intercalação de lítio. Observaram ainda que a mudança estrutural sofrida pela matriz sob intercalação de íons, provocava modificações nos valores de temperatura relacionados ao início do processo de estreitamento das linhas de ressonância e na posição dos máximos da taxa de relaxação spin-rede do ^{7}Li, indicando a presença de dinâmicas distintas associadas a este núcleo, em função da concentração de íons de lítio.

O objetivo principal desta parte do trabalho é, em linhas gerais, fazer um estudo por RMN em sistemas cuja baixa dimensionalidade pode induzir conformações específicas ou mesmo regular as propriedades físicas e químicas dos hóspedes inseridos em nanoestruturas. Neste estudo, será possível determinar, através dos dados de relaxação spin-rede (T_1) e largura de linha (ΔH), as interações dominantes responsáveis pelos processos de relaxação observados. Estas interações, como será visto mais adiante, podem ser do tipo dipolo-dipolo para núcleos de spin 1/2 (caso do ^1H), ou uma contribuição conjunta das interações dipolares e as do tipo quadrupolares, para o caso de núcleos de spin maior que 1/2 (^7Li, I = 3/2). Também será possível determinar, neste estudo, os mecanismos que levam aos processos de relaxação observados em ambos os núcleos (^7Li e ^1H), os quais estão associados às mobilidades iônica e molecular. Desta forma, pode-se estimar os parâmetros dinâmicos referentes à energia de ativação (E_a) e o pré-fator do tempo de correlação (τ_o) dos núcleos. Além das informações dinâmicas, será possível obter, através das medidas de forma de linha do ^7Li, com e sem desacoplamento de prótons, parâmetros estruturais do sistema, que permitirão posteriormente propor um modelo para as espécies inseridas na matriz de MoS_2 baseado na possibilidade de formação de "clusters" de lítio estabilizados por ligantes de amina. Neste sentido, foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos de ^7Li (155.4 MHz) e ^1H (36 MHz) em regime de temperaturas variáveis nos compostos de intercalação de lítio e moléculas contendo grupos aminas (dietilamina, dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina) no dissulfeto de molibdênio, $Li_{0.1\text{-}0.7}MoS_2[X]_{0.1\text{-}0.2}$ com X = ($C_4H_{10}NH$, $C_8H_{18}NH$, $C_{10}H_{22}NH$, $C_{12}H_{22}N_2H$, respectivamente), referentes à largura de linha (ΔH) com/sem desacoplamento de próton para o caso do ^7Li, e tempos de relaxação spin-rede nos referenciais fixo do laboratório e rotante (T_1 e $T_{1\rho}$).

As medidas de forma de linha de ^{7}Li com desacoplamento de prótons foram feitas para todos os compostos de intercalação a fim de se estudar o processo de formação das estruturas de "clusters", conforme os diferentes grupos moleculares intercalados no sistema. Para os compostos de intercalação com as moléculas de dietilamina, dibutilamina e dipentilamina foram realizadas medidas de formas de linha do ^{7}Li e ^{1}H na rede rígida e com variação de temperatura (x = 0.1 e 0.7), tempos de relaxação spin-rede do ^{7}Li (x = 0.1, dietilamina e dibutilamina) e do ^{1}H (x = 0.1 e 0.7, dietilamina e dibutilamina), e tempos de relaxação spin-rede do ^{1}H no referencial rotante (x = 0.1, dibutilamina).

Capítulo II - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Durante minha estada no laboratório do Prof. Gonzalez, em Santiago (Chile), tive a oportunidade de acompanhar todo o processo de preparação dos compostos de intercalação $Li_xMoS_2(C_4H_{10}NH)$. Foram preparados dois compostos de intercalação: **i)** "alto" lítio ($x \approx 0.7$) e **ii)** "baixo" lítio ($x \approx 0.1$). Abaixo segue uma descrição simplificada de todo o processo de preparação das amostras.

1. Síntese da matriz litiada

Adiciona-se 1 g de MoS_2 (Aldrich, Massa Molecular 6.25×10^{-3} g/mol) num balão volumétrico (50 ml) com agitador mecânico e selado com tampa de látex em ambiente de argônio. Em seguida, agrega-se com uma seringa n-butilitio (BuLi) nas quantidades: i) 1.25×10^{-2} moles ($\approx$ 10 ml) para "alto" lítio e 1.87×10^{-3} moles ($\approx$ 1.6 ml) para "baixo" lítio. A equação de reação é dada por:

$$MoS_2 + \text{n-BuLi} \rightarrow Li_xMoS_2$$

A solução obtida é mantida sob agitação durante 48 horas com temperaturas variando entre 50°C e 55°C. Este tratamento térmico é feito com o balão "mergulhado" numa cuba contendo óleo de bomba de vácuo a $\approx$ 50°C.

Decorridos dois dias o sólido é separado através de centrifugação, adicionando-se n-hexano (solvente inerte) repetidas vezes. Esta seria a etapa de "lavagem" do sólido.

Por fim, seca-se o material resultante e acondiciona-se-o em tubos selados em atmosfera de argônio.

2. Síntese da matriz exfoliada

O processo de "exfoliação" das matrizes Li_xMoS_2 tem por objetivo, aumentar os espaços laminares entre camadas de forma a permitir a intercalação dos hóspedes (grupos moleculares como a dietilamina, por exemplo). São dois os processos de exfoliação:

a) *Exfoliação em suspensão aquosa – matriz com "baixo" lítio* - Em um balão de 2000 ml contendo 1000 ml de água destilada tratada previamente por borbulhamento de gás argônio e agitada durante 2 horas, adiciona-se 1 g de Li_xMoS_2. Produz-se então uma reação violenta com desprendimento de H_2, segundo a reação:

$$Li_xMoS_2 + xH_2O \rightarrow MoS_2 + (x/2)H_2 + xLiOH$$

Como resultado, espécies hidratadas são incorporadas nos espaços de intercalação produzidos pela matriz litiada, levando a formação do polianion $[(MoS_2)^{-x}]$. Uma suspensão coloidal é obtida contendo cerca de 10% em mol de lítio e água, o que resulta numa separação entre as monocamadas de MoS_2 de 11.5 Å aproximadamente. Ao terminar o desprendimento de H_2, coloca-se a solução obtida em um balão fechado e submete-se a ultra-som durante 30 min. Após este processo, separa-se o sólido resultante por centrifugação e seca-se usando vácuo. Deste ponto em diante, a intercalação de grupos moleculares (moléculas de dietilamina) torna-se possível na matriz.

b) *Exfoliação exposta ao ar – matriz com "alto" lítio* - Em uma placa de Petri se estende 1 g de Li_xMoS_2 deixando-o reagir livremente com a umidade ambiente por 72 horas. O produto obtido é mantido em ambiente de argônio.

3. Intercalação de dietilamina

Para as reações de intercalação de aminas, foram utilizadas tanto a matriz exfoliada em água como em ar.

Matriz com "baixo" lítio - A adição da dietilamina na matriz de Li_xMoS_2 ($x \approx 0.1$) se faz na proporção de 10 aminas para 1 matriz (10:1). Isto equivale a 1.25×10^{-2} moles de amina, ou se for levado em consideração o peso molecular (PM) = 73.14 g/mol e a densidade (d) = 56 g/ml da dietilamina – (CH_3CH_2NH), foi adicionado 6.5 ml de amina para 1.0 g de Li_xMoS_2. A solução obtida é mantida sob vigorosa agitação por 48 horas a temperatura ambiente. Em seguida é feito o processo de lavagem com n-hexano (descrito anteriormente) e posterior centrifugação (para separar o sólido) e secagem a vácuo. O produto obtido é armazenado em ambiente de argônio.

Matriz com "alto" lítio - O processo de intercalação das aminas neste composto é o mesmo que o descrito no item a), no entanto, utiliza-se a matriz com $x \approx 0.7$. Além disto, foi usado 0.5 g de Li_xMoS_2 e 3.2 ml de dietilamina para preparar esta amostra.

As quantidades (x) de lítio intercalada na matriz de MoS_2 foram determinadas através da técnica de espectroscopia de absorção atômica utilizando o espectrômetro UNICAM 929. Medidas específicas de condutividade foram realizadas com objetivo de

obter as contribuições iônica e elétrica na condução, utilizando as técnicas de relaxação galvanoestática (condução iônica) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (condução elétrica). Como resultado, a condutividade eletrônica e iônica medidas a 25°C são iguais a 0.25 S/cm e 8 x 10^{-7} S/cm respectivamente.

Foram feitas análises estruturais por difração de Raios-X (Siemens D-5000, radiação de Cu-Kα) a fim de se verificar o ordenamento laminar e as distâncias entre as camadas intercalantes com/sem intercalação de lítio (Figura 2). Os resultados mostraram reflexões típicas de planos [001], indicando um relativo ordenamento laminar na matriz de MoS_2 antes e depois de sofrer o processo de intercalação de lítio e dietilamina. As distâncias entre os planos foram estimadas em 6.14 Å (sem intercalação) e 9.8 Å (com intercalação), sendo que este aumento observado na distância interlaminar, Δc = 3.66 Å, está de acordo com o reportado por Gonzalez et al. (1999) [28]. Também não foram observados, no intercalado Li_xMoS_2 [$(C_4H_{10})NH$], picos de difração ocorrendo em outras posições, indicando que toda a matriz de MoS_2 se expandiu de forma a comportar as espécies intercaladas.

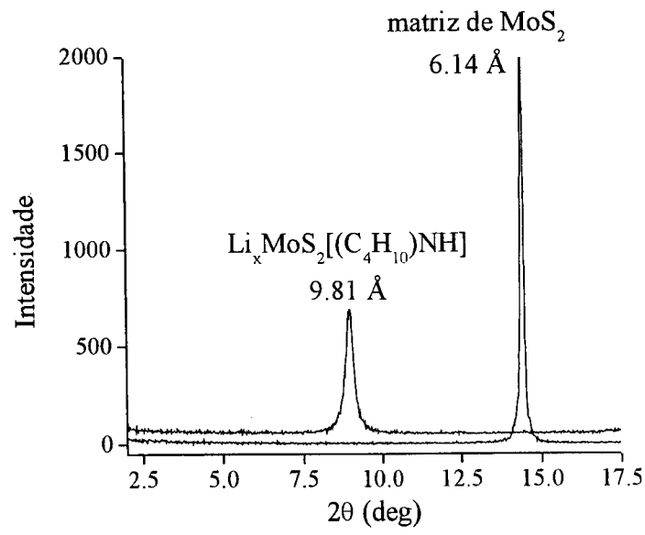


Figura 2 – Difractogramas de Raios-X relativos a matriz de MoS_2 e ao intercalado de lítio e dietilamina.

A existência de centros paramagnéticos (ou impurezas) nos compostos de intercalação com dietilamina foi verificada através de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), realizadas a temperatura ambiente num espectrômetro Bruker E-580. Os resultados obtidos para os compostos com x = 0.1 e 0.7 mostraram que a intensidade das linhas de absorção de RPE depende fortemente da concentração de lítio nas amostras, ou seja, a intensidade das linhas aumenta com o aumento da concentração (Figura 3) [1]. Para ambas as amostras, foi observado que as linhas de RPE eram compostas pela superposição de duas outras linhas com um mesmo fator *g* ($g \approx 2$) e larguras de linha da ordem de 10 G e 100 G (x = 0.1) e 2 G e 100 G (x = 0.7). Para amostra com x = 0.1, o sinal de RPE observado é bem pouco intenso (relação sinal/ruído baixa), indicando que para essa composição há uma baixa concentração de centros paramagnéticos. Este comportamento apresentado pelo sinal de RPE é atribuído aos elétrons desemparelhados estabilizados nos planos de dissulfeto de molibdênio [29, 30].

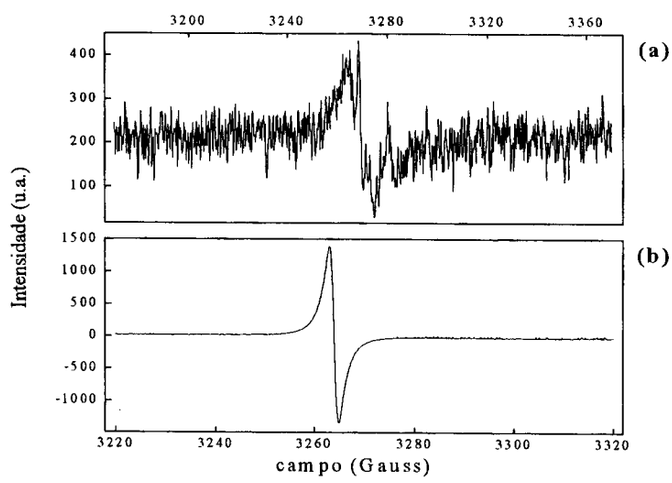


Figura 3 – Espectros de RPE para os intercalados de dietilamina com x = 0.1 (a) e x = 0.7 (b).

[1] Acredita-se que a dependência observada entre a intensidade do sinal de RPE com a concentração x de lítio seja relacionada ao processo de transferência íon-elétron (reação topoestática), onde o elétron do lítio é transferido para os níveis de energia não ocupados das camadas de MoS_2 mais próximas a este lítio (orbitais "d" do Mo). Desta maneira, a matriz irá conter cadas vez mais elétrons não compensados, o que aumenta o grau de paramagnetismo do MoS_2, e conseqüentemente a intensidade do sinal de RPE.

Capítulo III - COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

Optou-se por dividir o estudo dos compostos de intercalação em duas partes a saber:

1° parte – Relaciona os estudos de RMN realizados nos compostos de intercalação $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ (x = 0.1 e 0.7) com a molécula de *dietilamina*. A proporção entre as espécies intercaladas na matriz de MoS_2 corresponde a duas moléculas de dietilamina para cada íon de lítio. Os resultados das pesquisas desta parte do trabalho foram publicados num artigo na revista "Journal of Physical Chemistry B".

2° parte – Relaciona os estudos de RMN envolvendo os compostos de intercalação $Li_{0.1}MoS_2[X]_y$, com X = $C_8H_{19}NH$ (y = 0.19), $C_{10}H_{23}NH$ (y = 0.11), $C_{12}H_{23}N_2H$ (y = 0.21) correspondendo respectivamente às moléculas de *dibutilamina*, *dipentilamina* e *diciclohexilamina*, sendo y a razão entre mol(molécula intercalada)/mol(matriz de MoS_2). Os resultados das pesquisas nestes intercalados foram publicados num artigo na revista "Molecular Crystal and Liquid Crystal"

1. Compostos de intercalação de dietilamina Li_xMoS_2 $[(C_2H_5)_2NH]$ (x = 0.1, 0.7)

Foram realizadas medidas de ^1H referentes à dependência térmica das larguras de linha (ΔH) e tempos de relaxação spin-rede (T_1) num espectrômetro operando a 36 MHz e equipado com um TECMAG NMR-kit. Os tempos de relaxação spin-rede foram determinados usando a seqüência de "saturação-recuperação", com pulsos $\pi/2$ de comprimento da ordem de 2 μs e variando-se a temperatura entre 90 a 350 K. As

medidas de ^{7}Li e ^{13}C foram feitas num espectrômetro comercial VARIAN 400 – INOVA. Para o caso do núcleo de lítio, foi utilizada a freqüência de Larmor (ou ressonância) de 155.4 MHz e um "probe" (ou sonda) de banda larga da Doty Instruments, variando a temperatura entre 140 a 359 K. Os espectros de ressonância foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos decaimentos (FID – *Free Induction Decay* ou simplesmente sinais de ressonância) da parte quadrupolar dos ecos (em $t \geq 2\tau$) gerados pela seqüência $(\pi/2)_x$ - τ - $(\pi/2)_y$, numa situação de pulso $\pi/2$ não seletivo ($\omega_Q/\omega_{RF} << 1$) de 2 μs aproximadamente, utilizando 16 acumulações (ou médias) e com um tempo de repetição entre aquisição da ordem de $3T_1$. As medidas de T_1 foram obtidas aplicando a seqüência de "saturação-recuperação" $(\pi/2)_x$ - τ - $(\pi/2)_x$, com 4 médias e espaçamentos máximos da ordem de $8T_1$ a fim de garantir uma boa linha de base para a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio, $M_z(t)$, que ajusta os tempos de relaxação. Para o espectro de RMN de alta resolução do ^{13}C, foi utilizada a freqüência de Larmor de 100.6 MHz em um probe de ângulo mágico (MAS) multinuclear, girando em 4.5 kHz e 5.5 kHz. Simultâneamente, polarização cruzada (CP) e desacoplamento de prótons também foram aplicados às medidas. Foi utilizado tempos de repetição (ou espera) da ordem de 5 s, pulso $\pi/2$ de 3.5 μs e tempo de contato de 1000 μs. O espectro de alta resolução de ^{7}Li foi obtido a 155.4 MHz usando uma velocidade de rotação de 4.7 kHz, tempo de espera de 30 s e pulso $\pi/2$ de 3 μs. Interações dipolares heteronucleares (predominantemente Li-H) foram removidas do espectro de baixa resolução do ^{7}Li, adquiridos a 170 K, usando a técnica de desacoplamento de prótons sob um campo magnético supercondutor de 9.4 Tesla, produzindo uma freqüência de excitação (Larmor) para o ^{1}H de 400 MHz.

1.1. Espectro de alta resolução do ^{13}C

O espectro de alta resolução do ^{13}C adquirido a temperatura ambiente com polarização cruzada e desacoplamento de prótons relativo ao intercalado com dietilamina em x = 0.1 (Figura 4) mostra dois picos intensos em 44.6 e 14.3 ppm (referência - adamantano), associados à molécula de dietilamina: CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3. Esta conclusão foi obtida utilizando-se um software específico para simulações de espectros de ^{13}C [31], que mostrou os desvios químicos relativos aos grupos CH_2 e CH_3 em 44.1 and 15.3 ppm respectivamente.

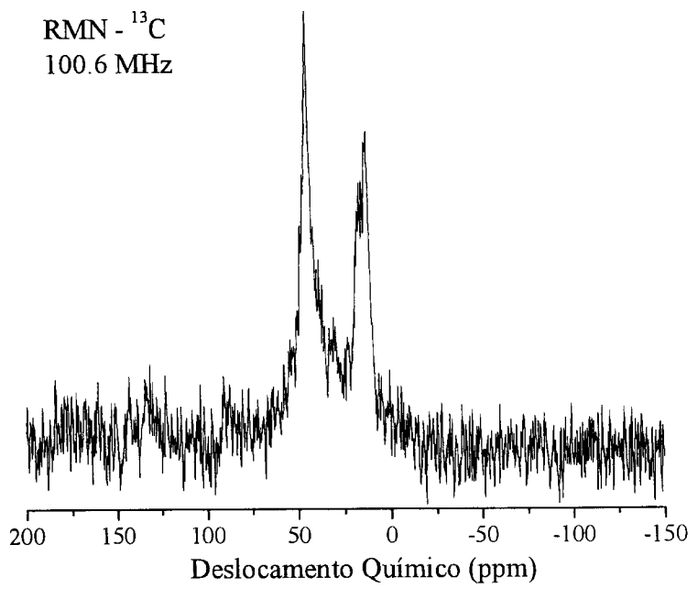


Figura 4 – Espectro de RMN do ^{13}C com CP/MAS ($\Delta\nu$ = 5.5 kHz) para o intercalado de $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ medido a 100.6 MHz em temperatura ambiente.

1.2. Espectro de ^{7}Li

A Figura 5 mostra uma série de três espectros de RMN do ^{7}Li (I = 3/2), adquiridos sob diferentes condições de temperatura e acoplamento nuclear. Pode-se

verificar que o espectro da Figura 5b, adquirido em T = 173 K (limites da rede rígida), é compátivel com a forma de linha esperada para um núcleo quadrupolar (ver seção 3 do ANEXO – "Espectros de RMN de Núcleos Quadrupolares"), onde se verifica uma componente central relativamente estreita (associada às transições de spin 1/2 ↔ -1/2, não afetada pelo acoplamento quadrupolar de 1º ordem, e, portanto, de caráter dipolar), superposta a uma componente alargada na base do espectro (associada aos satélites quadrupolares devido às transições 3/2 ↔ 1/2 e -3/2 ↔ -1/2). Os ajustes dos espectros de ^{7}Li de rede rígida foram feitos feito através de duas funções gaussianas cujas larguras de linha total a meia altura (Half Width at Half Height – *HWHH*) são 8.5 ± 0.5 kHz e 30 ± 2 kHz para o intercalado com x = 0.1 e 7.0 ± 0.5 kHz e 30 ± 2 kHz para o intercalado com x = 0.7. Elevando-se a temperatura (acima de 190 K), tem início um processo contínuo de estreitamento (*Motional Narrowing*) das componentes central e de base, que formam os espectros, passando de um formato gaussiano para lorentziano (Figura 5a).

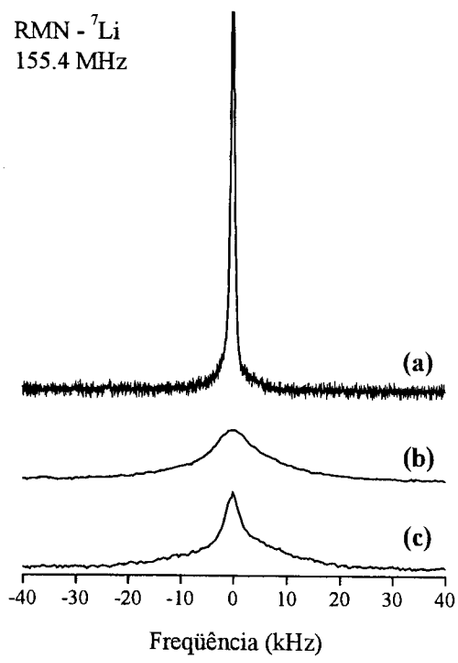


Figura 5 – Espectros de ^{7}Li do intercalado com dietilamina em diferentes temperaturas: (a) após sofrer estreitamento (T = 263 K), (b) antes do processo de estreitamento (rede rígida) em 173 K sem desacoplamento de ^{1}H e (c) com desacoplamento.

Uma análise detalhada dos espectros de rede rígida (com/sem desacoplamento de ^1H) revela que os picos associados as transições $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ não estão resolvidos, ou seja, não há a presença de um par de picos satélites simetricamente dispostos, mas apenas uma única linha larga na base. Esta base larga tem sua origem no acoplamento quadrupolar em primeira ordem entre o momento de quadrupolo do núcleo com os gradientes de campos elétricos que o circundam. Assim, uma vez que esse acoplamento depende dos EFG gerados nas redondezas dos núcleos, e como estes gradientes são bastante distorcidos devido a efeitos de desordem na estrutura do sistema, haverá uma distribuição de valores do EFG, resultando em uma linha alargada [32]. Outro fato a ser notado nos espectros de ^7Li de rede rígida é que a linha larga é ligeiramente assimétrica em relação ao pico central. Este comportamento poderia indicar que a contribuição no espectro observado também pode apresentar efeitos não quadrupolares devido, por exemplo, à presença de núcleos de lítio em diferentes sítios na estrutura, que poderia contribuir para a componente central dipolar do espectro de ressonância. Porém, esta hipótese será discutida posteriormente, quando da análise dos dados de relaxação do ^7Li.

Para núcleos com spin 3/2 com baixo momento de quadrupolo (-4.5×10^{-30} m^2), tal como o ^7Li, a largura de linha relativa à transição central é, em sua maior parte [2)], determinada pelo acoplamento dipolar entre os momentos magnéticos dos núcleos [33, 34]. No intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$, a linha central sofre contribuições das interações dipolares homo e heteronucleares. No caso das medidas de ressonância sem

---

2) Contribuições quadrupolares em 2º ordem que poderiam afetar a linha central não estão sendo consideradas neste caso, pois são desprezíveis (da ordem de Hz) em relação às de 1º ordem que contribuem para a base larga dos espectros de ressonância (da ordem de kHz). Este fato pode ser comprovado através da estimativa do desvio esperado na posição da linha central, dado segundo a equação [137] $\nu_{1/2} = \nu_q^2\ [I(I+1) - 3/4]\ /\ 16\nu_L$ na condição $\eta = 0$ (simetria axial), onde ν_q corresponde a separação teórica entre os picos satélites (ν_q é aproximadamente igual ao valor da linha larga do espectro de ressonância do ^7Li), ν_L é a freqüência de Larmor e I o spin nuclear. Utilizando o valor encontrado para a base larga do espectro, $\nu_q \approx 30$ kHz, encontra-se que $\nu_{1/2} \approx 1.1$ Hz.

desacoplamento de prótons, contribui para a linha central as interações dipolares homonucleares Li-Li e heteronucleares Li-H [3)], ou seja, o Segundo Momento total do lítio é dado pela soma dos Segundos Momentos individuais da parte homo e heteronuclear - $M_2(Li) = M_2(Li\text{-}Li) + M_2(Li\text{-}H)$. Já para caso das medidas com desacoplamento de prótons, o único tipo de interação que resta ao sistema é Li-Li, uma vez que a irradiação seletiva pela r.f. dos núcleos de ^1H, durante o processo de aquisição dos espectros de ressonância de ^7Li, elimina qualquer contribuição dipolar dos hidrogênios com os demais núcleos do sistema.

As medidas das intensidades das interações dipolares homo e heteronucleares, representadas pelo Segundo Momento M_2, dependem da distância média envolvida entre os núcleos que estão interagindo dipolarmente, desta forma torna-se possível a estimativa de parâmetros estruturais no sistema. Para isto, utiliza-se o método tradicional de estudo das interações dipolares denominado de "*Método dos Momentos de Van Vleck*", resumido pelas seguintes equações [35] para o caso de uma amostra monocristalina:

eq. 1
$$M_2 = \tfrac{3}{4}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{N}\sum_{j\neq k}^{N}\frac{\left(1-3\cos^2\theta_{jk}\right)^2}{r_{jk}^6}$$

para interações entre uma mesma espécie de núcleos, e

3) As demais contribuições dipolares podem ser desprezadas, uma vez que os outros núcleos, como ^{13}C ($I = 1/2$, $\gamma = 6.7 \times 10^7$ rad/T.s, abundância = 1.108%), ^{14}N ($I = 1$, $\gamma = 1.9 \times 10^7$ rad/T.s, abundância = 99.63%), ^{15}N ($I = 1/2$, $\gamma = 2.7 \times 10^7$ rad/T.s, abundância = 0.37%), ^5Mo ($I = 5/2$, $\gamma = 1.7 \times 10^7$ rad/T.s, abundância = 15.72%), ^7Mo ($I = 5/2$, $\gamma = 1.8 \times 10^7$ rad/T.s, abundância = 9.46%) e ^{33}S ($I = 3/2$, $\gamma = 2.1 \times 10^7$ rad/T.s, abundância = 0.76%), são muito pouco abundantes ou possuem um baixo fator giromagnético.

eq. 2

$$M_2 = \tfrac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\frac{1}{N}\sum_{j\neq k}^{N}\frac{\left(1-3\cos^2\theta_{jk}\right)^2}{r_{jk}^6}$$

para interações entre duas espécies diferentes de núcleos. As letras *I* e *S* identificam o spin do núcleo em estudo e de seu vizinho, γ é o fator giromagnético dos núcleos, r_{jk} à distância entre estes núcleos e θ_{jk} o ângulo formado com o campo magnético estático B_o. Num sistema policristalino, a orientação do vetor r_{ij} em relação ao campo B_o (ângulo θ_{jk}), pode ser considerada aleatória, de forma a se efetuar uma média sobre todas as orientações possíveis de r_{jk} em relação a B_o. Na ausência de movimentos (rede rígida), quando esta média é realizada, o termo $(1\text{-}3\cos^2\theta_{jk})^2$ da eq. 1 e eq. 2 passa a ter um valor igual a 4/5. A partir das equações de *Van Vleck* e dos valores obtidos para M_2 (homo/hetero), é possível fazer estimativas de r_{jk} (distância internuclear).

A Figura 5 mostra o espectro de ^{7}Li sem desacoplamento (interações homo + hetero) (b) e com desacoplamento de ^{1}H (interações homo) (c), adquiridos em 173 K (limites da rede rígida). Pode-se observar uma notável redução da largura de linha central do espectro de ^{7}Li após sofrer desacoplamento, sem no entanto verificar efeitos apreciáveis na base larga quadrupolar. A Tabela 1 resume os resultados obtidos para os valores de largura de linha nas medidas com/sem desacoplamento.

Tabela 1 – Medidas da largura de linha central do espectro de RMN do ^7Li sem desacoplamento de ^1H (primeira coluna) e com desacoplamento (segunda coluna), ambas expressas em unidades freqüência, e Segundo Momento homo e heteronuclear (quarta e quinta coluna), expresso em unidades de campo magnético, para o intercalado com dietilamina (primeira linha), com poli(óxido de etileno) inserido na matriz de MoS_2 [11] (segunda linha) e no eletrólito polimérico com sal de lítio [36] (terceira linha).

Amostra	Sem desacop. (kHz)	Com desacop. (kHz)	Redução na largura de linha (%)	M_2(Li-Li) (G^2)	M_2(Li-H) (G^2)
$Li_{0.1}MoS_2[C_4H_{10}NH]$	8.5	4.0	50	1.1	3.7
$Li_{0.1}MoS_2[POE]_{0.5}$	8.0	0.9	90	0.05	~ 4.2
POE_8LiClO_4	6.4	0.5	90	0.02	~ 2.7

O ajuste do espectro de ^7Li com desacoplamento de próton através de funções gaussianas, leva a um valor de largura de linha residual de 4.0 ± 0.5 kHz (2.4 G) [4], que equivale a um Segundo Momento M_2(Li-Li) ≈ 1.1 G^2. Este valor da largura de linha é surpreendentemente maior se comparado ao obtido quando o produto de intercalação é o poli(óxido de etileno) (POE), para o qual há uma redução de 90% no valor da linha desacoplada, conforme mostra a Tabela 1. Esta mesma redução de 90% também ocorre no eletrólito POE:$LiClO_4$, onde praticamente todo o sal de lítio é dissolvido na matriz polimérica [36].

Uma explicação proposta para o intenso acoplamento dipolar entre os núcleos de lítio, se baseia no fato da formação de agregados de lítio no interior dos gaps de van der Waals. A formação de agregados de lítio tem sido amplamente estudada e discutida

[4] A conversão dos valores de largura de linha de unidades de freqüência para unidades de campo magnético, se faz através da equação de ressonância $\omega = \gamma B$, onde ω é a freqüência angular, γ o fator giromagnético do núcleo (γ_{Li} = 10396.8 rad/Gs) e B o campo magnético.

na literatura [37, 38, 39], tal como os sistemas tetraédricos de "clusters" Li_4. A hipótese levantada sobre a existência dos agregados no intercalado com dietilamina deste trabalho pode ser confirmada verificando-se que o valor experimental obtido para o Segundo Momento do lítio, M_2(Li-Li) $\approx$ 1.1 G^2, não é consistente com uma distribuição homogênea de íons lítios na amostra. Considerando que o conteúdo de lítio no intercalado é de 0.1 mol de Li por mol de MoS_2 e assumindo que os íons estão homogeneamente distribuídos em uma única superfície interlaminar, a distância média entre seus vizinhos mais próximos seria em torno de 7 Å. Uma vez que o Segundo Momento é proporcional ao inverso da distância internuclear a sexta potência (eq. 1), isto resultaria num valor para M_2(Li-Li) $\approx$ 2 x 10^{-3} G^2. Este resultado é comparável à largura de linha dipolar do sistema de intercalação com POE, cujo valor é 0.05 G^2 aproximadamente (Tabela 1), e onde não se observa a formação de agregados. Desta forma, há uma grande probabilidade para a formação de agregados de lítio no intercalado com dietilamina. Além disto, as restrições dimensionais impostas entre as camadas intercalantes (espaço interlaminar – 9.8 Å), leva a crer que ocorra a formação de "clusters" triangulares de lítio (Li_3) estabilizado por ligações com as moléculas de dietilamina, uma vez que a estequiometria do sistema é de duas moléculas para cada lítio. Após o estudo de algumas estruturas de "clusters" de lítio (Li_4, Li_3) conhecidas na literatura [37 - 39], foi possível propor o modelo para as espécies intercaladas como sendo compostos por um arranjo triangular de lítios estabilizados (ou ligados) por moléculas de dietilaminas, conforme sugere a Figura 6.

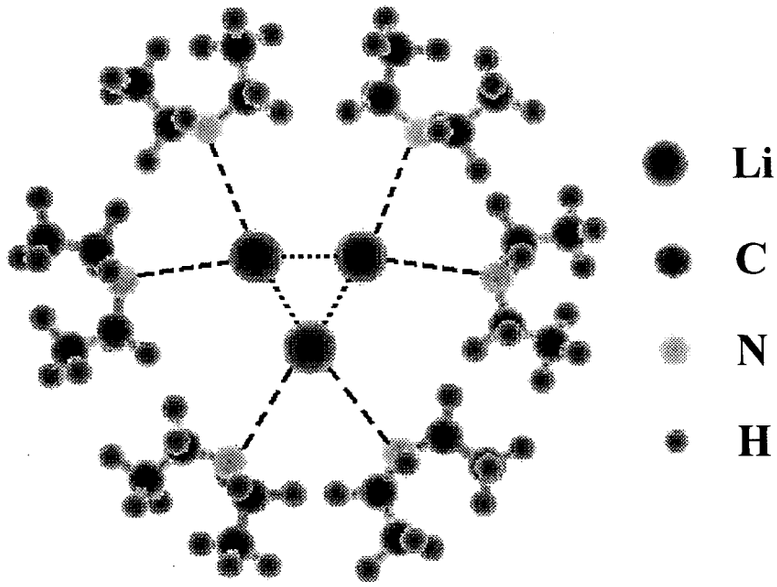


Figura 6 – Modelo estrutural proposto para os "clusters" triangulares de lítios estabilizados por moléculas de dietilamina para o intercalado $Li_{0.1}MoS_2$ $[(C_2H_5)_2NH]$. Esta estrutura de agregados está inserida nos espaços interlaminares da matriz de intercalação, possuindo a forma de um disco de aproximadamente 15 Å de diâmetro.

Utilizando-se o valor de M_2(Li-Li), obtido nas medidas de desacoplamento de prótons na eq. 1, encontra-se uma distância média de 2.8 ± 0.1 Å para o caso de um lítio com dois vizinhos eqüidistantes. Este resultado é consistente com o encontrado na literatura para "clusters" Li_3 [37]. De maneira semelhante, a distância Li-H foi estimada utilizando o valor encontrado para M_2(Li-H), igual a 3.7 ± 0.3 G^2. Aplicando-se este valor de Segundo Momento na eq. 2, e supondo que cada lítio é cercado pelos hidrogênios mais próximos de duas moléculas de dietilamina (os H's ligados aos N's), o valor médio calculado para a distância Li-H (supondo dois vizinhos de H equidistantes ao lítio) é de 2.7 ± 0.1 Å.

1.3. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^7Li com a temperatura

O estudo da evolução das larguras de linha do ^7Li com a temperatura, fornece importantes informações de caráter dinâmico do sistema. O processo de estreitamento das linhas de ressonância, conhecido como "*Motional Narrowing*", tem sua origem na modulação das interações magnéticas entre núcleos em movimento que interagem entre si, causando relaxação spin-spin (ΔH, T_2) e spin-rede (T_1). Este processo de estreitamento das linhas com a temperatura tem início quando a taxa de flutuação, expressa por τ_c^{-1}, dos campos locais dipolares ou dos gradientes de campo elétrico, é comparável ao valor da largura de linha da rede rígida (limites de baixas temperaturas, antes da linha começar a estreitar). Por sua vez, a modulação dessas interações magnéticas (dipolares/quadrupolares) são causadas devido a mobilidade dos núcleos de lítio. Desta forma, o estudo do processo de estreitamento das linhas de ressonância pode fornecer importantes parâmetros, tais como E_a (energia de ativação) e τ_o (pré-fator do tempo de correlação), capazes de caracterizar a dinâmica de um sistema que apresenta movimentos termicamente ativados, onde o parâmetro τ_c, que corresponde à escala temporal destes movimento, pode ser descrito por uma lei de Arrhenius do tipo:

eq. 3
$$\tau_C = \tau_O \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. O inverso do pré-fator do tempo de correlação, τ_o^{-1}, pode ser interpretado como uma freqüência vibracional da ordem de freqüência de um fônon óptico ($10^{12} - 10^{13}$ s^{-1}) e τ_c (tempo de correlação) é o tempo

requerido para que o lítio passe de um estado conformacional a outro, produzindo flutuações de campo locais, que são responsáveis pelo processo de estreitamento observado. O gráfico da Figura 7 mostra a evolução dos valores da largura de linha central de caráter dipolar para ambos os intercalados.

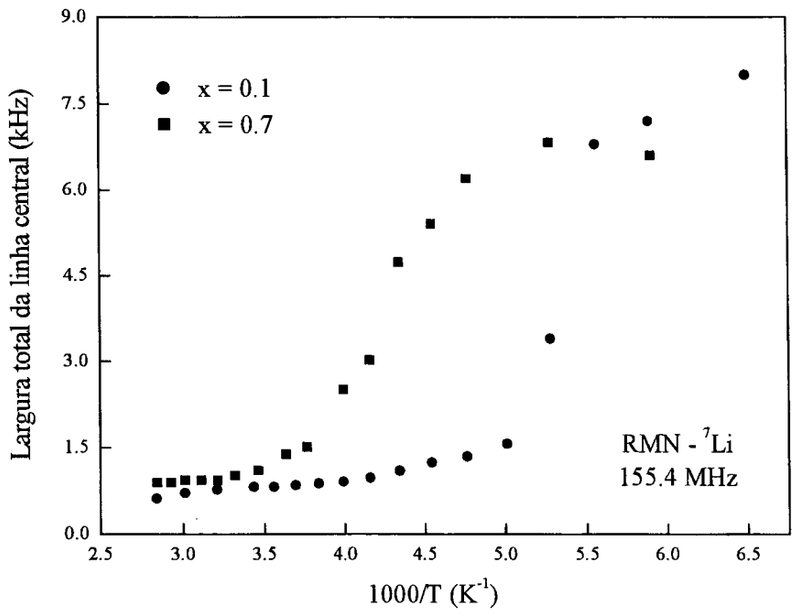


Figura 7 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^{7}Li em função do inverso da temperatura para os intercalados $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$.

Para os dois compostos de intercalação de dietilamina (x = 0.1 e 0.7), foram utilizadas funções do tipo gaussianas para ajustar os espectros em baixas temperaturas. No entanto, a partir do início do processo de estreitamento, o ajuste foi feito utilizando funções do tipo lorentzianas. Para o intercalado com x = 0.1, a temperatura em que inicia o estreitamento é de ≈ 185 K, enquanto que para x = 0.7 este processo começa em ≈ 236 K. Esta diferença observada nas temperaturas de estreitamento das linhas de ressonância indica que os movimentos iônicos do intercalado com x = 0.1 iniciam-se a uma temperatura mais baixa que o do intercalado com x = 0.7.

Através da expressão modificada de BPP (eq. 4) [40], que relaciona o tempo de correlação (τ_c) dos movimentos termicamente ativados com os valores de largura de linha, é possível obter a E_a nos dois sistemas.

eq. 4

$$1/\tau_c = \frac{\Delta\upsilon(T) - \Delta\upsilon_r}{\tan\left\{\frac{\pi}{2}\left[\frac{(\Delta\upsilon(T) - \Delta\upsilon_r)^2}{(\Delta\upsilon_{rl} - \Delta\upsilon_r)^2}\right]\right\}}$$

O parâmetro $\Delta\upsilon_{rl}$ é definido como a largura de linha da rede rígida na ausência de movimentos (baixas temperaturas), $\Delta\upsilon_r$ é a largura de linha residual a altas temperaturas e $\Delta\upsilon(T)$ a variação da largura de linha com a temperatura.

O gráfico de $\ln(1/\tau_c)$ *vs* 1000/T, obtido através da eq. 4 na região em que ocorre o estreitamento da linha de ressonância, dá uma reta cujo coeficiente angular está relacionado com a E_a do sistema. A Tabela 2 mostra todos os resultados obtidos a partir dos dados de largura de linha do ^{7}Li nos dois intercalados.

Tabela 2 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^{7}Li.

	$\Delta\upsilon_{rl}$ (kHz)	$\Delta\upsilon_r$ (kHz)	$T_{início\ est.}$ (K)	E_a (eV)
x = 0.1	9.1	0.9	183	-
x = 0.7	6.7	1.0	210	0.27 ± 0.03

Para o intercalado com x = 0.1, não foi possível obter um valor de E_a confiável, uma vez que na região de estreitamento das linhas havia poucos pontos experimentais (transição brusca). Já para o intercalado com x = 0.7, foi possível fazer uma boa

estimativa para a E_a dos movimentos termicamente ativados, sendo esta uma informação relevante, pois não foi observado um máximo bem definido nos dados de relaxação spin-rede desta composição.

1.4. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li

As medidas de relaxação spin-rede do ^7Li do intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ (Figura 8) foram realizadas variando-se a temperatura de 190 K até 350 K, num regime de aquecimento, a fim de se detectar possíveis processos dinâmicos que causam máximos na taxa de relaxação ($1/T_1$).

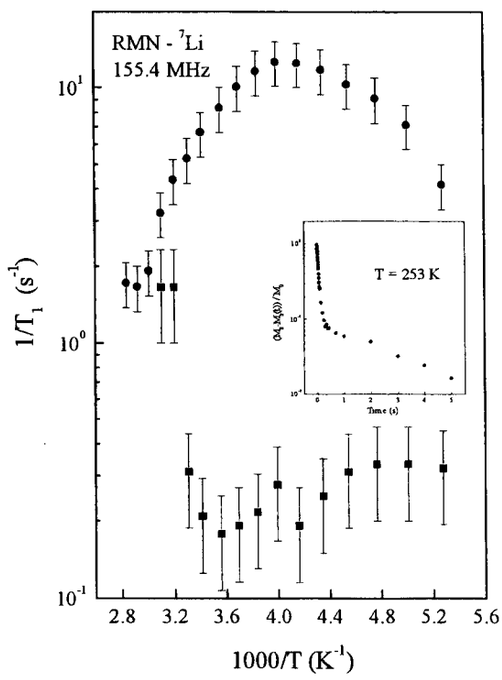


Figura 8 – Dependência térmica das componentes rápida, T_{1a}, (●) e lenta, T_{1b}, (■) da relaxação spin-rede para o ^7Li no intercalado $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$. O gráfico menor mostra o comportamento não exponencial para a curva de $M_z(t)$ medido a 253 K.

Foi verificado que para temperaturas superiores a 320 K a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio, $M_z(t)$, é adequadamente ajustada através de uma

exponencial simples. Para temperaturas menores, T < 320 K, a curva de $M_z(t)$, foi melhor ajustada por uma dupla exponencial, associada com dois tempos característicos, T_{1a} e T_{1b}, e com diferentes magnitudes (ou amplitudes). O gráfico menor na Figura 8 mostra a curva de $M_z(t)$ medida em 253 K, onde se pode verificar claramente o comportamento não exponencial. No intervalo de temperaturas entre 190 – 320 K, a amplitude para o decaimento rápido (T_{1a}) é mais de 50% maior que para o decaimento lento (T_{1b}). Além disto, pode-se observar que (dentro da margem de erro experimental) T_{1b} é relativamente constante com a temperatura ($\approx 4 \pm 1$ s), enquanto que T_{1a} apresenta uma forte dependência com a temperatura, ou seja, um mínimo bem definido.

Considerando as dependências térmicas apresentadas por ambas as componentes (T_{1a} e T_{1b}), foi atribuído aos tempos de relaxação spin-rede do ^7Li no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$, a existência de duas fases (ou sítios) distintas de mobilidade iônica. Para a componente rápida, é associada à fase de alta mobilidade dos lítios no "cluster", cujo máximo em $1/T_{1a}$, ocorrem em $T_{max} \approx 245$ K. Pode-se inclusive verificar que o valor encontrado para T_{max} sugere uma alta mobilidade iônica, quando se compara este valor com o de condutores iônicos de lítio e eletrólitos poliméricos, que mostram um máximo em torno de 300 K quando medidos na mesma freqüência de Larmor (155.4 MHz) [41, 42]. Por outro lado, para a componente longa não se observa um máximo definido na relaxação, sugerindo a presença de lítios menos móveis que provavelmente não fazem parte da estrutura de "cluster", mas sim que devem estar homogeneamente distribuídos nos espaços de intercalação.

Para salientar a idéia proposta de duas fases ou sítios para os núcleos de lítio, deve-se lembrar que a curva de $M_z(t)$ para núcleos quadrupolares (I > 1/2) com constante de acoplamento quadrupolar C_Q, é normalmente descrita por uma dupla exponencial, cujas componentes apresentam amplitudes constantes [43, seção 2 do

APÊNDICE]. Além disto, resultados de cálculos teóricos e experimentais mostram que as duas constantes de tempo também apresentam uma mesma dependência térmica. Porém, como pode-se observar na Figura 8, esta condição não é verificada uma vez que tanto as dependências térmicas das taxas de relaxação $1/T_{1a}$ e $1/T_{1b}$, bem como suas amplitudes relativas, são diferentes. Portanto, este fato suporta a hipótese lançada para a presença de duas fases (ou sítios) distintas de mobilidade para os núcleos de ^7Li, associadas aos tempos de relaxação T_{1a} (alta mobilidade) e T_{1b} (baixa mobilidade).

A relaxação spin-rede do ^7Li em condutores iônicos é governada principalmente por dois mecanismos a saber:

1º Relaxação Dipolar - este tipo de relaxação ocorre devido às flutuações aleatórias de campos magnéticos responsáveis pela modulação das interações dipolo-dipolo homo (Li-Li) e heteronucleares (Li-H) [36, 40, 44]. Para explicar o comportamento da relaxação nuclear dipolar nos sistemas de intercalação, utilizou-se o modelo teórico BPP (*Bloembergen*, *Purcel* e *Pound*) descrito segundo a equação:

eq. 5
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d = \Delta M_2(HO)\left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_A\tau_c)^2}+\frac{4\tau_c}{1+(2\omega_A\tau_c)^2}\right]+ \Delta M_2(HE)\left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_X-\omega_A)^2\tau_c^2}+\frac{3\tau_c}{1+(\omega_A\tau_c)^2}+\frac{6\tau_c}{1+(\omega_X+\omega_A)^2\tau_c^2}\right]$$

onde ω_A é a freqüência do núcleo **A** (freqüência de Larmor), ω_X é a freqüência do núcleo **X** no campo do núcleo **A** e τ_c é o tempo de correlação dos movimentos termicamente ativados. O parâmetro que relaciona os tipos de interações dipolares (homo/hetero) presentes no sistema é denominado "Segundo Momento Reduzido", definido por:

eq. 6 $$\Delta M_2(HO, A) = M_{2rígida}(A - A) - M_{2residual}(A - A)$$

para o caso de interações dipolares homonucleares, e

eq. 7 $$\Delta M_2(HE, A) = M_{2rígida}(A - X) - M_{2residual}(A - X)$$

para o caso de interações dipolares heteronucleares.

Em sistemas cuja mobilidade é restrita num plano (bi-dimensional), as "Densidades Espectrais" mostram uma dependência logarítmica de $1/T_1$ com a freqüência na região de alta temperatura ao lado esquerdo do máximo da taxa de relaxação ($\omega_o\tau_c << 1$) [45]. Este comportamento foi observado por Kuchler et al. [19] nos sistemas de intercalação bi-dimensional Li_xTiS_2 e também por O'Bannon et al.[46] no $LiNH_3TiS_2$. Todavia, no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ deste trabalho, a medida do tempo de relaxação spin-rede em temperatura ambiente (onde $\omega_o\tau_c << 1$) e na freqüência de Larmor de 25 MHz, deu como resultado um T_1 de 145 ± 5 ms, que é muito próximo ao valor obtido em 155.4 MHz na mesma temperatura (T_1 = 150 ms). Desta forma, as medidas em diferentes freqüências do tempo de relaxação spin-rede realizadas neste laboratório, não parece indicar haver qualquer tipo de difusão bi-dimensional de íons de lítio nestes intercalados.

2º Relaxação Quadrupolar - esta relaxação ocorre devido às interações entre o momento de quadrupolo do núcleo com os gradientes de campos elétricos (EFG) produzidos devido a uma distribuição de cargas elétricas presentes na sua vizinhança.

Uma vez que esta interação entre os núcleos de lítio (que apresentam o momento de quadrupolo) e os EFG é afetada pela direção dos gradientes, a qual está fixa no sistema, quando os íons se movem, a energia (ou hamiltoniano) quadrupolar é modulada com o mesmo tempo de correlação τ_c caracterísitico das interações dipolares. Desta forma, o tempo de relaxação spin-rede devido a este tipo de mecanismo pode ser escrito como [40]:

eq. 8
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_q = \frac{3\pi^2}{10}\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\frac{C_Q^{\,2}}{\omega_o} f(\omega_o\tau_c) \approx \frac{2\pi^2}{5}\frac{C_Q^{\,2}}{\omega_o} f(\omega_o\tau_c)$$

cuja função densidade espectral é dada por:

eq. 9
$$f(\omega_o\tau_c) = \frac{\omega_o\tau_c}{1+(\omega_o\tau_c)^2} + \frac{4\omega_o\tau_c}{1+4(\omega_o\tau_c)^2}$$

onde C_Q é a constante de acoplamento quadrupolar, τ_c é o tempo de correlação e η é o parâmetro de assimetria definido pela eq. 54 na seção 3 do APÊNDICE. Este parâmetro pode variar entre 0 a 1, introduzindo um erro máximo de 15% no cálculo da constante de acoplamento quadrupolar C_Q quando η é ajustado em 0.

Impurezas tais como centros paramagnéticos ou elétrons de condução podem vir a contribuir na largura de linha do ^{7}Li via acoplamento dipolar nuclear e eletrônico (Knight Shift), sendo portanto considerado como um mecanismo de relaxação adicional [23, 26]. Todavia, este tipo de acoplamento pode ser excluído na interpretação dos resultados deste trabalho uma vez que não foi observado qualquer deslocamento da

linha de ressonância do espectro de alta resolução do ^7Li com respeito ao $LiCl/H_2O$. Além disto, se os centros paramagnéticos (elétrons delocalizados) participassem do processo de relaxação nuclear, eles também seriam responsáveis pelo sinal de RPE observado experimentalmente, do qual pode-se estimar um valor de concentração muito baixo (< 10^{13} spins/cm^3). Portanto, nos intercalados de dietilamina deste trabalho, este tipo de mecanismo não participa de maneira significativa nos processos de relaxação magnética.

Para determinar o mecanismo de relaxação nuclear dominante (dipolar ou quadrupolar) no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$, pode-se fazer uma estimativa do tempo de relaxação dipolar $(1/T_1)_d$ utilizando a eq. 5, e em seguida compará-lo com o valor medido. Em outras palavras, significa fazer a diferença abaixo a fim de se estimar a contribuição quadrupolar nas medidas de relaxação:

eq. 10
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{quadrupolar} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{TOTAL} - \left(\frac{1}{T_1}\right)_{dipolar}$$

O valor de $(1/T_1)_{TOTAL}$ corresponde ao valor obtido experimentalmente (valor medido), que engloba os dois tipos de interações (dipolar/quadrupolar). Para calcular o valor de $(1/T_1)_d$, é necessário inicialmente calcular os valores de $\Delta M_2(HO)$ e $\Delta M_2(HE)$ utilizando as eq. 6 e eq. 7. Consultando os valores obtidos para o Segundo Momento na rede rígida do ^7Li com/sem desacoplamento de próton (Tabela 1), obtêm-se os seguintes resultados: i) $\Delta M_2(HO) \approx 1.0\ G^2$ e ii) $\Delta M_2(HE) \approx 4.8\ G^2$. Os valores de ω_A e ω_X para o caso da ressonância do ^7Li (155.4 MHz) são 9.8 x 10^8 rad/s e 25.1 x 10^8 rad/s respectivamente. Aplicando a condição do máximo da taxa de relaxação spin-rede, dada

por $\omega_o\tau_c = 0.6$ ($\omega_o = \omega_A$) [5], na eq. 5 (modelo BPP), bem como os valores encontrados para o Segundo Momento reduzido e as freqüências angulares, chega-se a um valor para $(1/T_1)_d$ no máximo da relaxação de 3.0 s^{-1} aproximadamente. O valor medido experimentalmente neste máximo é de 13.0 s^{-1}. Desta forma, obtêm-se como resultado 10.0 s^{-1} para o $(1/T_1)_q$, também no máximo. Portanto, pode-se concluir que nos compostos de intercalação de dietilamina, a uma forte predominância de interações de natureza elétrica, entre os momentos de quadrupolo dos íons de lítio com os EFG nas vizinhanças destes núcleos.

O comportamento da taxa de relaxação spin-rede devido as interações quadrupolares (eq. 8), pode ser expresso como função da temperatura assumindo que os movimentos iônicos seguem um processo termicamente ativado dado pela lei de Arrhenius (eq. 3). O tempo de correlação, τ_c , deste processo termicamente ativado, corresponde a uma escala temporal média relativa a contribuição conjunta das flutuações nas interações de origem magnética (dipolar) e elétrica (quadrupolar), responsáveis pelos processos de relaxação spin-rede e spin-spin observados e portanto diretamente relacionada com a dinâmica atômica dos sistemas.

A partir do valor obtido para $(1/T_1)_q$ no máximo da relaxação, foi possível estimar um valor para C_Q de 48 kHz aproximadamente, levando a uma separação teórica dos satélites quadrupolares [40] $\nu_q = 3C_Q/2I(2I\text{-}1) \approx 24$ kHz, o qual é compatível com o valor medido da largura de linha larga da base dos espectros de ^{7}Li na rede rígida (30 kHz). Este valor está de acordo com os obtidos em outros compostos de intercalação de lítio que normalmente variam entre 30 – 50 kHz [33, 47, 48].

Para obter o valor da energia de ativação dos movimentos termicamente ativados no intercalado de dietilamina com x = 0.1, foi utilizada a condição $\omega_o\tau_c << 1$

[5] A condição do máximo da taxa de relaxação é obtida através do cálculo dos pontos de extremo da função densidade espectral.

que corresponde a região de altas temperaturas no gráfico da relaxação spin-rede, à esquerda do máximo mostrado por $1/T_1$ (Figura 8). O resultado obtido pode ser expresso pela seguinte relação:

eq. 11
$$\frac{1}{T_1} \propto \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B T}\right]$$

onde assumiu-se que τ_c é dado segundo a Lei de Arrhenius (eq. 3). Desta forma, o comportamento de $1/T_1$ é o de uma exponencial crescente, cujo gráfico de $\ln(1/T_1)$ *vs* 1000/T mostra uma reta da qual pode-se calcular, através de seu coeficiente angular, o valor de E_a do sistema. O valor calculado para E_a de 0.18 ± 0.02 eV, se encontra dentro da faixa de valores de 0.10 eV e 0.30 eV obtidos em outros sistemas de intercalação [11, 14, 15, 16, 17, 19, 49].

Para determinar completamente a dinâmica no intercalado com x = 0.1 deste trabalho, é necessário obter o valor do pré-fator do tempo de correlação, τ_o. Este parâmetro pode ser facilmente obtido a partir da condição do máximo da relaxação, $\omega_o\tau_c = 0.6$. Utilizando o valor apropriado da freqüência de Larmor ($\omega_o = 2\pi \times 155.4$ MHz) e lembrando que τ_c segue a expressão de Arrhenius (eq. 3), encontra-se um τ_o de 2×10^{-13} s aproximadamente. Com estes dois parâmetros dinâmicos determinados, E_a e τ_o, é possível calcular o τ_c para qualquer valor de temperatura.

O gráfico da Figura 9 faz uma simulação dos tempos de correlação do ^{7}Li para o intercalado com x = 0.1, bem como para outros sistemas de intercalação. Como se pode observar através dessa simulação, os τ_c's são sempre menores (composição com x = 0.1) que os dos outros compostos. Este resultado indica que a mobilidade dos íons de lítio

no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ é bastante alta quando comparada a aquelas observadas nos melhores condutores superiônicos que em geral apresentam movimentos de difusão.

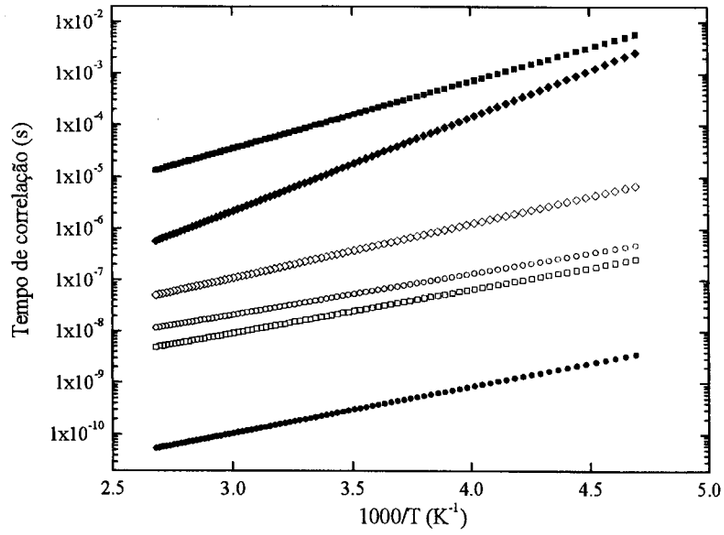


Figura 9 – Simulação dos tempos de correlação dos íons de lítio na faixa de temperatura entre 190 K a 350 K, utilizando a eq. 3 no intercalado deste trabalho com x = 0.1 (●) e nos seguintes compostos de intercalação: $Li_{0.1}(POE)MoS_2$ [11] (◆), $Li_1V_2O_5$ [15] (■), $Li_{0.7}TiS_2$ [19] (O), $Li_{0.9}MoS_2$ [11] (◇) e $Li_{0.66}MoS_2$ [11] (□).

Tempos de correlação muito pequenos são típicos de processos de "exchange" rápido. Vanhoorne et al. [50] observaram em suas medidas de RMN do ^7Li no *tert*-butyllithium que os átomos de lítio rapidamente trocam de posições nos sítios equivalentes de uma estrutura tetrahédrica com uma taxa de $\kappa = l/(4\tau) = 8.5 \times 10^8\ s^{-1}$. A análise dos dados de relaxação do ^7Li no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$ indica que neste caso os átomos de lítio também estão permutando suas posições nos vértices do "cluster" triangular (Li_3) com uma taxa definida por [51] $\kappa = l/(3\tau)$ [6] igual a $2.0 \times 10^9\ s^{-1}$ que é comparável com o valor encontrado para o caso do *tert*-butyllithium. Portanto, é razoável esperar que a mobilidade do lítio neste caso seja maior que a dos condutores

[6] O número 3 corresponde ao número de núcleos dos "clusters".

iônicos convencionais, onde a mobilidade iônica se dá por meio de movimentos de difusão.

1.5. Espectro de ^1H

A Figura 10 mostra o espectro de ressonância do ^1H (36 MHz, spin 1/2) obtido à 110 K (rede rígida/ausência de movimentos) para o intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$.

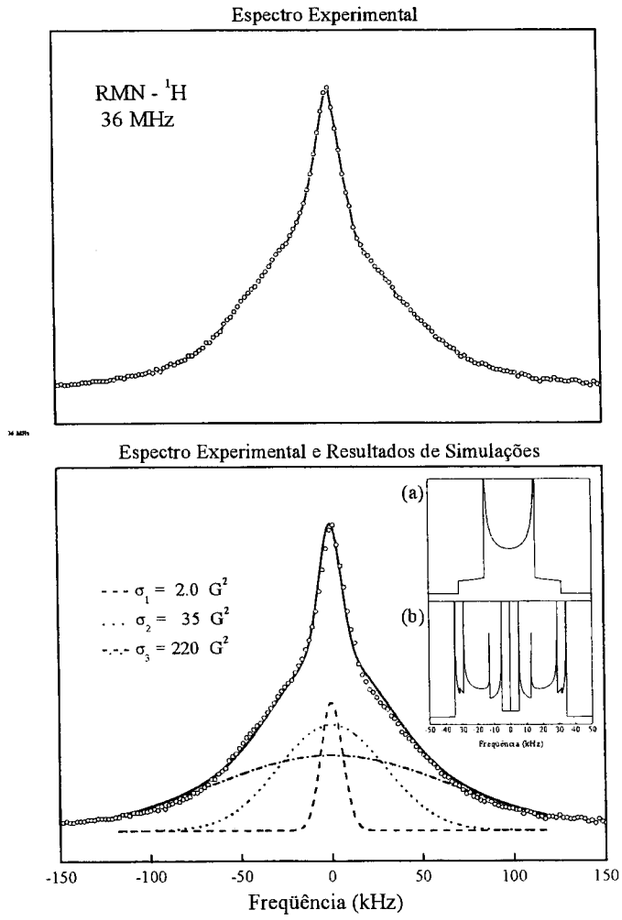


Figura 10 – Espectro de ^1H experimental (círculos) e simulado (linha sólida preta) obtidos a 110 K. As figuras menores ("inserts") (a) e (b) mostram os espectros de pó para o par de núcleos (CH_2) e para os três núcleos localizados nos vértices de um triângulo eqüilátero (CH_3) respectivamente. As interações intra e intermoleculares são levadas em conta através da convolução dos espectros de pó isolados por meio de funções gaussianas com Segundo Momento σ. Os resultados da convolução mostram que para o grupo CH_3 (linha tracejada-pontilhada), $\sigma_3 \approx 220$ G^2, e para o CH_2 (linha pontilhada), $\sigma_2 \approx 35$ G^2. A componente central gaussiana (linha tracejada), associada ao grupo NH tem um $\sigma_1 \approx 2$ G^2. As razões entre as áreas relativas dos espectros foram mantidas em 1:4:6 para o $NH:CH_2:CH_3$ respectivamente.

Pode-se verificar na figura acima, que o espectro de ressonância de rede rígida (essencialmente dipolar pelo fato do núcleo de ^1H não apresentar momento de quadrupolo elétrico) apresenta "ombros" relacionados a uma estrutura de dupletos e tripletos relativos aos grupos CH_2 e CH_3 respectivamente, que são os constituintes da molécula de dietilamina. Este mesmo padrão de espectro também foi observado para o intercalado com x =0.7.

O ajuste dos espectros de ^1H na rede rígida foi feito utilizando-se de primeiros princípios: inicialmente foram simulados, a partir da geometria molecular (distâncias interatômicas), os espectros de pó dos grupos NH, CH_2 e CH_3 isoladamente, conforme descrito na literatura [40, 52]. Os resultados estão reproduzidos nas figuras menores (a) e (b) da Figura 10, sendo o espectro de pó dado em (a) correspondente ao Dupleto de Pake [40] atribuído ao par de prótons dos grupos CH_2 separados de 1.8 Å e (b) é o espectro calculado a partir de um arranjo de três prótons separados de 1.79 Å e localizados nos vértices de um triângulo eqüilátero [52], relativo aos grupos CH_3. Todavia, devido ao fato dos grupos não estarem isolados, mas sim interagindo dipolarmente entre eles, os espectros de pó terão suas descontinuidades corrigidas e suavizadas, através do processo de convolução por funções do tipo gaussianas. Usualmente, a convolução dos espectros de pó por funções gaussianas, resulta numa estrutura de linhas mais resolvida composta de pares simétricos eqüidistantes associados aos grupos CH_2 e CH_3, superpostos a uma linha central relativa ao grupo NH. O espectro resultante da soma individual de cada contribuição, pode agora ser utilizado para ajustar os dados experimentais, e a partir das larguras de linha das funções gaussianas, é possível estimar isoladamente os valores de Segundos Momentos relativos a cada grupo na molécula de dietilamina. O resultado do ajuste obtido utilizando este procedimento está mostrado na Figura 10, e corresponde a M_2 de 2, 35 e 220 G^2

relacionados aos grupos NH, CH_2 e CH_3 respectivamente. As áreas relativas a cada uma das componentes foram mantidas fixas na proporção de 1:4:6. De acordo com estes dados, o espectro resultante do ajuste tem um Segundo Momento total igual a 257 G^2. Todo este processo de ajuste dos espectros de ressonância foi feito utilizando um software de minha autoria que engloba as teorias de simulação dos espectros de pó e de convolução por funções gaussianas, relativos aos dupletos e tripletos (para maiores detalhes, consultar o APÊNDICE na seção 4).

Foi utilizado o "*Método dos Momentos de Van Vleck*" [53], resumido pela eq. 1, para calcular as contribuições individuais dos grupos NH, CH_2 e CH_3 no M_2 a partir das distâncias interatômicas entre os núcleos de hidrogênio *j* e *k* de cada grupo. Os resultados encontrados foram os seguintes: $M_2(NH) = 1.8\ G^2$, $M_2(CH_2) = 19\ G^2$ e $M_2(CH_3) = 39\ G^2$, os quais são menores que os Segundos Momentos estimados a partir do processo de ajuste por convolução gaussiana (descrito anteriormente) pelos fatores 1.1, 1.8 e 5.6 respectivamente. Esta discrepância entre os valores calculados e ajustados tende a aumentar para os hidrogênios dos grupos localizados mais externamente no "cluster" de lítio. Este resultado pode ser explicado assumindo-se dois fatos: 1º) as restrições geométricas (distância interlaminar) impostas pela matriz de MoS_2 causa um severo empacotamento na molécula de dietilamina intercalada de forma a diminuir as distâncias H-H; 2º) há uma tendência de aproximação entre aglomerados vizinhos, de forma a aumentar a interação inter-"cluster".

1.6. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^1H com a temperatura

A dependência com a temperatura dos valores de largura de linha de ressonância fornece importantes informações acerca da dinâmica dos grupos moleculares

(dietilamina) intercalados na matriz de MoS_2. A fim de se caracterizar esta dinâmica molecular, foram realizadas medidas de ΔH do ^1H (36 MHz) entre 120 K e 330 K nos intercalados com x = 0.1 e x = 0.7. Os resultados obtidos estão representados na Figura 11.

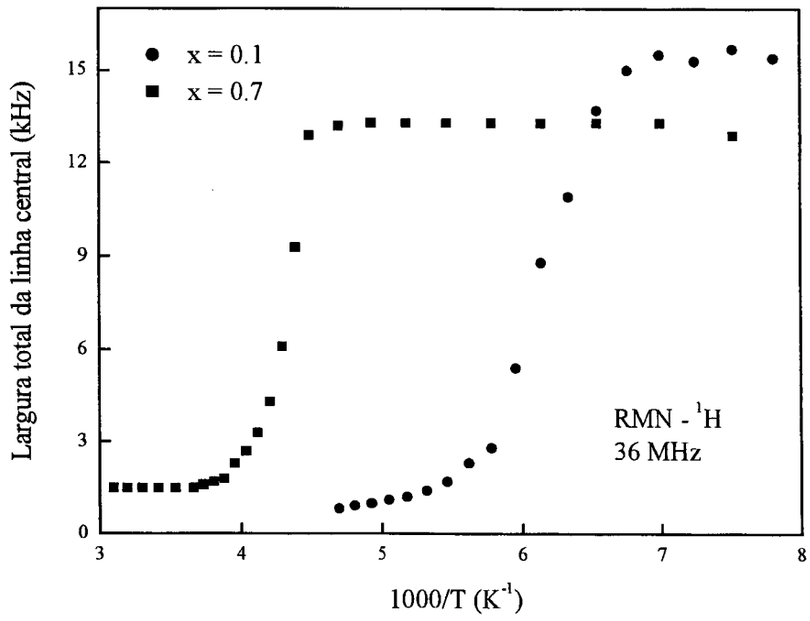


Figura 11 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^1H em função do inverso da temperatura para os intercalados $Li_xMoS_2[(C_2H_5)_2NH]$.

Para obter os valores de ΔH representados no gráfico da Figura 11 de ambos os intercalados, foram realizados ajustes por meio de funções gaussianas da componente central dos espectros de ressonância, a qual foi associada em grande parte aos hidrogênios do grupo NH, e de maneira menos significativa a uma mistura das contribuições dos hidrogênios dos grupos CH_2 e CH_3 presentes na molécula de dietilamina. Este ajuste gaussiano foi utilizado na região de baixas temperaturas, e se manteve até ≈ 145 K para o intercalado com x = 0.1 e ≈ 220 K para x = 0.7, conforme mostrado no gráfico da Figura 11. A partir destes valores de temperatura, o ajuste dos

espectros em ambas as composições passou a ser feito com uma única função do tipo lorentziano [7].

O gráfico da Figura 11 mostra claramente a existência do processo de estreitamento das linhas de ressonância do ^1H, indicando a presença de uma dinâmica inerente as moléculas de dietilamina nos dois intercalados estudados neste trabalho.

Uma inspeção mais cuidadosa deste gráfico permite concluir ainda que a mobilidade das moléculas de dietilamina inseridas na matriz de MoS_2, inicia-se antes no composto com x = 0.1, uma vez que a temperatura na qual começa o processo de estreitamento é bem menor neste intercalado.

A maneira de se obter os valores de E_a dos movimentos termicamente ativados das espécies protônicas (movimentos reorientacionais dos grupos C_2H_5), responsáveis pelo fenômeno de "*Motional Narrowing*" observado, é a mesma descrita na seção 1.3 deste capítulo para o caso da dinâmica iônica. A origem deste fenômeno está na mobilidade dos átomos de hidrogênios da molécula de dietilamina responsável por modular as interações dipolares do sistema de spins, provocando o estreitamento das linhas de ressonância magnética com o aumento da temperatura. A Tabela 3 seguinte mostra os resultados obtidos utilizando-se os dados de largura de linha do ^1H nas eq. 3 e eq. 4 para a estimativa de E_a, bem como todas as outras informações pertinentes ao processo de estreitamento das linhas de ressonância dos intercalados.

---

[7] O ajuste completo dos espectros de ^1H de ambos os intercalados (x = 0.1 e 0.7) envolveu ainda uma segunda componente gaussiana, cujo valor da largura de linha total se manteve aproximadamente constante para os dois sistemas (85 ± 15 kHz), até a temperatura onde o ajuste passa a ser do tipo lorentziano. A partir deste valor de temperatura, os espectros de ^1H podem ser ajustados com uma única linha lorentziana. A presença da segunda componente gaussiana observada a baixas temperaturas pode ser atribuída, em sua maioria, aos hidrogênios pertencentes aos grupos CH_2 e CH_3 da molécula de dietilamina.

Tabela 3 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^1H.

	$\Delta\upsilon_{rl}$ (kHz)	$\Delta\upsilon_r$ (kHz)	$T_{início\ est.}$ (K)	E_a (eV)
x = 0.1	15.4	1.0	145	0.30 ± 0.03
x = 0.7	13.1	1.5	220	0.41 ± 0.03

Lembrando que o significado físico de E_a, para o caso da ressonância do ^1H, está relacionado com a energia necessária para que a molécula de dietilamina mude de um estado conformacional a outro, pode-se sugerir que a mobilidade molecular no composto com x = 0.1 é maior, já que a barreira de energia no processo termicamente ativado é menor. Este fato vem a reforçar a hipótese lançada anteriormente a partir da comparação direta entre as temperaturas de início de estreitamento, de que esta composição (x = 0.1) apresenta uma mobilidade molecular maior que a do intercalado com x = 0.7.

1.7. Relaxação spin-rede (T_1) do ^1H

Foram realizadas medidas de relaxação spin-rede do ^1H variando-se a temperatura de 150 K até 350 K, num regime de aquecimento, com o objetivo de determinar à dependência térmica de T_1 devida aos processos dinâmicos presentes nestes sistemas.

As medidas de T_1 no composto de intercalação de dietilamina com x = 0.1 mostraram que a dependência temporal da curva de recuperação da magnetização de equilíbrio, $M_z(t)$, para cada valor de temperatura é do tipo não-exponencial em toda faixa de temperatura pesquisada. Para o intercalado com x = 0.7, o comportamento de $M_z(t)$ também mostrou ser do tipo não-exponencial na região de temperatura entre 170

K até 210 K, no entanto, devido a baixa relação sinal/ruído observada durantes as medidas, o ajuste por uma dupla exponencial nesta faixa de temperatura torna-se impraticável. Desta forma, optou-se por utilizar uma exponencial simples para ajustar as curvas de $M_z(t)$ deste intercalado (x = 0.7) em toda a faixa de temperatura pesquisada, uma vez que os resultados obtidos são bastante satisfatórios. Na Figura 12 são mostradas as curvas de recuperação $M_z(t)$ em 293 K e 223 K para o intercalado com x = 0.1, e na Figura 13 as curvas de $M_z(t)$ para o intercalado com x = 0.7 em 203 K e 303 K.

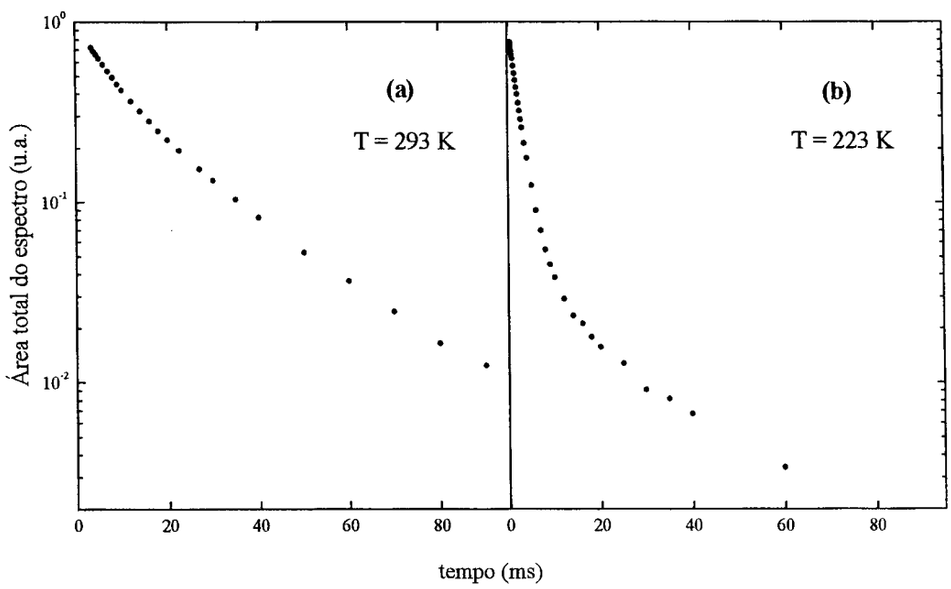


Figura 12 – Curvas de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^1H em diferentes temperaturas para o intercalado com x = 0.1. Em ambas as curvas (a) e (b), a evolução de $M_z(t)$ é do tipo não-exponencial.

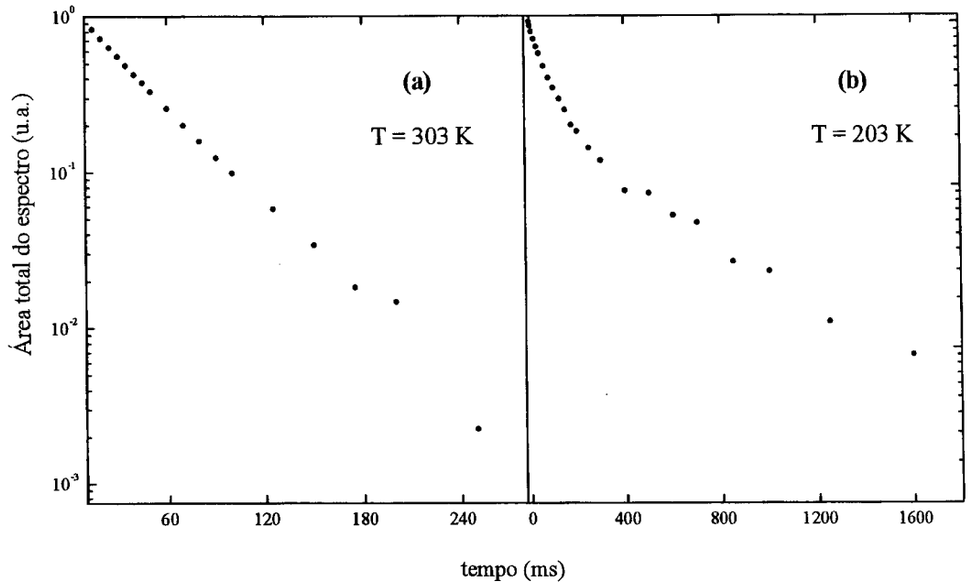


Figura 13 – Curvas de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^1H em diferentes temperaturas para o intercalado com x = 0.7. Em (a) a evolução temporal de M_z ocorre de forma exponencial simples, enquanto que em (b) esta apresenta um comportamento não-exponencial.

As curvas de $M_z(t)$ para o intercalado com x = 0.1 foram ajustadas pela soma de duas funções exponenciais (dupla exponencial), caracterizadas por um tempo de relaxação curto, T_{1a}, e um longo, T_{1b}. A Figura 14 mostra a dependência com a temperatura da componente curta da taxa de relaxação, T_{1a}^{-1}, no intercalado com x = 0.1, cuja principal característica é o de mostrar um máximo definido em ≈ 200 K indicando a presença de movimentos das espécies protônicas. Já para a componente longa da taxa de relaxação (Figura 14), T_{1b}^{-1}, que é mais afetada pelo ruído na linha de base de $M_z(t)$, foi observado um máximo menos resolvido em torno de ≈ 200 K. Os valores das taxas de relaxação, medidas a 200 K, são 650 s^{-1} e 100 s^{-1} para as componentes rápida e lenta respectivamente, com amplitudes relativas das funções exponenciais de ajuste de $M_z(t)$, variando com a temperatura, sendo 10:1 (rápida:lenta) abaixo de 250 K, diminuindo à medida que a temperatura aumenta, até atingir a proporção de 1:1 em 330 K.

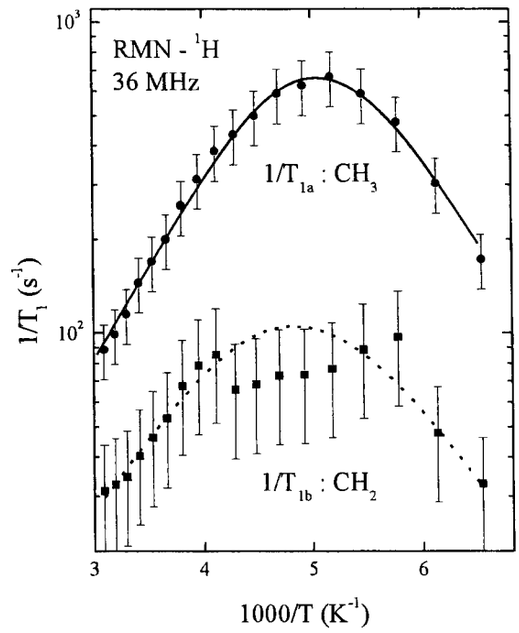


Figura 14 – Dependência com a temperatura das componentes rápida, T_{1a}^{-1} (●) e lenta, T_{1b}^{-1} (■) da relaxação spin-rede do ^1H no intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$. As linhas sólidas e tracejadas correspondem ao procedimento de ajuste descrito no texto. Os parâmetros resultantes do ajuste são E_a = 0.12 eV, τ_o = 2.4 x 10^{-12} s relativos ao grupo CH_3 (linha sólida), e E_a = 0.10 eV, τ_o = 1.0 x 10^{-11} s relativos ao grupo CH_2 (linha tracejada).

O comportamento do tipo não-exponencial pode ser atribuído a coexistência de diferentes tipos de espécies protônicas com diferentes mobilidades. Este fato concorda com o estudo do espectro de ^1H na rede rígida, onde foi possível identificar três espécies de hidrogênio pertencentes aos grupos NH, CH_2 e CH_3 da molécula de dietilamina. Núcleos que pertencem a um mesmo grupo molecular podem relaxar de forma exponencial simples com um único tempo de relaxação característico. Se o tempo de relaxação da espécie *i* é designado por T_{1i}, então a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio correspondente é dada segundo a expressão:

eq. 12

$$\frac{M_O^i - M_Z^i(t)}{M_O^i} = \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right)$$

Quando todas as espécies relaxam simultâneamente, e supondo numa primeira aproximação que a interação entre os grupos é desprezível, a curva de recuperação da magnetização total pode ser escrita como:

eq. 13
$$\psi(t) = \frac{M_o - M_z(t)}{M_o} = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\frac{M_o^i - M_z^i(t)}{M_o^i} = \frac{\sum_{i=1}^{3} A_i \exp\left(-t/T_{1i}\right)}{\sum_{i=1}^{3} A_i}$$

o qual, em geral, não corresponde a um decaimento do tipo exponencial simples.

O mecanismo responsável pela relaxação spin-rede observada para o núcleo de ^1H na molécula $[(C_2H_5)_2NH]$ é produzido devido a modulação das interações dipolares próton-próton causadas por uma série de processos dinâmicos tais como os movimentos reorientacionais e libracionais dos grupos CH_2 e CH_3 na molécula de dietilamina. Os prótons do grupo NH por estarem localizados mais internamente no "cluster" de lítio, possuem sua mobilidade mais restringida que os hidrogênios dos outros grupos. Esta característica faz com que o tempo de relaxação relativo ao grupo NH seja maior ($\tau_c \geq 1/\omega_o$) quando comparado aos tempos dos outros dois grupos, sendo desta forma inviável determinar sua contribuição na curva de $M_z(t)$ a partir dos resultados experimentais.

A taxa de relaxação spin-rede resultante dos movimentos de rotação aleatórios executados pelo grupo molecular (dietilamina) é dado segundo a equação [40]:

eq. 14
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_i = \frac{2}{5}\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6} I(I+1)\frac{f(\omega_o\tau_i)}{\omega_o} = \frac{2}{3}\gamma^2\left(\Delta M_2^i\right)\frac{f(\omega_o\tau_i)}{\omega_o}$$

onde r é a distância entre dois núcleos e ΔM_2^i é o "Segundo Momento Reduzido" resultante da diferença entre o Segundo Momento da espécie i antes e depois do processo de estreitamento das linhas de ressonância.

A interpretação dos resultados experimentais obtidos para a relaxação e forma de linha de ressonância do ^1H foi baseada numa hipótese fundamental: **os sítios ocupados pelos núcleos de hidrogênio, pertencentes aos grupos NH, CH_2 e CH_3, não são equivalentes.**

Com certeza, esta conclusão não se aplicaria a uma molécula de dietilamina **em solução**, visto que, neste caso, todos os seus núcleos de hidrogênio se comportariam de forma idêntica no que diz respeito às suas propriedades magnéticas relevantes ao estudo em questão. A interação dipolar estabeleceria uma única temperatura de spin, comum a todos os núcleos e, apesar da existência de pequenos desvios químicos não detectáveis nos experimentos de baixa resolução, todos os núcleos pertencentes a uma molécula teriam a mesma forma de linha e taxas de relaxação. Um único valor de T_1 seria observado neste caso, o qual seria fundamentalmente determinado pela dinâmica dos spins associada aos movimentos na presença de choques entre moléculas.

Conforme a proposta estabelecida neste trabalho, as moléculas de dietilamina assumem uma organização particular, caracterizada pela sua estrutura "self-assembled". Fica evidente no estudo da forma de linha que, desta estrutura auto-organizada resulta num padrão de linha complexo que somente pode ser analisada em termos de mais de duas componentes largas, associadas a spins não equivalentes localizados em sítios que possuem dinâmicas distintas. A hipótese de que estes sítios pertencem aos grupos moleculares NH, CH_2 e CH_3, é compatível com os resultados de simulação da forma de linha e resulta em valores teórico-experimentais para os respectivos Segundos Momentos (M_2) associados. Valores maiores de M_2 foram atribuídos aos grupos que se

encontram mais próximos da *superfície* do aglomerado e portanto sujeitos a interações dipolares adicionais com aglomerados vizinhos (interações "inter-clusters"). Conseqüentemente, espécies nucleares pertencentes a estes grupos apresentariam uma taxa de relaxação maior. Espécies nucleares localizadas no interior do aglomerado estariam mais isoladas e relaxariam mais lentamente.

Além disto, os valores de M_2 que foram calculados para ajustar a forma de linha puderam ser utilizados para prever a forma do decaimento associado à relaxação spin-rede. A eq. 13 válida no contexto de um processo de relaxação que envolve diferentes sítios independentes, pode ser utilizada de forma aproximada para modelar a situação encontrada aqui. O modelo proposto, esquematizado na Figura 6 mostrou-se capaz de interpretar de forma coerente ambos os resultados experimentais: forma de linha e taxas de relaxação.

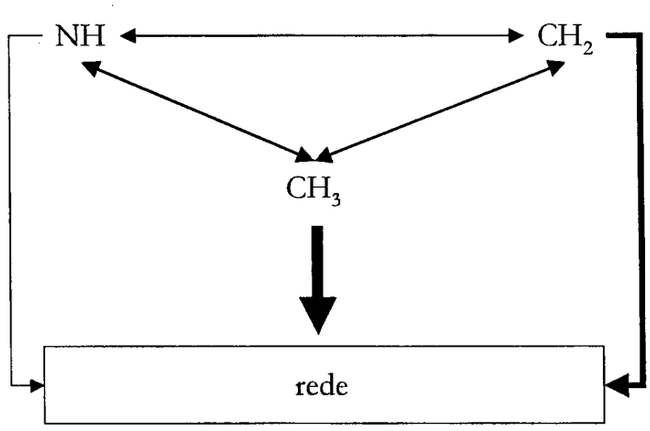


Figura 15 – Esquema indicando o acoplamento dipolar sentido entre os núcleos de cada um dos grupos que constituem a molécula de dietilamina. As setas mais espessas indicam uma forte interação e as mais finas uma interação mais fraca entre os grupos. Esta diferença na intensidade das interações, aliada as próprias diferenças de mobilidade de cada grupo, seria uma provável fonte do comportamento não-exponencial da relaxação spin-rede.

Em relação a dependência térmica apresentada pelas amplitudes dos dois tempos de relaxação spin-rede, que variou de maneira sistemática de 10:1 (rápida:lenta)

abaixo de 250 K para 1:1 em 330 K, pode-se assumir duas hipóteses para explicar este tipo de comportamento. A primeira hipótese, mais provável, seria a de que os grupos NH contribuem para a curva de Mz(t) com um tempo de relaxação característico longo a ponto de não ser possível identificar uma terceira componente, mas não tão longo o suficiente de maneira que a variação com a temperatura destes prováveis tempos de relaxação não afetem o processo de ajuste dos dois tempos obtidos experimentalmente. A segunda hipótese poderia ser atribuída a uma possível falta de homogeneidade na estrutura de aglomerados, o que resultaria numa distribuição de tempos de relaxação para cada um dos grupos moleculares. Desta maneira, a aproximação utilizada de duas exponenciais para ajustar o conjunto de dados, seria insuficiente para caracterizar todo o processo de relaxação spin-rede na estrutura de aglomerados.

Os valores de M_2 calculados a partir das contribuições dos grupos CH_2 e CH_3 no espectro de ^1H ($\Delta M_2 \approx 35\ G^2$ e $220\ G^2$ respectivamente), podem ser utilizados na eq. 14 para ajustar os dados experimentais de ambas as componentes da relaxação (rápida e lenta), tendo como parâmetros ajustáveis somente E_a e τ_o . Os resultados deste ajuste estão mostrados na Figura 14 (linhas sólidas e tracejadas), assumindo E_a $(CH_3) = 0.12 \pm 0.01$ eV, E_a $(CH_2) = 0.10 \pm 0.02$eV, τ_o $(CH_3) = 2 \times 10^{-12}$ s e τ_o $(CH_2) = 1 \times 10^{-11}$ s. Embora haja uma razoável dispersão nos dados de $1/T_{1b}^{-1}$, o ajuste resultante parece mostrar que o máximo da taxa de relaxação da componente lenta ocorre em uma temperatura maior ($\approx$ 210 K) que no caso da componente rápida (200 K), sugerindo que os grupos CH_2 possuem menor mobilidade se comparados aos grupos CH_3.

Outro fato que chama a atenção nas medidas de T_1 no intercalado com x = 0.1, são os baixos valores obtidos para o tempo de relaxação spin-rede. Estes variaram desde 1.5 ms até 16.5 ms para T_{1a} e 11.3 ms até 45.0 ms para T_{1b}. Uma possível explicação para este fato pode ser atribuída a presença de pequenas quantidades de impurezas

paramagnéticas responsáveis por diminuir drasticamente os valores de T_1. Este mecanismo de relaxação que acopla os momentos de dipolo magnético dos núcleos com os momentos de dipolo eletrônico das impurezas paramagnéticas, foi utilizado por Slade et al. [54] para explicar as anomalias nos tempos de relaxação do ^1H no sistema NH_4 β-alumina. No entanto, os resultados de RPE indicam que somente um sinal muito fraco em $g \approx 2$ foi observado em ambos os compostos de intercalação, o qual está associado com a estrutura cristalina formada pelos íons Mo^V cercado por átomos de enxofre (S) ou os mesmos íons Mo^V numa simetria axial [30]. Como foi demonstrado anteriormente para o caso do intercalado com x = 0.1, a explicação para os baixos valores medidos dos tempos de relaxação advém basicamente dos (i) altos valores encontrados para o M_2 do próton devido ao arranjo particular do grupo dietilamina na matriz de intercalação, e possivelmente (ii) da modulação das interações dipolares heteronucleares H-Li causadas pelos rápidos movimentos do lítio ("exchange") no "cluster" Li_3.

Para o intercalado com x = 0.7, foi possível identificar através do comportamento da taxa de relaxação spin-rede (Figura 16), parâmetros dinâmicos relativos a E_a e ao τ_o que caracterizam os movimentos moleculares das moléculas de dietilamina inseridas nas matrizes de intercalação. O procedimento adotado para obter a energia de ativação a partir do máximo de $1/T_1$ é o mesmo descrito na seção 1.4 deste capítulo, a diferença está na condição $\omega_o\tau_c$ que desta vez é >> 1, ou seja, corresponde a região de baixas temperaturas à direita do máximo de $1/T_1$. Para completar a análise dinâmica, resta calcular o valor de τ_o, obtido da condição do máximo da taxa de relaxação, $\omega_o\tau_c = 0.6$. Os resultados encontrados foram $E_a = 0.10 \pm 0.03$ eV e $\tau_o = 8 \times 10^{-12}$ s. Com estes dois parâmetros, E_a e τ_o, pode-se calcular o valor do tempo de correlação (τ_c) para qualquer temperatura.

A partir do comportamento apresentado por $1/T_1$ para o intercalado com x = 0.7, pode-se assumir que os grupos NH's e CH's que compõem a molécula intercalada estão relaxando sob uma mesma taxa (apresentam funções densidade espectral $J(\omega)$ semelhantes), resultando num valor comum para $1/T_1$ que corresponde as contribuições de cada um dos grupos. Desta maneira, poderia-se pensar que a molécula de dietilamina no intercalado com x = 0.7 não se encontra num estado dinâmico tão restrito quando comparada ao caso do intercalado com x = 0.1 (molécula de dietilamina coordenando os lítios da estrutura de "cluster"). Duas hipóteses poderiam explicar tal comportamento apresentado pelas taxas de relaxação no intercalado com x = 0.7: **i)** molécula de dietilamina apresentando movimentos de re-orientação isotrópicos; **ii)** molécula apresentando movimentos libracionais parcialmente restritos. Em ambas as hipóteses apresentadas, as funções densidades espectrais $J(\omega)$ são as mesmas para cada um dos spins que compõem os grupos NH's e CH's da molécula de dietilamina no intercaldo com x = 0.7.

O comportamento dinâmico apresentado pelo intercalado com x = 0.7 não é compatível com a escala de tempos de movimentos do tipo "exchange". Este fato indica que possivelmente neste sistema (x = 0.7), não há a formação de estrutura de "clusters" triangulares Li_3 coordenados por moléculas de dietilamina, e que provavelmente os movimentos do núcleos de lítio na matriz de MoS_2 podem ser do tipo de difusão.

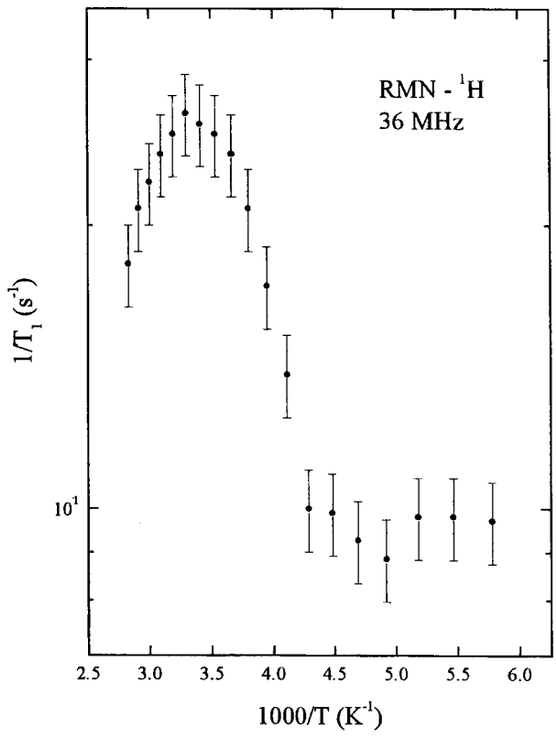


Figura 16 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H com o inverso da temperatura para o intercalado com x =0.7.

2. Compostos de intercalação $Li_{0.1}MoS_2[X]$ X = $C_8H_{18}NH$ (dibutilamina), $C_{10}H_{22}NH$ (dipentilamina) e $C_{12}H_{22}N_2H$.(diciclohexilamina)

A 2º parte dos estudos envolve os compostos de intercalação de lítio $Li_{0.1}MoS_2[X]_y$, com X = $C_8H_{18}NH$ (y = 0.19), $C_{10}H_{22}NH$ (y = 0.11), $C_{12}H_{22}N_2H$ (y = 0.21) correspondendo respectivamente as moléculas de *dibutilamina*, *dipentilamina* e *diciclohexilamina*, sendo y a razão entre mol(molécula intercalada)/mol(matriz de MoS_2). A natureza de cada uma das moléculas de amina utilizadas como espécies intercalantes provoca diferentes aumentos na distância interlaminar da matriz de MoS_2, resultando nos seguintes parâmetros de expansão de rede [28]: Δc = 3.90 Å, 4.04 Å e 4.45 Å, respectivamente para as moléculas de dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina.

Foram realizadas medidas de formas de linha a baixas temperaturas (rede rígida/ausência de movimentos) com e sem desacoplamento de prótons (para o caso do lítio), referentes aos núcleos de ^1H (36 MHz) e ^7Li (155.4 MHz), a fim de estimar parâmetros estruturais (distâncias interatômicos) que contribuem para a formação de um modelo estrutural das espécies intercaladas. Também foi empregado o regime de temperaturas variáveis para aquisição das formas de linhas, com intuito de se caracterizar processos dinâmicos distintos nas moléculas orgânicas intercaladas, além de obter informações acerca da dinâmica iônica (energias de ativação, E_a, e tempos de correlação, τ_c, dos movimentos termicamente ativados).

Medidas dos tempos de relaxação spin-rede nos referenciais rotante ($T_{1\rho}$) (somente para o caso da ressonância de prótons) e fixo do laboratório (T_1), também foram realizadas variando-se a temperatura, a fim de obter não somente parâmetros dinâmicos, mas uma melhor compreensão dos mecanismos de relaxação dominantes

envolvidos no sistema (para o caso do ^7Li de spin 3/2, é possível fazer uma estimativa da constante de acoplamento quadrupolar, C_Q).

2.1. Espectro de ^7Li

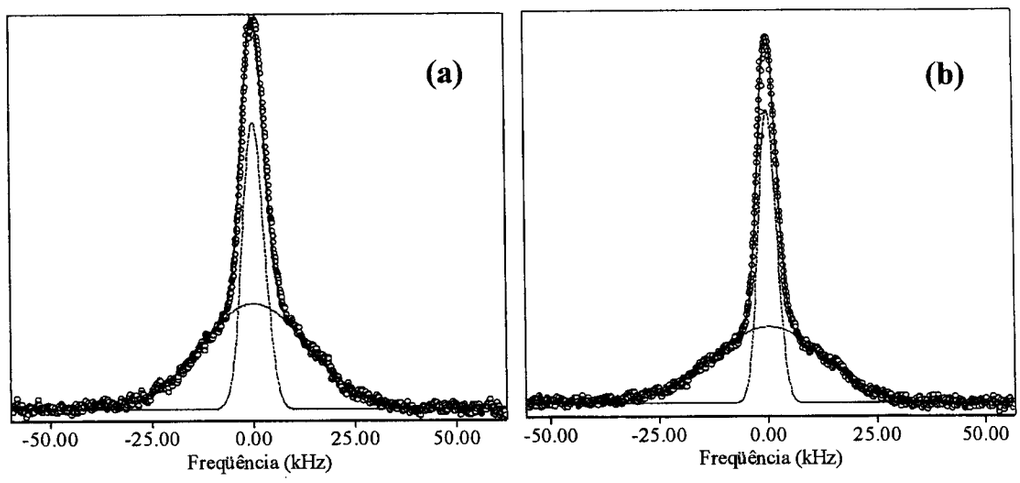


Figura 17 – Formas de linha do ^7Li sem desacoplamento (a) e com desacoplamento (b) de próton, adquiridas a 173 K para o intercalado com X = $C_8H_{18}NH$ (dibutilamina).

As formas de linha de ressonância magnética mostradas na Figura 17 sem, (a), e com, (b), desacoplamento de ^1H, são características a um sistema de spins com I = 3/2 (seção 1.2 deste capítulo), consistindo de uma linha central associada com as interações dipolares, superpostas a uma linha larga de base (≈ 25 kHz) atribuída a uma distribuição de satélites quadrupolares. Esta base larga tem sua origem no acoplamento quadrupolar em primeira ordem entre o momento de quadrupolo do núcleo e os gradientes de campo elétrico que o circundam. Outro ponto importante a ser notado é o fato desta linha ser alargada devido à heterogeneidade dos componentes de intercalação, responsável por provocar uma grande distribuição desses gradientes de campo elétrico.

Levando em consideração que os efeitos de acoplamento quadrupolar de segunda ordem, que poderiam contribuir para a linha central, são desprezíveis frente ao

acoplamento dipolar, então para linha central estão incluídas todas as interações dipolares entre os núcleos de ^{7}Li-^{7}Li (homonucleares) e ^{7}Li-^{1}H (heteronucleares). As demais interações dipolares entre os íons de lítio com outros núcleos são desprezíveis.

Utilizando o mesmo método descrito na seção 1.2 deste capítulo, pode-se fazer uma estimativa do Segundo Momento M_2 do lítio, a partir do valor da largura de linha central (gaussiana) a meia altura dos espectros com/sem desacoplamento de próton. No caso em que não há desacoplamento de prótons, contribui para a linha central as interações dipolares Li-Li e Li-H, ou seja, $M_2(Li) = M_2(Li\text{-}Li) + M_2(Li\text{-}H)$. Todavia, para o caso em que houve desacoplamento de prótons, o único tipo de interação que resta ao sistema é Li-Li, uma vez que a irradiação seletiva pela r.f. dos núcleos de ^{1}H, durante o processo de aquisição dos espectros de ressonância de ^{7}Li, elimina qualquer contribuição dipolar dos hidrogênios com os demais núcleos do sistema. Os valores destas interações dipolares homo e heteronucleares, representadas por M_2, depende fundamentalmente das distâncias médias envolvidas entre os núcleos (eq. 1 e eq. 2), desta forma torna-se possível a estimativa dos parâmetros estruturais nestes sistemas de intercalação através do estudo das formas de linha.

Para realizar o ajuste das linhas de ressonância do lítio (central e base larga), utilizou-se funções do tipo gaussianas. Para o caso da componente larga, observou-se que as linhas nos três intercalados se manteve em torno de 30 ± 5 kHz. Os resultados obtidos para a componente central estão resumidos na Tabela 4 que mostra os valores em unidades de freqüência e de campo magnético, dos espectros com e sem desacoplamento de prótons.

Tabela 4 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^{7}Li c/s desacoplamento de prótons.

molécula intercalada	sem desacoplamento M_2(Li-Li) + (Li-H)	com desacoplamento M_2(Li-Li)
X = $C_8H_{18}NH$ (Dibutilamina)	6.3 kHz (ou 2.6 G^2)	4.9 kHz (ou 1.6 G^2)
X = $C_{10}H_{22}NH$ (Dipentilamina)	7.0 kHz (ou 3.2 G^2)	4.8 kHz (ou 1.5 G^2)
X = $C_{12}H_{22}N_2H$ (Diciclohexilamina)	9.8 kHz (ou 6.3 G^2)	3.7 kHz (ou 0.9 G^2)

Para fazer o cálculo das possíveis distâncias internucleares entre os núcleos de lítio (spin 3/2), utilizou-se a eq. 1 (*Método dos Momentos de Van Vleck*) sob a condição de ausência de movimentos (regime de rede rígida), isto é:

eq. 15

$$M_2(\mathrm{Li-Li}) = \frac{9}{4}\gamma_{\mathrm{Li}}^2\,\hbar^2\,N\frac{1}{r_{jk}^6}$$

onde *N* corresponde ao número total de *primeiros vizinhos equivalentes* de lítio e r_{jk} à distância entre os núcleos.

Utilizando os valores obtidos para M_2 com desacoplamento, isto é, M_2(Li-Li) na eq. 15, pode-se fazer estimativas para as distâncias entre os núcleos de lítio em função da variável *N*, que a princípio ainda não se conhece. Os resultados obtidos fornecem uma boa visão da proximidade entre os íons de lítio, podendo contribuir de forma bastante significativa para a proposição de um possível modelo estrutural (ou de

coordenações) entre estes núcleos intercalados na matriz de MoS_2. A Tabela 5 resume todos os resultados obtidos através desta análise.

Tabela 5 – Estimativas das distâncias internucleares r_{jk} entre os núcleos de lítio para 4 valores de primeiros vizinhos equivalentes *N*, nos três compostos de intercalação.

molécula	N	r_{jk} (Å)
Dibutilamina	1	2.31
	2	2.60
	3	2.78
	4	2.92
Dipentilamina	1	2.34
	2	2.63
	3	2.81
	4	2.95
Diciclohexilamina	1	2.55
	2	2.86
	3	3.06
	4	3.21

O comportamento químico do lítio mostra uma considerável tendência para a formação de estruturas de agregados ou "clusters", em solução e também no estado sólido. Existe um número suficiente de exemplos demonstrando que compostos organo-lítio metálicos tendem a formar agregados [37]. O número de coordenações mais favorável para o lítio é 5, 6 e 7, embora também seja possível a formação de

estruturas triangulares e tetraédricas [8]. De maneira análoga ao que foi feito para o intercalado com dietilamina, a tendência para a formação de "clusters" de lítio também será levada em consideração a fim de se verificar a possibilidade de existência de tais estruturas nos intercalados com as moléculas de dibutil, dipentil e diciclohexilamina, tomando por base os resultados da Tabela 5.

O processo de intercalação de moléculas com grupos aminas na matriz de MoS_2 será descrito aqui analisando sob um ponto de vista geométrico. Para este propósito, será assumido que as moléculas intercaladas se encontram nos seguintes estados: **i)** configuração próxima a de um gás, cujas dimensões podem ser obtidas a partir de modelos que levam em consideração o raio atômico de van der Waals e a otimização da geometria molecular; **ii)** as moléculas se encontram dispostas com os seus eixos mais longos paralelos às camadas de MoS_2; e **iii)** elas podem fazer rotações livres em torno de seus eixos moleculares.

Do ponto de vista da distância interlaminar disponível para cada um dos compostos de intercalação que utilizam as moléculas da Tabela 5, 10.04 Å, 10.18 Å e 10.59 Å para as moléculas de dibutil, dipentil e diciclohexilamina respectivamente, é muito pouco provável que ocorra a formação de "clusters" de lítio coordenados pelas moléculas com grupos aminas, que apresentem estruturas com mais de 3 lítios. Isto não seria possível, uma vez que os lítios estão sempre coordenando suas respectivas moléculas, formando as estruturas de agregados que devem estar contidas nos limites dos planos de intercalação, cuja distância média é da ordem de 10.2 Å.

Eliminada a possibilidade de formação de "clusters" com mais de 3 lítios, será assumido, com base na literatura [37], que há uma maior probabilidade da formação de

---

[8] Estruturas tetraédricas perfeitas de átomos de lítio Li_4 podem ser encontradas coordenando grupos metil, com distâncias Li-Li de 2.68 Å. Algumas reações de metil-lítio com a molécula $(CH_3)_2NCH_2$ - $CH_2N(CH_3)_2$ (TMEDA), produzem estruturas tetraédricas com distâncias Li-Li ainda menores, da ordem de 2.56 Å.

uma estrutura planar de "clusters" triangulares de lítio (Li_3) [9], cujas distâncias Li-Li obtidas por RMN estão relacionadas na Tabela 5 (N = 2).

Para o intercalado com dibutilamina, cuja razão molécula:lítio é de 2:1, o valor obtido experimentalmente para o diâmetro molecular ~ 3.9 Å [55], é próximo ao obtido para a molécula de dietilamina (~ 3.7 Å) onde se observa a formação de uma estrutura de agregados (Figura 6). Neste sentido, pode-se sugerir que a probabilidade de formação de "clusters" Li_3 com cada lítio sendo coordenado por duas moléculas de dibutilamina, é bastante alta. Outro ponto a ser destacado diz respeito ao valor calculado para o diâmetro molecular (~ 4.9 Å) maior que o obtido experimentalmente, indicando que há uma severa contração molecular no estado intercalado. Este fato está de acordo com os resultados obtidos a partir das análises dos espectros de ^1H na rede rígida, onde se constatou altos valores de M_2.

Para o intercalado com dipentilamina, o valor obtido experimentalmente para o diâmetro molecular (~ 4.1 Å) é levemente superior ao obtido para a molécula de dietilamina, no entanto a estequiometria deste intercalado indica que a razão molécula:lítio é de 1:1. Portanto, a hipótese de formação de "clusters" Li_3 com cada lítio sendo coordenado por uma molécula de dipentilamina poderá ainda existir, porém de maneira menos provável quando comparada ao caso do intercalado com dibutilamina.

Em relação ao intercalado com a molécula de diciclohexilamina, é pouco provável que os lítios formem "clusters" Li_3, uma vez que a distância obtida experimentalmente para o diâmetro molecular (~ 4.5 Å) é superior a obtida para o intercalado com dietilamina. Além disto, a razão molécula:lítio é de 2:1, o que dificulta a acomodação das moléculas lado-a-lado numa estrutura planar do tipo Li_3. Levando em conta as restrições geométricas deste intercalado, uma das hipóteses para explicar os

[9] Não se descarta a possibilidade da formação de agregados de pares de lítio, como será visto para o caso do intercalado com a molécula de diciclohexilamina.

altos valores observados para o M_2(Li-Li), é a de que os lítios estão se organizando aos pares, cada qual coordenado por duas moléculas de diciclohexilamina.

2.2. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^{7}Li com a temperatura

O processo de estreitamento das linhas com a temperatura ("*Motional Narrowing*") tem início quando a taxa de flutuação dos campos locais dipolares ou dos gradientes de campo elétrico é comparável ao valor da largura de linha em baixas temperaturas (nos limites da "rede rígida", ou seja, imediatamente antes da linha começar a estreitar devido ao movimento).

O gráfico da figura seguinte mostra o estreitamento das linhas de ressonância do núcleo de ^{7}Li para os compostos de intercalação com dibutilamina e dipentilamina.

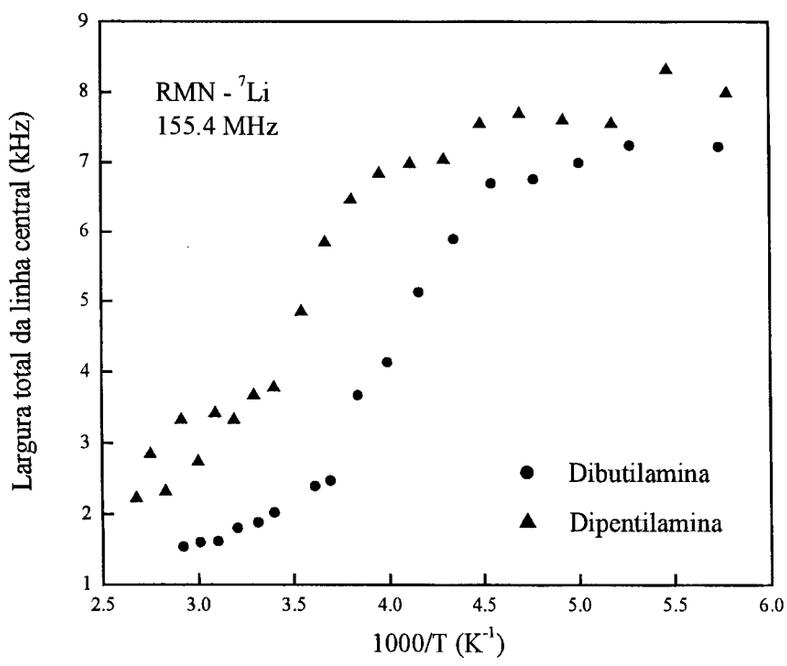


Figura 18 – Evolução dos valores de largura de linha central total a meia altura do ^{7}Li em função do inverso da temperatura para os intercalados com dibutilamina e dipentilamina.

Nos dois compostos de intercalação foram utilizadas funções do tipo gaussianas para ajustar os espectros em baixas temperaturas. No entanto, a partir do início do processo de estreitamento, foi necessário ajustar os espectros por meio de funções do tipo lorentzianas . Em ambos os intercalados (dibutilamina e dipentilamina), observou-se que a temperatura em que tem início o estreitamento das linhas é aproximadamente igual, ocorrendo em torno de 250 K. Este fato sugere uma equivalência na escala dinâmica dos movimentos iônicos nos dois sistemas. Os valores de largura de linha variaram de 7.5 ± 1.0 kHz para 2.5 ± 0.5 kHz e 6.0 ± 1.0 kHz para 1.5 ± 0.5 kHz nos intercalados com dipentilamina e dibutilamina respectivamente, entre 250 a 330 K.

Através da expressão modificada de *Bloembergen*, *Purcel* e *Pound* (modelo BPP modificado, eq. 4), que relaciona o tempo de correlação dos movimentos termicamente ativados com os valores de largura de linha, pode-se estimar os valores de energia de ativação da Lei de Arrhenius. Entretanto, tentativas para obter este parâmetro (E_a) para o caso dos núcleos de ^7Li, não foram bem sucedidas devido à dispersão encontrada no ajuste das curvas de $\ln(1/\tau_c)$ *vs* 1000/T obtidas através do modelo.

2.3. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li

Foram realizadas medidas de relaxação spin-rede (T_1) variando-se a temperatura de 370 K até 170 K, com objetivo de se detectar possíveis processos dinâmicos que causam máximos na taxa de relaxação ($1/T_1$).

As medidas dos tempos de relaxação spin-rede do núcleo de ^7Li dos intercalados com dibutil, dipentil e diciclohexilamina, mostraram que a curva de recuperação da magnetização longitudinal ao equilíbrio, $M_z(t)$, apresentou um comportamento do tipo

não-exponencial em toda a faixa de temperatura. O gráfico da Figura 19 mostra este tipo de comportamento para o intercalado com dibutilamina adquirido a 330 K.

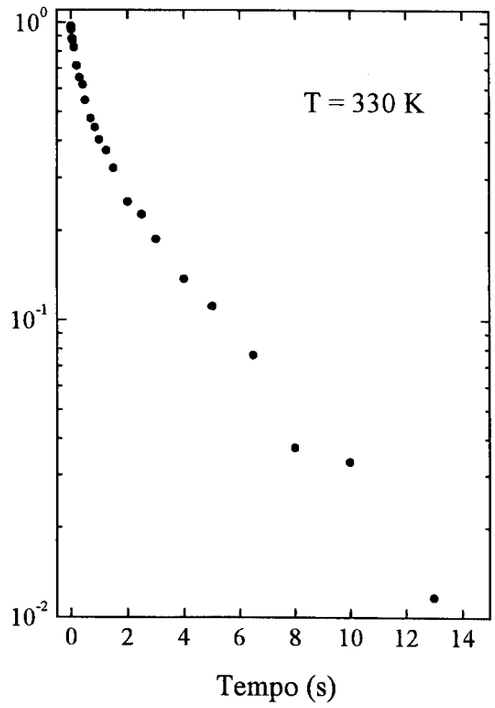


Figura 19 – Curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^7Li mostrando um comportamento do tipo não-exponencial para o intercalado com dibutilamina.

O tipo de ajuste empregado nas curvas de $M_z(t)$ do ^7Li que apresentou os melhores resultados para o composto de intercalação com dibutilamina foi através da função "*Stretched Exponential*", enquanto que para os intercalados com dipentil e diciclohexilamina, não foi possível qualquer tipo de ajuste devido aos altos valores de tempos de relaxação observados ($T_1 > 35 \pm 5$ s) e a baixa relação sinal/ruído, que tornaram impraticável o processo de ajuste.

A função "*Stretched Exponential*" foi proposta originalmente por Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [56, 57], sendo expressa da seguinte forma:

eq. 16

$$M_Z(t) = M_O\left[1 - \exp\left(t/T_1\right)^{\beta}\right]$$

Este tipo de ajuste fornece um valor médio para o tempo de relaxação spin-rede - $\langle T_1 \rangle$, resultante de uma distribuição de tempos de relaxação. O parâmetro β na eq. 16 ("*stretch parameter*", $0 < \beta \leq 1$) está diretamente relacionado a largura da distribuição dos valores de T_1, onde $\beta = 1$ reflete uma distribuição infinitamente estreita (caso da exponencial simples) e $\beta = 0$ reflete uma distribuição infinitamente larga.

A natureza deste comportamento não-exponencial encontrado nos intercalados pode ser explicada das seguintes formas: *i)* pela presença de uma distribuição heterogênea de tempos de correlação dos movimentos apresentados pelas espécies inseridas (distribuídas de forma aleatória), onde processos lentos e rápidos ocorrem simultaneamente, ou *ii)* sistemas homogêneos onde os processos lentos e rápidos ocorrem em série, dando lugar a um comportamento também do tipo não-exponencial [58].

A Figura 20 mostra a dependência com a temperatura dos valores das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li, bem como a variação do parâmetro β (gráfico menor da Figura 20), para o intercalado com dibutilamina.

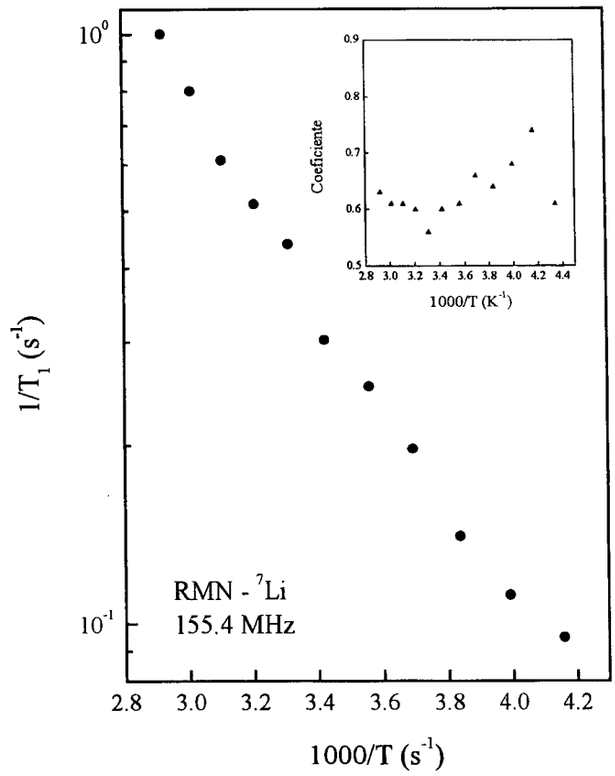


Figura 20 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{7}Li com o inverso da temperatura para o intercalado com dibutilamina.

Como se pode verificar no gráfico acima, há uma forte dependência com a temperatura dos valores de $1/T_1$ (acima de $T \approx 250$ K a relaxação varia de uma ordem de grandeza), no entanto, não foi observado um máximo bem definido de $1/T_1$ para o intercalado com dibutilamina. Este comportamento na relaxação sugere que a dinâmica iônica para esta composição é mais lenta que o intercalado com dietilamina (seção 1 deste capítulo) que apresentou um máximo definido para $1/T_1$, com uma energia de ativação semelhante. Outro ponto a ser notado é que o parâmetro β permanece aproximadamente constante e igual a 0.6, indicando que há uma boa consistência no processo de ajuste das curvas de $M_z(t)$ pelas funções *stretched*. Este fato também sugere a presença de uma certa coerência na distribuição dos tempos de correlação associados à "mistura" de movimentos rápidos/lentos executados pelos íons de lítio.

Utilizando-se da Lei de Arrhenius para os movimentos termicamente ativados (eq. 3) foi possível estimar a partir da inclinação da reta obtida pelo gráfico de $\ln(1/T_1)$ *vs* 1000/T um valor de energia de ativação $E_a = 0.17 \pm 0.02$ eV que é muito próximo do obtido para o intercalado com dietilamina. Este valor é consistente com os encontrados na literatura de compostos de intercalação de metais dicalcogêneos estudados por RMN de ^{7}Li, que variam entre 0.1 a 0.3 eV [16, 17, 19, 59].

Uma vez que o ^{7}Li (I = 3/2), apresenta além do seu momento de dipolo magnético característico, momento de quadrupolo, os mecanismos que contribuem para a relaxação observada são as interações dipolares (natureza magnética) e quadrupolares (natureza elétrica). Pode-se fazer uma estimativa da contribuição de cada um dos mecanismos nos intercalados com dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina, da mesma forma como foi feita para o intercalado com dietilamina na seção 1.4 deste capítulo.

Inicialmente, deve-se levar em consideração o fato de que os valores medidos de T_1 do ^{7}Li apresentam as contribuições dipolares e quadrupolares superpostas, ou seja:

eq. 17
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{TOTAL} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{dipolar} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{quadrupolar}$$

Para estimar a contribuição dipolar na relaxação spin-rede na posição do máximo ($\omega_o\tau_c \approx 0.6$) da amostra com dibutilamina, utilizou-se o valor de M_2(Li), obtido da largura de linha do espectro de ^{7}Li a baixa temperatura (rede rígida/ausência de movimentos), na expressão de $(1/T_1)_d$ (eq. 5 na condição de máximo):

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

eq. 18 $$\left(\frac{1}{T_1}\right)_d \cong \frac{\gamma^2 \Delta M_2}{\omega_o}$$

onde ω_o é a freqüência de ressonância do ^7Li e ΔM_2 o Segundo Momento Reduzido.

Utilizando $M_2(Li) = 2.6\ G^2$ (Tabela 4), pode-se fazer a aproximação $\Delta M_2 \approx 2.6\ G^2$ uma vez que os valores de $M_2(Li)$ na rede residual (após o processo de "*Motional Narrowing*") são muito pequenos. O valor encontrado para $(1/T_1)_d \approx 0.3\ s^{-1}$. Uma estimativa mais precisa pode ser obtida usando a equação da relaxação dipolar $(1/T_1)_d$ que diferencia os tipos de interações nucleares (homo/hetero), no entanto, este procedimento torna-se desnecessário uma vez que a correção resultante é pequena.

A etapa seguinte consiste em fazer a estimativa do valor de $(1/T_1)_q$ (na condição de máximo), utilizando para isso o valor da constante de acoplamento quadrupolar, C_Q, obtido da largura de linha do espectro de ^7Li relativo à base larga (transições de spin 3/2 $\leftrightarrow$ 1/2 e -3/2 $\leftrightarrow$ -1/2), dada por ν_q. Utilizando $\nu_q \approx 25 \pm 5$ kHz na expressão que relaciona a constante de acoplamento C_Q com o valor da largura de linha larga do espectro, $\nu_q = 3C_Q/2I(2I\text{-}1)$, encontra-se uma constante de acoplamento $C_Q \approx 60$ kHz, que ao ser aplicada na equação para relaxação spin-rede quadrupolar (eq. 8), sob a condição de máximo, resulta em $(1/T_1)_q \approx 12 \pm 3\ s^{-1}$. Pode-se concluir através do resultado encontrado, que o mecanismo de relaxação quadrupolar é dominante neste sistema com dibutilamina (cálculos semelhantes foram realizados aos outros dois sistemas de intercalação, obtendo-se uma mesma conclusão).

Analisando o comportamento da curva de $1/T_1$ na Figura 20, um provável máximo poderia ser encontrado em aproximadamente 550 K, quando $1/T_1 \sim (1/T_1)_q \approx 12\ s^{-1}$. Utilizando este valor de temperatura e a $E_a = 0.17$ eV (estimada anteriormente)

na equação de Arrhenius (eq. 3) na condição do máximo ($\omega_o\tau_c \approx 0.6$), encontra-se um $\tau_o \approx 1.7 \times 10^{-11}$ s.

A fim de se comparar à escala temporal dos movimentos termicamente ativados entre o intercalado com dibutilamina e com dietilamina (seção 1 deste capítulo), foi feito o gráfico de τ_c *vs* 1000/T.

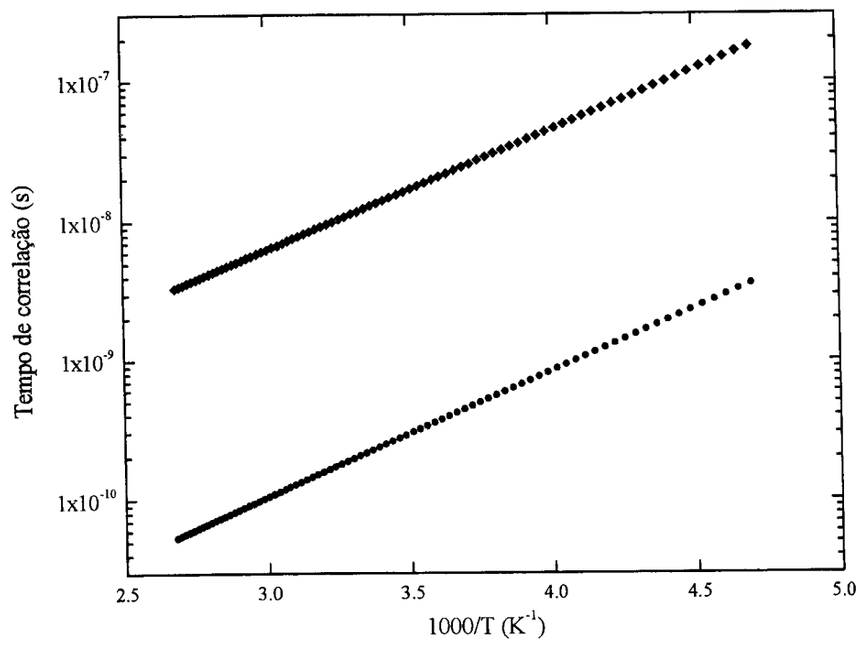


Figura 21 – Simulação dos tempos de correlação dos íons de lítio na faixa de temperatura entre 190K a 350K, utilizando a Lei de Arrhenius, no intercalado com dibutilamina (◆) e dietilamina (●).

Como pode-se observar através desta simulação, os tempos de correlação dos movimentos do lítio são aproximadamente duas ordens de grandeza maiores para o intercalado com dibutilamina em toda a faixa de temperatura, confirmando a hipótese de uma dinâmica iônica mais lenta que a do intercalado com dietilamina que apresenta movimentos rápidos de "exchange". A taxa de "exchange" $k = l/3\tau$ é aproximadamente igual a 2.0×10^9 s^{-1} e 2.7×10^7 s^{-1} para os intercalados com dietilamina e dibutilamina

respectivamente, a temperatura ambiente (300 K). Este resultado mostra que se houver a formação de estruturas de "clusters" no intercalado com dibutilamina, então a taxa de "exchange" é menor (movimentos mais lentos) que a calculada para o intercaldo com dietilamina. Os valores obtidos para os tempos de correlação do intercalado com dibutilamina, são da mesma ordem de magnitude, e em alguns casos mais baixos, que os encontrados em outros compostos de intercalação de lítio na mesma faixa de temperatura [11, 15, 19]. Deve-se lembrar no entanto, que os mecanismos dinâmicos presentes nos sistemas de intercalação observados na literatura podem não ser os mesmos apresentados pelo intercalado com dibutilamina deste trabalho.

2.4. Espectro de ^1H

A Figura 22 mostra uma seqüência de espectros de ressonância do ^1H (36 MHz, spin 1/2) medidos em função da temperaturas para o intercalado com dibutilamina. Pode-se verificar na figura, que os espectros (essencialmente dipolares pelo fato do núcleo de ^1H não apresentar momento de quadrupolo elétrico) adquiridos em baixas temperaturas (110 K < T < 130 K) apresentam "ombros" relacionados a uma estrutura de dupletos e tripletos relativos aos grupos CH_2 e CH_3 respectivamente, que são os constituintes da molécula de dibutilamina.

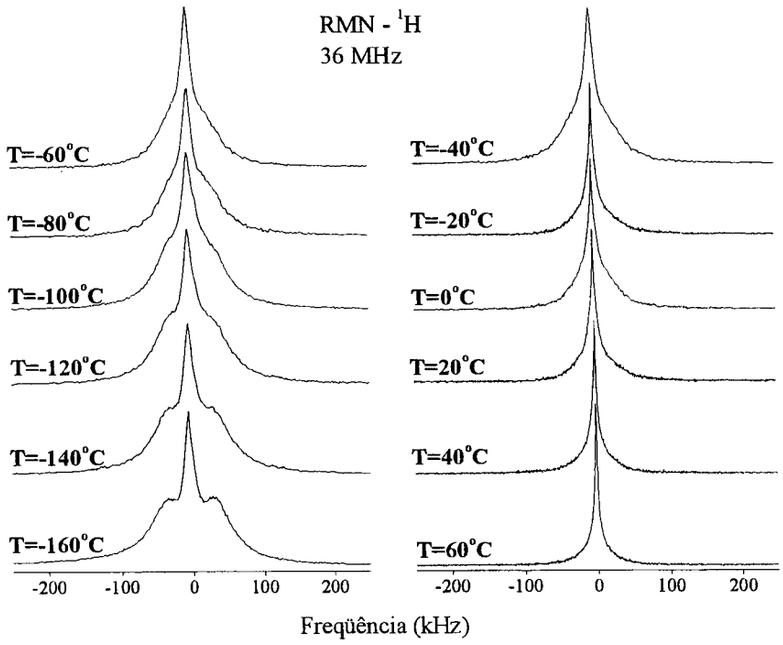


Figura 22 – Gráfico mostrando a evolução com a temperatura dos espectros de ressonância do ^1H para o intercalado com dibutilamina.

Outro ponto a ser notado na figura acima é a clara dependência com a temperatura apresentada pelos espectros de ^1H. Está dependência térmica é causada basicamente pela mobilidade das espécies protônicas inseridas na matriz (movimentos de rotação dos grupos CH's em torno de um eixo de simetria e/ou translação da molécula como um todo), que modula as interações dipolares homonucleares (H-H) e heteronucleares (H-Li), promediando-as a valores próximos de zero e desta forma estreitando as linhas de ressonância - "*Motional Narrowing*".

2.5. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^1H com a temperatura

Para este estudo, foram realizados ajustes somente da componente central dos espectros de ressonância de ^1H, utilizando funções gaussianas na rede-rígida e

posteriormente funções lorentzianas quando tem início o processo de estreitamento. Esta dependência com a temperatura dos valores de largura de linha de ressonância, irá fornecer parâmetros dinâmicos relativos a mobilidade das moléculas de dibutilamina e dipentilamina intercaladas na matriz de MoS_2 [10].

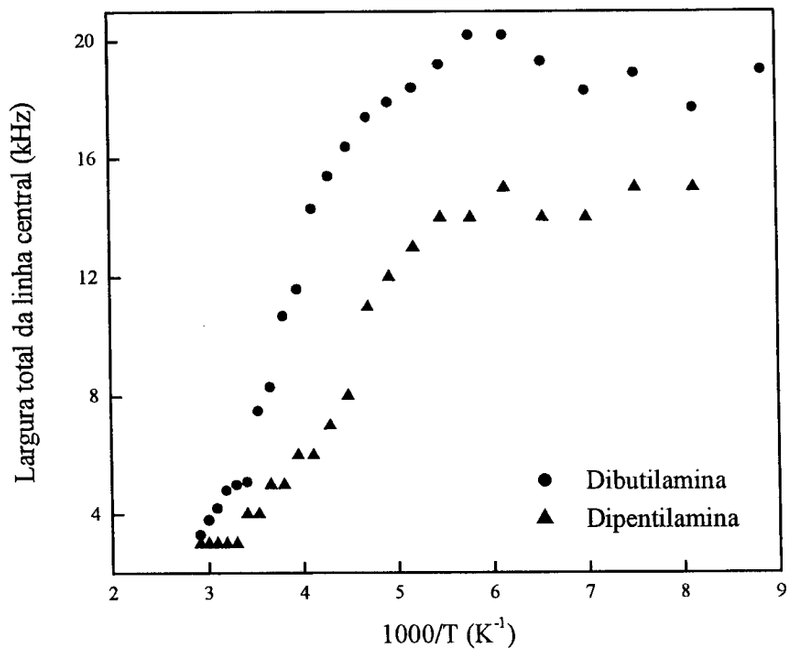


Figura 23 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^1H em função do inverso da temperatura para os intercalados com dibutilamina e dipentilamina.

Pode-se observar no gráfico da Figura 23 que ambos os sistemas mostraram um estreitamento das linhas iniciando aproximadamente a mesma temperatura (T > 180 K) mas com valores de largura de linha na rede-rígida diferentes. Estes resultados sugerem um comportamento dinâmico semelhante a ambas as moléculas, porém uma conformação molecular diferente entre elas. Provavelmente, apesar de apresentarem

[10] Ao analisar a componente central do espectro de ^1H, associada em sua maior parte com os grupos NH das moléculas de dibutil e dipentilamina, e de maneira menos expressiva aos grupos CH_2 e CH_3, o processo dinâmico que está causando o estreitamento das linhas de ressonância pode ser associado aos movimentos dos dois grupos CH's que modulam o campo local sentido pelos hidrogênio pertencente aos grupos NH's.

conformações diferentes, a molécula de dibutilamina apresenta uma geometria molecular mais compacta que a de dipentilamina, quando ambas são intercaladas na matriz de MoS_2. Esta hipótese é baseada no fato de que o valor da largura de linha de rede-rígida da molécula de dibutilamina e, portanto, o Segundo Momento ($M_2 \propto 1/r_{jk}^6$), é maior, $(\Delta\nu_d)_{dibutilamina} \approx 19 \pm 2$ kHz, que o encontrado para a molécula de dipentilamina, $(\Delta\nu_d)_{dipentilamina} \approx 14 \pm 1$ kHz.

A partir do modelo BPP modificado (eq. 4, seção 1.3 deste capítulo), foram estimadas energias de ativação (E_a) de 0.16 ± 0.05 eV e 0.12 ± 0.05 eV para as moléculas de dibutilamina e dipentilamina respectivamente, relativas as dinâmicas conjuntas dos grupos CH's que modulam o campo local dos grupos NH's.

2.6. Relaxação spin-rede do ^{1}H nos referenciais rotante ($T_{1\rho}$) e fixo (T_1) do laboratório

Foram realizadas medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) nos referenciais rotante [11] e do laboratório, variando-se a temperatura de 350 K até 120 K, com objetivo de se determinar alguma dependência térmica de pelo menos um dos tempos de relaxação (T_1 ou $T_{1\rho}$), causada por processos dinâmicos das espécies protônicas inseridas. O mecanismo responsável pelo processo de relaxação dos núcleos de ^{1}H corresponde as flutuações de campos locais dipolares devido à modulação das distâncias H-H (inter/intra molecular – interações homonucleares) e H-Li (interações heteronucleares).

---

[11] Estas medidas foram realizadas através da implementação da técnica de $T_{1\rho}$, projeto este que fez parte deste trabalho de Doutorado, encontrando-se em pleno funcionamento e cuja descrição teórica e experimental encontra-se no APÊNDICE desta Tese.

As medidas dos tempos de relaxação spin-rede nos composto de intercalação com dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina, mostraram que a dependência temporal da curva de recuperação da magnetização longitudinal ao equilíbrio, $M_z(t)$, é do tipo não-exponencial em toda a faixa de temperatura pesquisada. A Figura 24 ilustra este comportamento da curva de recuperação $M_z(t)$ em 210 K para o intercalado com a molécula de dibutilamina.

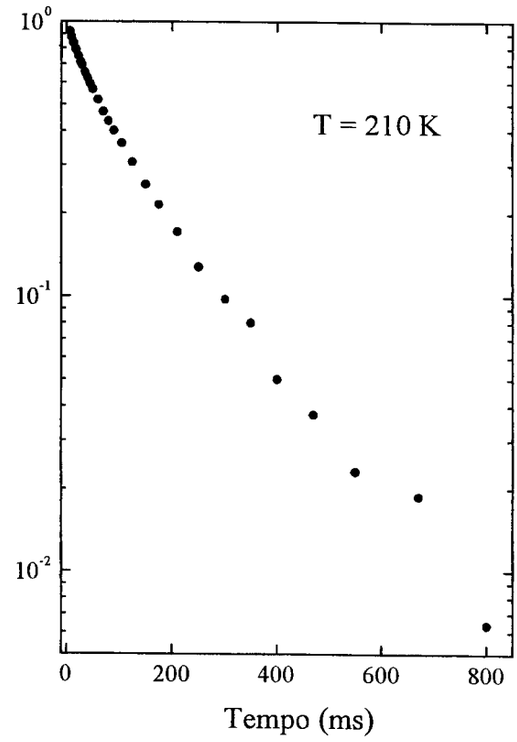


Figura 24 – Curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ do ^1H mostrando um comportamento do tipo não-exponencial para o intercalado com dibutilamina.

Uma vez que o ajuste por exponenciais simples e duplas não apresentaram resultados satisfatórios, optou-se novamente pelo ajuste através das funções "Stretched Exponential" (seção 2.3 deste capítulo) as quais descreveram adequadamente o comportamento das curvas de $M_z(t)$.

Os gráficos da figura abaixo mostram as taxas de relaxação spin-rede do ^1H nos referencias rotante ($1/T_{1\rho}$) e fixo ($1/T_1$) do laboratório, bem como a variação do parâmetro β (gráficos menores na Figura 25), para o intercalado com dibutilamina.

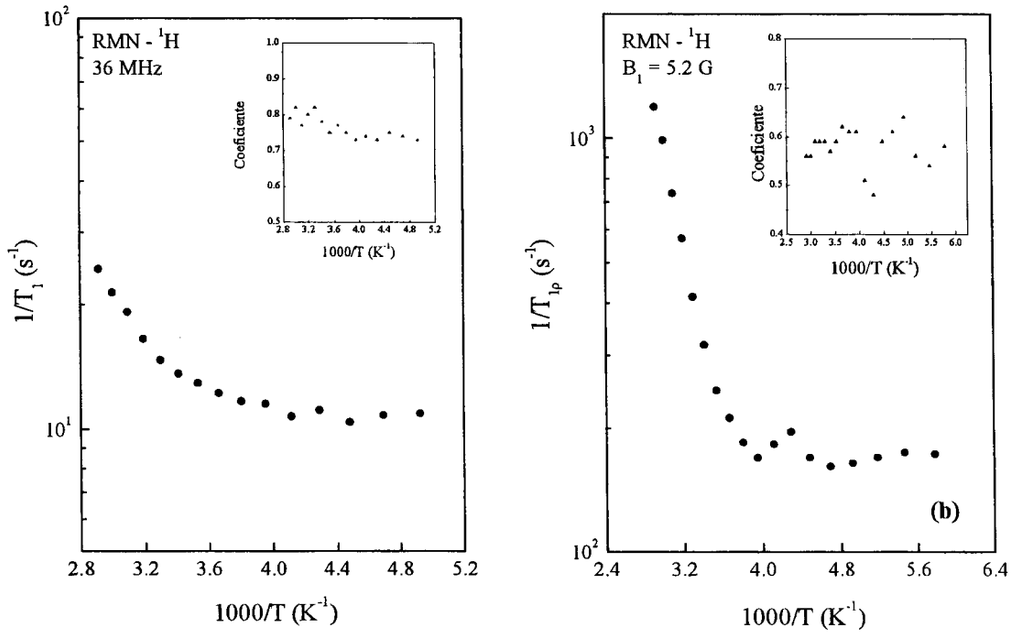


Figura 25 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede do ^1H nos referenciais rotante ($1/T_{1\rho}$, campo de spin-locking B_1 = 5.2 G ou ν_1 = 140 kHz) e fixo ($1/T_1$) do laboratório com o inverso da temperatura para o intercalado com dibutilamina.

No gráfico de $1/T_1$ (Figura 25-a), a dependência com a temperatura dos valores de relaxação não mostraram grandes variações (10 s^{-1} até 25 s^{-1}), no entanto, estes dados sugerem a presença de um provável máximo ocorrendo em altas temperaturas (acima de 350 K que é a temperatura limite de estabilidade química dos nanocompósitos). Este fato é um indicativo de uma escala temporal lenta para os movimentos termicamente ativados da molécula de dibutilamina, quando comparada a escala de tempos detectada por T_1 (10^{-8} s > τ_c > 10^{-10} s).

A fim de se obter as informações dinâmicas referentes a E_a e τ_o da Lei de Arrhenius que caracterizam os movimentos termicamente ativados executados pelas espécies protônicas, foram feitas medidas dos tempos de relaxação spin-rede no referencial rotante, uma vez que está técnica de medida é mais sensível a movimentos mais lentos (da ordem de algumas dezenas ou centenas de kHz) [12].

O gráfico de $1/T_{1\rho}$ (Figura 25-b) mostra uma dependência com a temperatura mais acentuada dos valores de relaxação, iniciando em ≈ 250 K (170 s^{-1}) e finalizando em ≈ 350 K (1200 s^{-1}). Também se observa que o parâmetro β não mostra uma variação significativa, permanecendo entre 0.5 e 0.6, indicando que, assim como no caso do dados de relaxação do ^7Li, também há uma boa consistência no processo de ajuste através de funções *stretched* das curvas de $M_z(t)$ do ^1H. Este fato sugere ainda haver uma certa coerência na distribuição dos tempos de correlação, sugerindo uma "mistura" de processos dinâmicos rápidos e lentos pouco distribuída, isto é, não ocorrem extremos (muito rápido ou muito lento) na escala temporal dos movimentos das espécies protônicas.

Através da Lei de Arrhenius para os movimentos termicamente ativados (eq. 3), foi possível estimar a partir da inclinação da reta obtida pelo gráfico de $\ln(1/T_{1\rho})$ *vs* 1000/T um valor de energia de ativação E_a = 0.23 ± 0.02 eV, o qual é sensivelmente maior que o calculado para o intercalado com dietilamina do estudo anterior (E_a = 0.12 eV). Esta diferença observada entre os valores de energia de ativação dos dois intercalados confirma a tendência de uma mobilidade mais reduzida para a molécula de dibutilamina quando comparada a dietilamina.

---

12) Os detalhes técnicos do experimento de $T_{1\rho}$ (seqüência dos pulsos, "campo de locking B_1", aparato experimental) bem como a teoria envolvida nesse processo de relaxação, encontram-se descritos no APÊNDICE desta tese.

Para completar a análise dinâmica, resta calcular o valor de τ_o, obtido da condição do máximo da relaxação ($1/T_{1\rho}$), $2\omega_1\tau_c \approx 1$. Utilizando o valor do campo de locking convertido em unidade de freqüência angular através da equação de ressonância ($\omega_1 = \gamma_H.B_1$, $\gamma_H = 26751.2$ rad/s.G e $B_1 = 5.2$ G) e a expressão Arrhenius (eq. 3), encontra-se que $\tau_o > 3.5 \times 10^{-9}$ s. Com estes dois parâmetros, E_a e τ_o, pode-se fazer uma estimativa dos tempos de correlação em qualquer temperatura.

CONCLUSÕES – COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO

1. Compostos de intercalação com dietilamina

Os estudos por RMN (formas de linhas e tempos de relaxação) dos núcleos de ^7Li e ^1H relativos aos compostos de intercalação de dietilamina, forneceram subsídios para se propor um modelo estrutural para o intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$, baseado no fato de que o processo de intercalação leva a formação ("self-assembling") dos "clusters" Li_3 estabilizados pelos coordenantes de aminas, inseridos nos espaços interlaminares. Este modelo tem a vantagem de ser consistente com as restrições geométricas impostas pela matriz de MoS_2, bem como é possível através dele explicar de forma bastante satisfatória todos os resultados de RMN nestes sistemas complexos. Através dos estudos de RMN do núcleo de ^7Li, foi possível evidenciar os rápidos movimentos do tipo "exchange" executados pelos íons nos "clusters" triangulares, entre sítios de coordenação equivalentes dentro do agregado. Em relação aos estudos do núcleo de ^1H, foi observado que os altos valores encontrados para o M_2 dos prótons pertencentes aos grupos CH_3 e CH_2, bem como a forte tendência de empacotamento do material intercalado, indicam que os hidrogênios pertencentes aos grupos CH_3 são mais sensíveis as interações dipolares "cluster-cluster". Através do estudo da forma de linha do espectro de ^1H em baixa temperatura (rede rígida), foi possível obter os parâmetros de M_2 que por sua vez puderam ser utilizados para ajustar com sucesso os dados de relaxação spin-rede. Deste ajuste, foi possível fazer uma boa estimativa dos valores de E_a e τ_o, de maneira a caracterizar a dinâmica molecular do sistema. O comportamento do tipo não-exponencial apresentado pelo intercalado com x = 0.1, indica que a mobilidade protônica aumenta para os núcleos localizados próximos as fronteiras do "cluster" de

lítio. Em relação ao intercalado com x = 0.7, foi possível identificar ao menos um processo dinâmico relativo às espécies protônicas inseridas, através do comportamento da largura de linha com a temperatura e ao máximo observado na taxa de relaxação spin-rede. Todavia, acredita-se que para este intercalado (x = 0.7), a alta concentração de íons lítio não favorece a formação dos "clusters" Li_3, o que implica em processos dinâmicos distintos entre os dois compostos (alta e baixa concentração de lítio) tanto para os próprios íons (movimentos de difusão mais lentos que os de "exchange"), quanto para as moléculas de dietilamina.

2. Compostos de intercalação com dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina

Os estudos de RMN relativos aos espectros de rede rígida do núcleo de ^7Li com/sem desacoplamento de prótons dos compostos de intercalação com dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina, demonstraram a presença de estruturas de agregados de lítio. Para o intercalado com a molécula de dibutilamina, há uma grande probabilidade para a formação de "clusters" triangulares de lítio estabilizados por coordenantes de aminas. O valor encontrado para uma disposição de três núcleos de lítio (≈ 2.6 Å), é comparável ao encontrado para o "cluster" de dietilamina, aumentando as chances de formação deste tipo de estrutura no intercalado com dibutilamina. Em relação aos compostos de intercalação com as moléculas de dipentilamina e diciclohexilamina, as possibilidades de formação de estruturas de "clusters" triangulares são mais reduzidas devido aos parâmetros geométricos destas moléculas (por exemplo, o diâmetro molecular), porém não se pode descartar completamente para o intercalado com dipentilamina a existência dos "clusters" Li_3 com cada lítio sendo coordenado por

uma molécula. Para o intercalado com diciclohexilamina, acredita-se que os átomos de lítio estão se dispondo aos pares.

Os resultados do estudo dos processo dinâmicos nestes sistemas, obtidos a partir das medidas de RMN (formas de linha e tempos de relaxação) dos núcleos de ^{7}Li e ^{1}H, mostraram que para o caso do intercalado com dibutilamina, as dinâmicas iônica e molecular são mais lentas que as observadas para o intercalado que contém a molécula de dietilamina. Os resultados obtidos da dinâmica iônica sugerem a presença de movimentos do tipo "exchange" lentos para o intercalado com dibutilamina (taxa de "exchange" da ordem de 10^{7} s^{-1} a temperatura ambiente).

As curvas de recuperação da magnetização longitudinal ao equilíbrio, $M_z(t)$, dos núcleos de ^{1}H e ^{7}Li, foram ajustadas através da função "Stretched Exponential" em toda a faixa de temperatura utilizada nas medidas de RMN. O parâmetro de stretched, β, apresentou uma variação muito pequena em torno de um valor médio, indicando a consistência deste procedimento de ajuste. Além disso, o comportamento não-exponencial apresentado pelos compostos de intercalação com dibutilamina, dipentilamina e diciclohexilamina, pode ser atribuído a uma distribuição de tempos de correlação dos movimentos apresentados pelas espécies inseridas, onde processos lentos e rápidos podem ocorrer simultaneamente ou em série.

Capítulo IV - INTRODUÇÃO AOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O estudo de materiais sólidos que apresentam propriedades de condução iônica e o desenvolvimento de suas aplicações como eletrólitos poliméricos de estado sólido, expandiu-se nos últimos 15 anos até tornar-se uma importante área de pesquisa de natureza multidisciplinar. O interesse despertado no campo da eletroquímica de estado sólido começou a crescer a partir da metade da década dos anos 60 quando pesquisadores da Ford Motor Company anunciaram o desenvolvimento de um novo tipo de bateria onde um eletrólito sólido era utilizado como separação de eletrodos [60]. A crise do petróleo dos anos 70 mostrou a necessidade de se investir no desenvolvimento de baterias e células combustíveis apropriadas para automóveis. Nos anos 90, a crescente demanda por equipamentos eletrônicos compactos e de baixo consumo, bem como as preocupações ambientais, constituíram-se como fatores de pressão para o desenvolvimento tecnológico de sólidos iônicos para o uso em baterias recarregáveis. À medida em que alguns aparelhos portáteis e principalmente os telefones celulares vêm se tornando cada vez menores, aumentam as necessidades por baterias pequenas de espessura fina e formato flexível, exigências que a tecnologia de eletrólitos líquidos não tem conseguido responder de maneira satisfatória.

Atualmente, um grande número de pesquisadores encontram-se envolvidos em estudos sobre novos eletrólitos poliméricos sólidos, seus mecanismos de condução, estratégias para aumentar a condutividade ou modificar outras propriedades destes materiais, tendo como objetivo as aplicações em dispositivos tais como as baterias recarregáveis, sensores, janelas eletrocrômicas e supercapacitores [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71]. O interesse científico e tecnológico despertado por estes materiais pode ser comprovado pelas recentes publicações em revistas como *Nature* e *Advanced*

Materials [64, 65, 66, 67, 68]. Características físico-químico dos eletrólitos poliméricos, assim como a descrição de algumas de suas aplicações, tem sido revistas por vários autores, entre os quais Bruce [60], Julien & Nazri [61] e Gray [72]. Resultados de pesquisas destes materiais podem ser encontrados em *proceedings* das seguintes conferências: i) *International Symposium on Polymer Electrolytes* (publicados na revista *Electrochimica Acta*), ii) *Solid State Ionics* organizadas pela *International Society for Solid State Ionics* e cujos trabalhos são publicados na revista do mesmo nome; iii) *International Meeting on Lithium Batteries,* e a iv) *International Conferences on Solid State Protonics.*

Os **condutores iônicos poliméricos**, também chamados de *eletrólitos poliméricos*, foram descobertos nos anos 70 pelos pesquisadores P. V. Wright e col. (1973) e M. Armand e col. (1978). De maneira geral, costuma-se definir um eletrólito polimérico, ou simplesmente eletrólito, como sendo formados basicamente pela complexação de um polímero (POE – poli-óxido de etileno) com sal da família dos metais alcalinos terrosos ($LiClO_4$ – perclorato de lítio, $LiBF_4$ – tetrafluorborato de lítio), sendo a macromolécula (polímero) um solvente para o sal, o qual acaba ficando parcialmente dissociado em íons pela matriz polimérica, originando dessa forma o transporte do tipo iônico (condução iônica). A condução iônica num eletrólito polimérico sólido ocorre por meio de um permanente processo de "solvatação" [13)] e "dessolvatação" [73], sendo necessário que as cadeias poliméricas também se movimentem para assim criar novos sítios de coordenação para os quais os cátions possam migrar. Quanto maior for a dinâmica das cadeias poliméricas, maior a probabilidade de se criar sítios. É por este motivo que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre com mais eficiência na região

13) A solvatação é uma propriedade que confere ao polímero (por exemplo, o POE), a capacidade de complexar (dissociar) sais de metais alcalinos. Este processo é governado pelas interações cátions (M^+) - oxigênios das cadeias poliméricas, que devem vencer as interações cátions (M^+) - ânion (M^-). Pode-se dizer que num complexo polimérico (como os compósitos deste trabalho), o cátion de lítio migra através das cadeias poliméricas através da coordenação e posterior descoordenação com os dubletos eletrônicos livres dos átomos de oxigênios das cadeias do POE.

amorfa dos complexos, acima da temperatura de transição vítrea [74, 75, 76]. Portanto, a condutividade iônica nestes sistemas está correlacionada aos movimentos das cadeias poliméricas denominados *segmentários* (tipicamente, a condutividades iônica nos eletrólitos poliméricos, σ, varia entre ~ 10^{-4} - 10^{-7} S/cm e o coeficientes de difusão D ~ 10^{-8} cm^2/s a 320 K) [77]. É importante salientar que nos complexos poliméricos baseados no POE, pode haver a coexistência tanto das fases cristalinas como das fases amorfas, dependendo da composição (razão [O]/[Li]), da temperatura, e do método de preparação empregado. Os complexos cristalinos apresentam uma condutividade inferior aos dos complexos amorfos, a $T > T_g$ (temperatura de transição vítrea) [78]. Este fato comprova que os movimentos segmentários das cadeias poliméricas que ocorrem a partir de T_g, é um fator determinante para o transporte iônico destes materiais. Cabe ainda destacar a contribuição da técnica de RMN para discriminar a mobilidade das fases cristalina e amorfa, bem como demonstrar que o transporte iônico ocorre na fase amorfa do material [79, 80, 81].

A utilização de eletrólitos poliméricos sólidos em baterias de lítio apresenta várias vantagens. O fato deste não ser um líquido impede a evaporação de gases depois de um curto circuito, tornando as baterias mais seguras. A amplitude de seus ciclos (carga/descarga) assegura uma longevidade superior a aquelas baterias de eletrólitos líquidos. Além disto, a facilidade de poder dar forma a estes materiais permite diminuir a espessura do filme polimérico até algumas dezenas de mícrons. As técnicas para a fabricação destes filmes já são bem conhecidas pela indústria dos polímeros, as quais conseguem obter sistemas de filmes finos com potências específicas e densidade energia de 100 W/kg e 200 Wh/kg, respectivamente [82]. Porém, as baterias baseadas nos eletrólitos poliméricos "clássicos" formados entre POE com sal de lítio (POE-LiX), tem mostrado algumas deficiências, dentre as quais os baixos valores de condução iônica a temperatura ambiente, a instabilidade térmica, as altas taxa de absorção de umidade

ambiente. Entre as alternativas propostas para superar estes problemas e aumentar a mobilidade iônica destes materiais, destacam-se a utilização das blendas poliméricas [83, 84]; a adição de agentes plasticizantes orgânicos [85, 86] ou a adição de partículas inorgânicas ou orgânicas, formando materiais *compósitos* [87, 88].

Muitos estudos relatando a condutividade eletrônica [89, 90, 91, 92, 93, 94, 95], difração de raios-X [90, 91], análises térmicas por DTA e DSC [90, 91, 92] e espectroscopia infra-vermelho [92], tem sido realizados nos materiais compósitos. Basicamente, os estudos mostram que as propriedades de condução iônica e eletrônica dos compósitos dependem principalmente das características das partículas utilizadas, tais como seu tamanho e concentração, e também do polímero que forma o eletrólito [89, 93, 94]. Wieczorek et al. (1996) [96] estudaram a condutividade de uma série de compósitos formados entre complexos poliméricos com base no POE e NNPAAM com partículas isolantes ($AlCl_3$ e α-Al_2O_3), analisando os resultados em termos do caráter ácido:base do polímero e das partículas. Ele encontraram que a adição das partículas provocava mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g), resultando em alterações nos processos de cristalização e condução iônica dos compósitos. A melhora observada na condução iônica de alguns compósitos baseados no POE, tem sido atribuída a diminuição das taxas de cristalinidade do polímero após a adição das partículas [89, 92, 95]. Chandra et al. (1995) [90] caracterizaram filmes de POE:NH_4I + β-Al_2O_3 por difração de raios-X, calorimetria térmica e condutividade. Eles determinaram que a adição das partículas de alumina aumentava a cristalinidade e diminuía a condutividade. Estes autores chamaram atenção sobre os efeitos produzidos na condutividade devido à concentração e tamanho das partículas de Al_2O_3, sem entretanto chegar a conclusões satisfatórias sobre estes efeitos. Choi e Shin (1996) [93] encontraram efeitos contraditórios nos compósitos de $POE_{16}LiClO_4$ com partículas

finas de SiC. Estes autores observaram uma diminuição na temperatura de transição vítrea associada com uma melhora na mobilidade das cadeias poliméricas de POE (mobilidade segmentária), porém eles verificaram que o volume da fração cristalina aumentava, dificultando desse modo o processo de difusão iônica. Croce et al. (1998) [97] observaram aumentos na condutividade iônica (σ) dos sistemas compósitos de POE-$LiClO_4$ + 10 massa% TiO_2 em relação ao eletrólito livre de partículas (puro). Estes autores encontraram valores em torno de 10^{-4} S/cm em 50°C e 10^{-5} S/cm em 30°C, enquanto que os melhores resultados obtidos para σ no eletrólito POE-$LiClO_4$ é da ordem de 10^{-4} S/cm somente em temperaturas entre 60°C e 80°C. Os autores publicaram os resultados encontrados para σ dos compósitos com TiO_2 na revista *Nature*. Em 1998, Siekiershki e Wieczorek (Universidade de Warsaw - Polônia) publicaram um estudo sobre condutividade AC nos compósitos POE-$LiClO_4$ - β-Al_2O_3, no qual calcularam a freqüência de "salto"dos portadores de carga (*hopping frequency*), entre 2 x 10^{-5} Hz a 270 K e 10^{-9} Hz a 370 K [98]. Nesse mesmo ano, estes autores publicaram dois trabalhos discutindo o efeito da adição das partículas $AlBr_3$, $AlCl_3$ e β-Al_2O_3 na condutividade, cristalinidade e morfologia dos eletrólitos poliméricos com base no POE e OMPEO. Eles observaram um aumento significativo na condutividade a 300 K nas amostras contendo até 25% em massa de halogenetos de alumínio ou β-Al_2O_3 [99, 100]. Em 1999 o grupo de pesquisadores da Universidade de Monash (Austrália) liderados por MacFarlane, estudaram a dependência térmica da condutividade nos compósitos de 3PEG:LiX e TiO_2 (X = ClO_4, BF_4 e TFSI) e encontraram que no complexo com 1.5 mol/kg de $LiClO_4$, o TiO_2 diminuía a taxa de cristalinidade do complexo e aumentava a condutividade. Segundo os autores, o TiO_2 interrompe o processo de agregação de íons no complexo polímero–sal, devido à interação entre cátion/ânion e as partículas [101]. Kumar et al. (1999) [102] (Universidade de Dayton)

relataram um extenso estudo de DSC e condutividade nos compósitos formados por POE:$LiBF_4$ e nanopartículas de TiO_2 e ZrO_2. Capiglia et al. (1999) (Universidade de Pávia) pesquisaram os efeitos da adição de nanopartículas de SiO_2 em POE:$LiClO_4$ e POE:$LiN(CF_3SO_2)_2$ e encontraram um valor máximo $\sigma = 1.4 \times 10^{-4}$ S/cm na amostra POE_8 $LiN(CF_3SO_2)_2$ + 5 (massa%) SiO_2. Estes autores também chamaram a atenção para os efeitos da história térmica da sílica nos resultados da condutividade. Finalmente, Xiong et al. (2001) [103] através de suas medidas de difração de raios-X, fotoluminescência, infravermelho e condutividade AC no nanocompósito POE-ZnO-$LiClO_4$, sugerem que segmentos do polímero, dos íons de lítio e dos grupos acetatos das nanopartículas de ZnO, formam estruturas com ligações cruzadas. Tais estruturas, por um lado reduzem a formação dos pares iônicos $Li^+ClO_4^-$, liberando mais íons portadores de carga no nanocompósito, e por outro lado, diminuem a fração cristalina de forma a produzir mais regiões amorfas para os portadores, resultando no aumento da condutividade iônica observada.

Estudos por RMN que ilustram a dependência com a temperatura das larguras de linha de ^7Li realizados em alguns sistemas compósitos, tais como POE_8LiClO_4 + γ-$LiAlO_2$ (10 - 30 massa%) [104] e POE:LiI + Al_2O_3 e MgO [105], mostraram a existência de dois arranjos distintos para os íons de lítio (neste último trabalho, os lítios se encontram coordenados pelas cadeias poliméricas e formando pequenos "clusters" iônicos). Quartarone et al. (1998) [106] realizando estudos de alta resolução de ^{13}C, verificaram que não há interações químicas entre as cadeias poliméricas e as partículas no compósito de POE-$Li_2O{\cdot}3B_2O_3$, no entanto, os íons de lítio interagem com as cadeias de POE criando ligações cruzadas transientes que elevam a fração amorfa do sistema. Mustarelli et al. (1999) [107] investigaram a dinâmica catiônica dos compósitos preparados pela adição de nanopartículas de silício (SiO_2) nos eletrólitos de POE com

os sais $LiClO_4$ e $LiN(CF_3SO_2)$. Estes autores observaram que a adição das partículas aumentava a energia de ativação dos movimentos dos íons de lítio, além de "alargar" as curvas de relaxação. A partir desses resultados, eles puderam concluir que a dinâmica catiônica é fortemente influenciada pela presença das partículas. Chung et al. (2001) [108] estudaram os efeitos da adição de partículas de TiO_2 no POE complexado com o sal $LiClO_4$ em relação as propriedades de transporte iônico, utilizando as técnicas de RMN do ^7Li (medidas de largura de linha em função da temperatura e do coeficiente de difusão utilizando a seqüência "PGSE – *Pulse Gradient Spin-Echo*") e condutividade AC. Os autores determinaram que a adição de 10% em massa de partículas de dióxido de titânio aumenta a condutividade iônica em aproximadamente duas ordens de grandeza. Eles também observaram um aumento considerável nos valores de coeficiente de difusão catiônica dos compósitos ($D = 6.6 \times 10^{-7}$ cm^2/s) em relação ao eletrólito livre de partículas ($D = 8.3 \times 10^{-8}$ cm^2/s). Segundo os autores, estes aumento observados não estão diretamente relacionados a mobilidade segmentária dos polímero, mas sim ao enfraquecimento das interações entre o cátion Li^+ com os oxigênios das cadeias poliméricas. Morita et al. (2001) [109] observaram em suas medidas de RMN do ^7Li em função da temperatura, que a posição do mínimo da relaxação spin-rede (T_1) para o compósito (POE-PMA)/$LiClO_4$ + 3 (massa%) $LiAlO_2$ ($[Li^+]/[EO] = 1/32$ e PMA = polimetacrilato), se deslocou em direção a região de baixas temperaturas quando comparado ao eletrólito livre de partículas. Estes autores concluíram através dos dados de RMN e dos resultados de DSC e condutividade, que a adição das partículas de $LiAlO_2$ produz uma redução na porção cristalina da matriz polimérica, levando a um aumento da mobilidade iônica (detectada por T_1), e também nos valores de condutividade observados experimentalmente. Através de medidas de RMN dos núcleos de ^7Li (116 MHz) e ^1H (300 MHz), MacFarlane et al. (2002) [110] estudaram o

efeito exercido pelas partículas de TiO_2 no eletrólito polimérico baseado no poli(etileno glicol), PEG, e no sal de lítio $LiClO_4$. Os compósitos obtidos a partir deste polímero são completamente amorfos, o que diminui complicações relacionadas a existência de múltiplas fases apresentadas devido a natureza semi-cristalina do POE. O comportamento encontrado pelos autores para os tempos de relaxação spin-spin (T_2) em função da concentração de partículas de dióxido de titânio (x = 0 - 16 massa%) sugerem que para o caso do ^1H ocorre uma concentração de partículas ótima na qual se tem uma área superficial máxima de interação com o polímero. Já em relação a ressonância do ^7Li, os autores justificam as variações observadas em T_2 como sendo devidas a mudanças nas vizinhanças deste núcleo, ao invés de mudanças em sua mobilidade. Os autores finalizam o trabalho sugerindo, a partir de seus dados, que existe uma região interfacial onde ambos, o polímero e o sal de lítio, são afetados pela superfície das partículas.

Em geral, compósitos poliméricos sempre formam filmes sólidos e costumam ser condutores iônicos rápidos ($\sigma \sim 10^{-4}$ S/cm a 300 K). No entanto, apesar do grande número de pesquisas realizadas neste tipo de material na última década, ainda se conhece muito pouco sobre os mecanismos que expliquem os aumentos de condutividade iônica observados. Além disto, como se pôde comprovar pelos trabalhos apresentados nos congressos internacionais ISPE7 - "7TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON POLYMER ELECTROLYTE" realizado entre os dias 06 e 11 de agosto de 2000, na cidade de Noosa (Qeensland/Austrália) e "8TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON POLYMER ELECTROLYTES" - ISPE8, realizado entre os dias 19 e 24 de maio de 2002, na cidade de Santa Fé (Novo México/EUA), os estudos relacionados aos materiais compósitos mostraram problemas sérios no que diz respeito à reprodutibilidade de resultados. Acredita-se que este

problema está relacionado a falta de uma metodologia adequada para a escolha e caracterização do tipo de partícula a ser usada para formar os compósitos. Isto significa que não basta simplesmente obter compósitos com altos valores de condutividade sem que se saiba exatamente o que leva a esses resultados e porque eles nem sempre se repetem. Nesse sentido, fatores como propriedades físicas (tamanho, porosidade, área superficial) e químicas das partículas, ou ainda, se são isolantes (partículas cerâmicas como as aluminas e o dióxido de titânio) ou condutoras (partículas de carbono amorfo), os tratamentos térmicos ou processos de calcinação de certos tipos de partículas, a concentração de partículas no eletrólito, os tratamentos térmicos sofridos pelo próprio compósito, processo de solvatação no polímero e o grau de interação entre a partícula e o polímero, devem ser analisados meticulosamente. Foi com base nestas duas considerações que foi proposto para este trabalho de Doutorado o estudo de dois diferentes tipos de compósitos: **1º)** compósitos com partículas de carbono (*Carbon Black*) e **2º)** compósitos com partículas de dióxido de titânio (TiO_2).

O estudo dessas duas variedades de compósitos tem como objetivos: **i)** investigar o mecanismo de transporte nestes materiais; **ii)** examinar a estrutura de fases dos complexos discutindo a relação entre mobilidade iônica e a morfologia das fases; **iii)** analisar a correlação entre os movimentos de difusão do cátion Li^+ e os movimentos segmentários das cadeias poliméricas que são governados pela transição vítrea do complexo; **iv)** descrever as interações no sistema (íon-íon e íon-polímero); **v)** examinar a formação de pares iônicos que prejudicam a condutividade e **vi)** estudar o efeito da concentração e do tipo de partículas sobre a condutividade. Para realização destes estudos serão empregadas as técnicas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), condutividade AC (Impedâncias Complexas) e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Em especial, pode-se dizer que a técnica de RMN tem contribuído significativamente para o entendimento das propriedades de transporte iônico e da dinâmica macromolecular, bem como das possíveis interações químicas entre as partículas o polímero e o sal. Neste sentido, o estudo por RMN dos núcleos de ^{1}H e ^{7}Li irá permitir uma melhor compreensão das modificações conformacionais induzidas nas cadeias poliméricas pela adição das partículas, e como estas mudanças afetam a mobilidade iônica e conseqüentemente a condutividade total dos sistemas compósitos. Este estudo irá ainda discriminar através dos dados de relaxação spin-rede (T_1) e largura de linha (ΔH) dos núcleos de ^{7}Li (155.4 MHz) e ^{1}H (36 MHz), em função da temperatura, as dinâmicas correspondentes as mobilidades iônica e macromolecular (mobilidade das cadeias poliméricas), através dos parâmetros obtidos em relação à energia de ativação (E_a) e ao pré-fator do tempo de correlação (τ_o) do processo termicamente ativado, podendo inclusive verificar se há ou não correlação entre as duas dinâmicas. Também é possível fazer um estudo dos mecanismos de relaxação dominantes nos compósitos (relaxação quadrupolar e dipolar), bem como discriminar as interações dipolo-dipolo entre os núcleos Li-Li e Li-H, podendo dessa forma obter informações estruturais (distâncias interatômicas) que auxiliam no esclarecimento das conformações adquiridas pela macromolécula e pelos núcleos de lítio. Para esse propósito, foi utilizada a técnica de dupla ressonância (desacoplamento de prótons).

Para os compósitos de *Carbon Black*, com base no POE e nos sais $LiClO_4$ e $LiBF_4$ [14], foram utilizadas duas variedades de partículas de carbono amorfo (adquiridas comercialmente) com diferentes tamanhos e áreas: *Black Pearls* (tamanho 12 nm, área superficial 1475 m^2/g – partícula porosa) e *Vulcan* (tamanho 30 nm, área superficial 250

[14] Este sal foi utilizado nas medidas de desacoplamento de próton e flúor a fim de se investigar a influência exercida pelas partículas de carbono no processo de formação de pares iônicos.

m^2/g – partícula densa). Os compósitos resultantes, POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) X, onde X = CB1 (*Black Pearls*) e CB2 (*Vulcan*), foram então estudados por RMN.

Em relação aos compósitos de titânio, optou-se pelo estudo sistemático de RMN, condutividade AC e DSC, porém controlando as propriedades físicas e químicas deste tipo de partícula. Para isso, foi realizado em janeiro de 2001 o processo de síntese controlada de partículas de dióxido de titânio no Laboratório de Eletroquímica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos, sob supervisão direta do Prof. Ernesto Chaves Pereira que também indicou a sistemática de preparação dos compósitos POE_8LiClO_4 + **x** (massa%) TiO_2. Foram realizadas 16 sínteses de TiO_2 em diferentes proporções e temperaturas de calcinação (todo o processo de síntese, bem como a caracterização das partículas através das técnicas de raios-X e BET, estão descritos em detalhes na seção 1 do Capítulo V). Das 16 composições diferentes, foram feitos 13 compósitos de POE_8LiClO_4 + **x** (massa%) TiO_2 (a preparação dos eletrólitos e a posterior formação dos compósitos encontram-se descritos na seção 2 do Capítulo V) segundo o critério adotado para este trabalho (indicado pelo Prof. Pereira), o qual se resume em:

1°) *manter constante a concentração de partículas (**x** = cte) e variar o tamanho (ou área superficial)*, isto significa que, para um determinado **x** fixo, serão preparados compósitos com diferentes proporções e temperaturas de calcinação das partículas de dióxido de titânio;

2°) *manter fixo o tamanho (ou área superficial) e variar a concentração de partículas (**x** = variável)*, ou seja, para uma (ou até duas) determinada proporção e temperatura de calcinação das partículas, serão preparados compósitos variando-se o parâmetro **x**;

3°) *manter a área total das partículas constante*, isto é, prepara-se inicialmente um compósito escolhendo uma proporção e temperatura de calcinação das partículas para um determinado **x**. A partir do valor de **x** de concentração, é possível determinar a área superficial total das partículas no compósito. Mantendo agora esse parâmetro constante, serão preparados outros compósitos com diferentes proporções e temperaturas de calcinação das partículas ajustando **x** para que a condição de área superficial total constante seja satisfeita.

O critério adotado para a escolha de **x** é o de mantê-lo nos limites de percolação do sistema onde os valores de condutividade são elevados, utilizando dados de literatura e resultados encontrados em trabalhos deste grupo.

Foram então realizadas medidas de condutividade AC nos compósitos obtidos através deste critério de trabalho, tendo por objetivo selecionar aqueles sistemas que apresentaram um comportamento singular e distinto ao dos outros casos. Também foram feitas medidas de DSC a fim de determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m), e o calor de fusão. Finalmente, uma vez selecionado o conjunto de compósitos mais adequado, estes foram estudados através da técnica de RMN. Espera-se que este estudo dos compósitos com partículas de TiO_2, venha a contribuir para um melhor entendimento dos motivos que levam a falta de reprodutibilidade de dados observado na literatura, e também para se obter uma melhor compreensão dos mecanismos que levam ao aumento nos valores de condução neste tipo de compósitos.

Capítulo V - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os compósitos poliméricos com partículas de carbono e titânio, utilizados neste trabalho de Doutorado, foram todos preparados em nosso laboratório. É importante destacar que para ambos os tipos de compósitos, o procedimento experimental adotado para a formação do eletrólito polimérico utilizado como base, é o mesmo uma vez que os compósitos são formados pela adição das partículas no eletrólito POE_nLiClO_4 (onde n = 8, indica a proporção [O]/[Li], correspondendo no diagrama de fases a um eletrólito amorfo imediatamente após um tratamento térmico [111]). Para os compósitos de *Carbon Black*, as duas variedades de partículas (*Black Pearls* e *Vulcan*), foram adquiridas comercialmente, enquanto que para os compósitos de titânio, as partículas foram sintetizadas (seção seguinte).

1. Síntese das partículas de TiO_2

Para a síntese das partículas de dióxido de titânio, foi indicado pelo Prof. Pereira a utilização do método de Pechini [112]. Este processo consiste na formação de uma resina polimérica produzida pela reação de poliesterificação entre um complexo quelato metálico usando um ácido carboxílico (ácido cítrico) e um poliálcool (etilenoglicol) [112]. O objetivo da rota de Pechini é obter um precursor de resina polimérica com as moléculas de polímero ramificadas aleatoriamente, nas quais os cátions estão distribuídos uniformemente. Aquecendo-se a resina a altas temperaturas (acima de 300°C) ocorre a quebra do polímero com a formação do óxido. A vantagem deste método é a distribuição homogênea dos cátions.

Para o preparo das soluções precursoras de TiO_2, foram utilizados os seguintes reagentes: tetraisopropóxido de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Hulls-AG), ácido cítrico (Merck), etilenoglicol (Merck) e ácido nítrico (Merck). Quinze soluções, distribuídas em grupos de cinco, foram feitas com diferentes proporções molares do precursor de titânio: **1:4:16** (*tetraisopropóxido de titânio* - **Ti** *: ácido cítrico* - **AC** *: etilenoglicol* - **EG**), **1:8:32** e **1:12:48**. As soluções obtidas em cada proporção foram então calcinadas em cinco temperaturas diferentes (425°C, 450°C, 475°C, 500°C e 525°C) por duas horas, a fim de se obter partículas com diferentes áreas superficiais. A razão molar de tetraisopropóxido de titânio varia em relação ao ácido cítrico e ao etilenoglicol, no entanto a razão molar entre estes dois reagentes não foi alterada. A Tabela 6, resume todas as soluções obtidas e as respectivas temperaturas de calcinação.

Tabela 6 – Tratamentos térmicos utilizados para as soluções precursoras de TiO_2.

Soluções (Ti:AC:EG)	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tempo de tratamento térmico (h)
1:4:16	425, 450, 475, 500, 525	2
1:8:32	425, 450, 475, 500, 525	2
1:12:48	425, 450, 475, 500, 525	2

Taxa de aquecimento de 10°C/min.

As soluções foram preparadas aquecendo-se o etilenoglicol até a temperatura de 60°C sob agitação e adicionando algumas gotas de ácido nítrico a fim de favorecer a hidrólise do tetraisopropóxido de titânio num pH mais ácido, e a formação de um polímero com AC. Desta maneira tende-se a evitar o processo de policondensação dos grupos TiOH. Em seguida, adiciona-se lentamente o tetraisopropóxido de titânio

mantendo a solução sob intensa agitação durante aproximadamente 30 minutos ou até que a solução fique homogeneizada. Por último, adiciona-se o ácido cítrico em pequenas quantidades mantendo-se a temperatura de 60°C e a agitação, até tornar a solução límpida (sem quaisquer partículas em suspensão). Esta última etapa demora aproximadamente 3 horas, após as quais, as soluções obtidas podem ser tratadas termicamente a diferentes temperaturas (Tabela 6) por duas horas. Ao final de cada tratamento térmico, o pó obtido é caracterizado quanto a sua microestrutura por difração de raios-X, e através de isotermas de BET, pode-se determinar a área superficial das partículas.

1.1. Determinação das fases cristalinas por DRX

Para a análise por raios-X, utilizou-se um equipamento Siemens modelo D5000, pertencente ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da UFSCar, com radiação de CuKα, λ = 1.5418 Å, e utilizando fichas JCPDS [15] para identificar os picos. As medidas foram realizadas programando o goniômetro para varrer no intervalo de 2θ entre 15° a 80°.

As figuras seguintes mostram os resultados de difração de raios-X para o óxido de titânio na forma de pó obtido por decomposição térmica das soluções precursoras 1:4:16, 1:8:32, 1:12:48, tratadas termicamente a 425°C, 450°C, 475°C, 500°C e 525°C por 2 horas.

---

[15] JCPDS são fichas de raios-X onde estão descritos todos os materiais conhecidos.

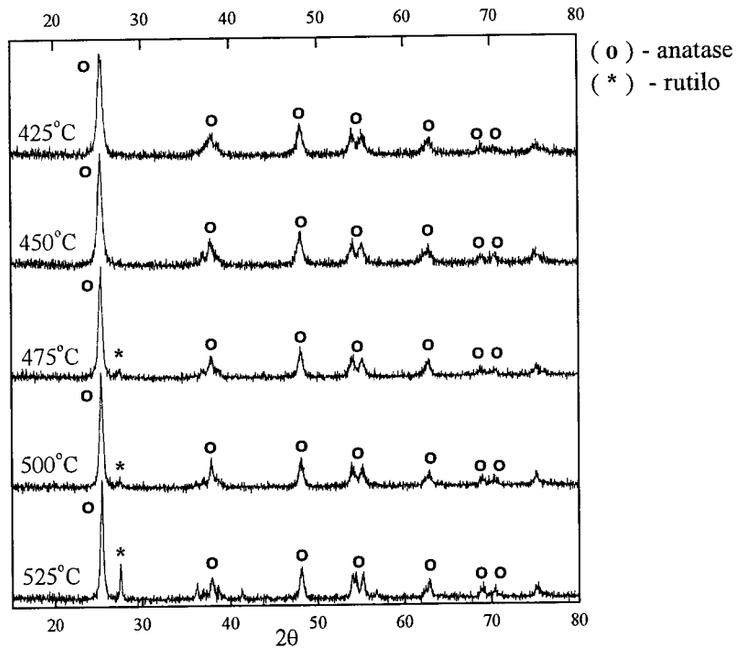


Figura 26 – Difractogramas de raios-X das partículas de TiO_2 na forma de pó obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas durante 2 horas, das soluções com proporção **1:4:16**.

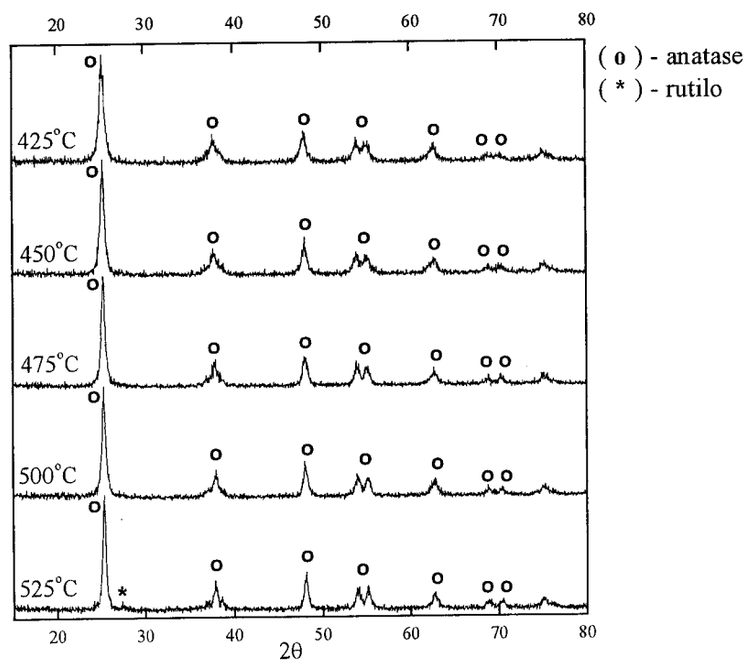


Figura 27 – Difractogramas de raios-X das partículas de TiO_2 na forma de pó obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas durante 2 horas, das soluções com proporção **1:8:32**.

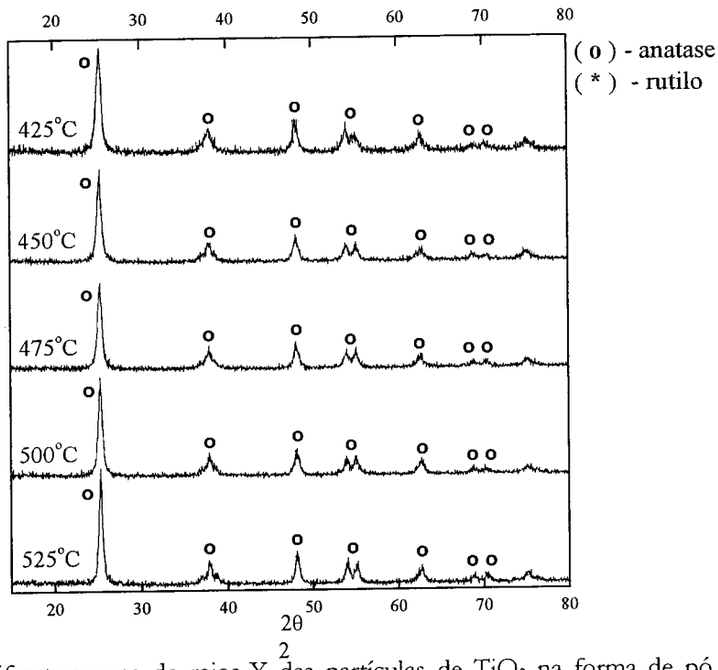


Figura 28 – Difractogramas de raios-X das partículas de TiO_2 na forma de pó obtidas do processo de calcinação a diferentes temperaturas durante 2 horas, das soluções com proporção **1:12:48**.

Em todos os difractogramas mostrados acima, observa-se a presença de picos de difração, indicando estados cristalinos com total eliminação de matéria orgânica. Outro ponto a ser notado nos difractogramas é a presença das fases alotrópicas *anatase* e *rutilo*. Nestas duas fases, a cela unitária é tetragonal, no entanto, a fase *anatase* possui uma estrutura mais aberta (volume maior e densidade baixa) como se pode perceber no esquema mostrado na Figura 29.

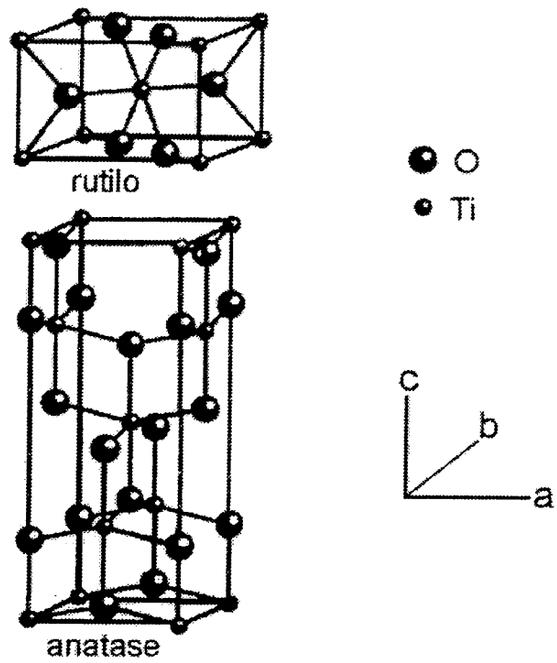


Figura 29 – Estruturas cristalinas do TiO_2.

A proporção entre as fases *anatase* e *rutilo* varia consideravelmente com a concentração do precursor de titânio na solução. À medida que a concentração do precursor aumenta, ocorre um aumento da fase rutilo do TiO_2, para uma mesma temperatura de tratamento térmico. Este fato pode ser verificado através dos difractogramas relativo a proporção 1:4:16 que apresenta uma maior concentração de fase rutilo. Também se detecta um pequeno aumento da quantidade de fase rutilo, quando a temperatura de tratamento térmico aumenta (difractogramas relativo à proporção 1:8:32 tratada a 525°C). Para os difractogramas relativos a proporção 1:12:48, não foram observados picos assinalados a fase *rutilo*.

Através dos difractogramas de raios-X, foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos de TiO_2 usando a equação de Debye-Scherer [103] $d = 0.9\ \lambda\ /\ (\beta \cos\theta)$, onde d é o diâmetro médio das partículas, λ é o comprimento de onda dos raios-X (1.5418 Å), θ é o ângulo de difração de Bragg e $\beta = (B_{obs}^2 - b^2)^{1/2}$, onde B_{obs} é o valor da

largura de linha total a meia altura (*Full Width at Half Height* - FWHH) em radianos relativa ao pico mais intenso e *b* é o valor de FWHH do parâmetro interno de referência (= 0.1353). A Tabela 7 resume os resultados encontrados para o tamanho médio de cristalitos de TiO_2.

Tabela 7 – Tamanhos médios de cristalitos de TiO_2 calculados através da equação de Debye-Scherer para os óxidos de titânio na forma de pó obtidos por decomposição térmica das soluções precursoras 1:4:16, 1:8:32, 1:12:48 tratadas termicamente.

Amostra	Ti : AC : EG	T (°C)	Tamanho (nm)
1	01:08:32	425	19.7
2	01:08:32	450	21.5
3	01:08:32	475	25.2
4	01:08:32	500	25.7
5	01:08:32	525	31.9
6	01:12:48	425	18.1
7	01:12:48	450	21.7
8	01:12:48	475	22.2
9	01:12:48	500	24.5
10	01:12:48	525	32.2
11	01:04:16	425	22.0
12	01:04:16	450	21.5
13	01:04:16	475	38.3
14	01:04:16	500	36.2
15	01:04:16	525	50.9

1.2. Medidas de área superficial por isotermas de BET

Para as medidas de área superficial (BET), foi utilizado o sistema marca Micrometrics ASAP, modelo 2000, pertencente ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da UFSCar.

A Figura 30 mostra o comportamento dos valores de áreas superficiais determinadas por isotermas de BET para o TiO_2 em função das soluções precursoras 1:4:16, 1:8:32 e 1:12:48 e das temperaturas de tratamento térmico (processo de calcinação).

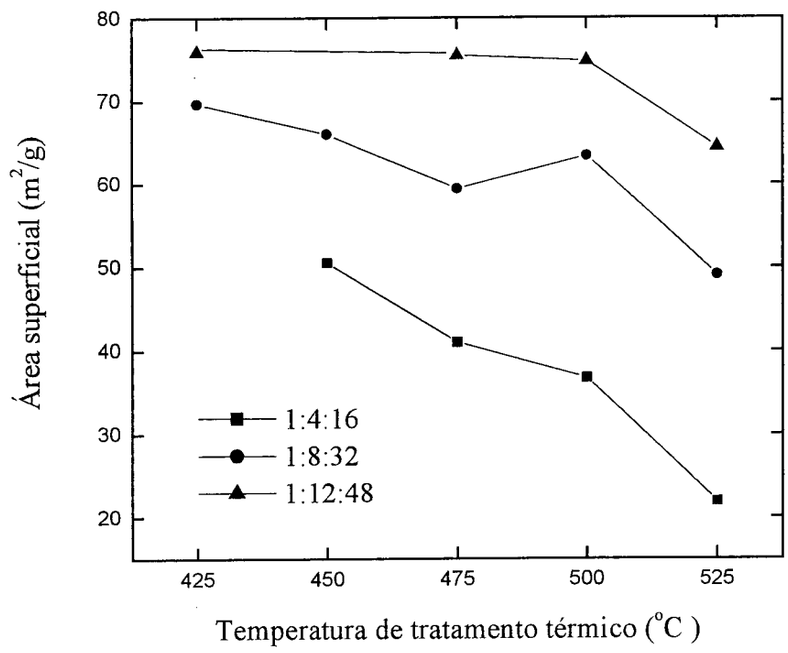


Figura 30 – Comportamento das áreas superficiais do TiO_2 tratado termicamente durante 2 horas.

Observa-se na Figura 30 que a área superficial diminui com o aumento da temperatura, estando este fato relacionado com o processo de crescimento dos grãos. Verifica-se também que a área diminui com o aumento da concentração do precursor de titânio nas soluções.

Através dos valores de área superficial medido por BET, foi possível calcular o tamanho das partículas usando a equação $D_{BET} = 6 / (\rho_T S_{BET})$ [113], onde D_{BET} é o tamanho médio das partículas, $\rho_T = 3.84$ g/cm^3 é a densidade do TiO_2 na fase anatase e S_{BET} é a área superficial medida. A Tabela 8 resume os valores medidos de S_{BET} e os calculados para D_{BET}.

Tabela 8 – Resumo dos valores medidos (áreas superficiais) e calculados (tamanhos) através dos dados de BET para os óxidos de titânio na forma de pó obtidos por decomposição térmica das soluções precursoras 1:4:16, 1:8:32, 1:12:48 tratadas termicamente.

Amostra	Ti : AC : EG	T (°C)	Área (m^2/g)	Tamanho (nm)
1	01:08:32	425	69.7	22.4
2	01:08:32	450	66.0	23.7
3	01:08:32	475	59.4	26.3
4	01:08:32	500	63.3	24.7
5	01:08:32	525	49.0	31.9
6	01:12:48	425	75.9	20.6
7	01:12:48	450	-	-
8	01:12:48	475	75.5	20.7
9	01:12:48	500	74.8	20.9
10	01:12:48	525	64.4	24.3
11	01:04:16	425	-	-
12	01:04:16	450	50.5	31.0
13	01:04:16	475	41.0	38.1
14	01:04:16	500	36.7	42.6
15	01:04:16	525	21.9	71.3

A Tabela 8 mostra que as amostras preparadas tem áreas superficiais variando de 22 até 75 m^2/g e tamanhos entre 21 a 71 nm. Além disto, uma comparação cuidadosa entre os tamanhos de cristalitos (determinados por raios-X, Tabela 7) e de partículas (estimados por BET, Tabela 8), mostram uma tendência de similaridade. Esta é uma identificação clara que as partículas de TiO_2 usadas para a preparação dos compósitos estão em sua maioria no estado monocristalino.

1.3. Conclusões sobre o processo de síntese

Em relação aos resultados obtidos das análises de raios-X e BET, pode-se dizer que as variáveis de preparação do óxido de titânio (proporção entre os reagente e temperatura de calcinação), influenciam suas propriedades estruturais e morfológicas. O efeito da concentração do precursor de titânio provoca uma variação nos valores das áreas superficiais do material. As soluções 1:8:32 e 1:12:48 por serem mais diluídas, tendem a formar núcleos de óxidos mais distantes. A velocidade de crescimento desses núcleos seria menor por estarem mais distantes, levando a um tamanho de cristalito menor e a uma área superficial maior.

2. Métodos de preparação dos compósitos poliméricos

O procedimento experimental adotado para o preparo das amostras segue o seguinte padrão:

Inicialmente os sais $LiClO_4$ (perclorato de lítio, Aldrich Chemical Company, Inc., Massa Molecular 106.39 g/mol) e $LiBF_4$ (tetra flúor borato de lítio, Aldrich Chemical Company, Inc., Massa Molecular 93.75 g/mol) utilizados para preparação dos

compósitos e do eletrólito puro, são secos à 90°C sob vácuo durante 24 horas para que toda água possa evaporar. O próximo passo é pesar as quantidades do polímero POE - poli(óxido de etileno), Aldrich Chemical Company, Inc., Massa Molecular 5.000.000 g/mol) e do sal já seco, mantendo a proporção estipulada de [O]/[Li] = 8. A massa de partículas utilizadas variou conforme o seu tipo [16]. Para o caso dos compósitos de carbono, foi pesada uma quantidade de partículas equivalente a 20% do peso total do eletrólito puro, isto é, do POE + sal. Em relação aos compósitos de titânio, as massas das partículas de TiO_2 (previamente secas a 100°C aproximadamente) foram pesadas de acordo com os três critérios (ou casos) adotados para esta parte do trabalho de Doutorado (Capítulo IV), levando em conta a massa total do eletrólito. As concentrações de partículas de dióxido de titânio resultantes são as seguintes:

caso 1, **x** = cte = 10 massa%, mas com variação do tamanho das partículas;

caso 2, **x** = 5, 10 ,12.5, 15 e 20 massa%, com um tamanho fixo de partícula;

caso 3, **x** = 10.9, 12.8 e 15.5 massa%, mantendo a área superficial total constante.

As quantidades determinadas de sal e partículas são então adicionadas em becker's de teflon (cerca de 50 ml de volume) contendo cerca de 40 ml de solvente acetonitrila (Mallinckrodt, Massa Molecular 41.05). A solução é então mantida sob agitação a temperatura ambiente durante alguns minutos. Em seguida, a fim de garantir que as partículas fiquem totalmente dispersas, não formando agregados, utiliza-se uma ponta de ultra-som durante 20 minutos em cada uma das soluções. O próximo passo é acrescentar o polímero e manter a solução obtida sob intensa agitação durante 20 horas aproximadamente, a uma temperatura em torno de 70°C. Desta forma, o polímero é

[16] Um eletrólito livre de partículas ou "puro" também foi preparado a fim de se ter uma referência para comparação entre os resultados de condutividade e RMN.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

completamente diluído enquanto o solvente evapora [17]. A solução resultante, bastante viscosa, pode ser agora adicionada em placas de "petri" (copinhos de patê que fazem a mesma função), que são então armazenadas num recipiente lacrado e evacuado (este pode ser introduzido ou removido de dentro da câmara seca sem maiores problemas), indo diretamente para estufa a temperaturas em torno dos 80°C. Nesta etapa de secagem que dura aproximadamente 24 horas, formam-se os filmes finos de compósitos. Em seguida, o recipiente lacrado é introduzido na câmara seca para descolar os filmes formados das placas de petri. As amostras resultantes são então encapsuladas em porta-amostras de RMN e DSC, ou ainda nos porta-amostras específicos para medidas de condutividade AC. Por último, elas são armazenadas em frascos contendo sílica gel para evitar absorção de água da atmosfera, e guardados em geladeira na tentativa de minimizar processos de envelhecimento do material, os quais poderiam ocasionar problemas de falta de reprodutibilidade. Deve-se lembrar ainda que, imediatamente antes das medidas de RMN e condutividade AC, os compósitos são tratados termicamente a temperaturas em torno de 90°C durante 30 minutos, a fim de assegurar a fusão da porção cristalina no material.

---

17) Esta etapa de diluição total dos componentes e evaporação parcial do solvente, bem como a manipulação com o ultra-som, foram realizadas numa capela. Em todas as demais etapas do processo, foi utilizada uma câmara seca de atmosfera de gás nitrogênio (N_2) continuamente purificada através de um fluxo interno do gás em peneira molecular (taxas de umidade relativa não ultrapassam a marca dos 15%).

Capítulo VI - COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os estudos nos condutores iônicos compósitos poliméricos foi dividido em duas partes:

1° parte – Relaciona os estudos de RMN realizados nos dois primeiros anos do curso de Doutorado, englobando os compósitos baseados em duas variedades de partículas de *Carbon Black* (*Black Pearls* e *Vulcan*), resultando num artigo na revista "Electrochimica Acta".

2° parte – Relaciona os estudos de RMN, condutividade AC e DSC realizados nos dois últimos anos do curso, envolvendo os compósitos com partículas de dióxido de titânio (TiO_2), resultando em mais um artigo na revista "Electrochimica Acta".

1. Compósitos poliméricos de *Carbon Black*

Foram realizadas medidas de ^7Li nos compósitos de *Carbon Black* POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1 e CB2 (CB1 = *Black Pearls*, tamanho 12 nm, área superficial 1475 m^2/g – partícula porosa e CB2 = *Vulcan*, (tamanho 30 nm, área superficial 250 m^2/g – partícula densa), referentes a dependência térmica das larguras de linha (ΔH) e tempos de relaxação spin-rede (T_1) entre 210 a 380 K, usando um espectrômetro comercial VARIAN 400 – INOVA, operando a 155.4 MHz. Os espectros de ressonância foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos sinais de ressonância gerados pela seqüência $(\pi/2)_x$ - τ - $(\pi/2)_y$, com pulsos $\pi/2$ da ordem de 2 μs, utilizando um número de acumulações suficientes para manter a relação S/R > 40 e com um tempo de

repetição entre aquisição da ordem de $4T_1$. As medidas de T_1 foram obtidas aplicando a seqüência de "saturação-recuperação" $(\pi/2)_x$ - τ - $(\pi/2)_x$, com 12 médias e espaçamentos máximos entre os pulsos de excitação e leitura da ordem de $8T_1$ a fim de garantir uma boa linha de base para a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio, $M_z(t)$, que ajusta os tempos de relaxação.

As interações dipolares heteronucleares (predominantemente Li-H e Li-F) nos compósitos POE_8LiBF_4 + 20 (massa%) CB1 e CB2 [18], foram removidas do espectro de resolução do ^7Li, adquiridos a 190 K (abaixo da temperatura de transição vítrea determinada por DSC da ordem de 236 a 238 K), usando a técnica de dupla ressonância sob um campo magnético supercondutor de 9.4 Tesla, produzindo uma freqüência de excitação (Larmor) para o ^1H de 400 MHz e para o ^{19}F de 376.5 MHz.

Com o propósito de se tentar manter reprodutibilidade de dados, foi adotado um padrão para as medidas de RMN que consistia no aquecimento a 90°C durante aproximadamente 30 minutos, imediatamente antes de cada um dos experimentos de ressonância, de forma a fundir a porção cristalina do polímero. Além disto, todas as medidas foram feitas num regime de resfriamento lento das amostras.

1.1. Espectros de ^7Li não desacoplados

As linhas de ressonância magnética do ^7Li nos compósitos de POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1 e CB2, bem como do eletrólito puro usado como referência, mostraram que estas consistem da superposição de uma componente estreita ao centro (5.5 ± 0.5 kHz), e uma linha larga de base variando entre 20 kHz e 30 kHz, associada às interações

---

18) Também foram preparados dois compósitos extras utilizando o mesmo sal, mas contendo partículas de aluminas (α-Al_2O_3 e γ- Al_2O_3) na mesma proporção (20%), para as medidas de desacoplamento de próton e flúor.

do tipo quadrupolares entre o núcleo de ^7Li (I = 3/2) com os gradientes de campo elétrico presentes em sua vizinhança (Figura 31). Núcleos quadrupolares com baixos valores de momento de quadrupolo, como é o caso do ^7Li (-4.5 x 10^{-30} m^2), a largura de linha central é determinada primariamente pelas interações dipolares entre os núcleos de Li-Li e Li-H para os caso dos compósitos que utilizam o sal $LiClO_4$ e Li-Li, Li-H e Li-F para o caso dos compósitos que utilizam o sal $LiBF_4$.

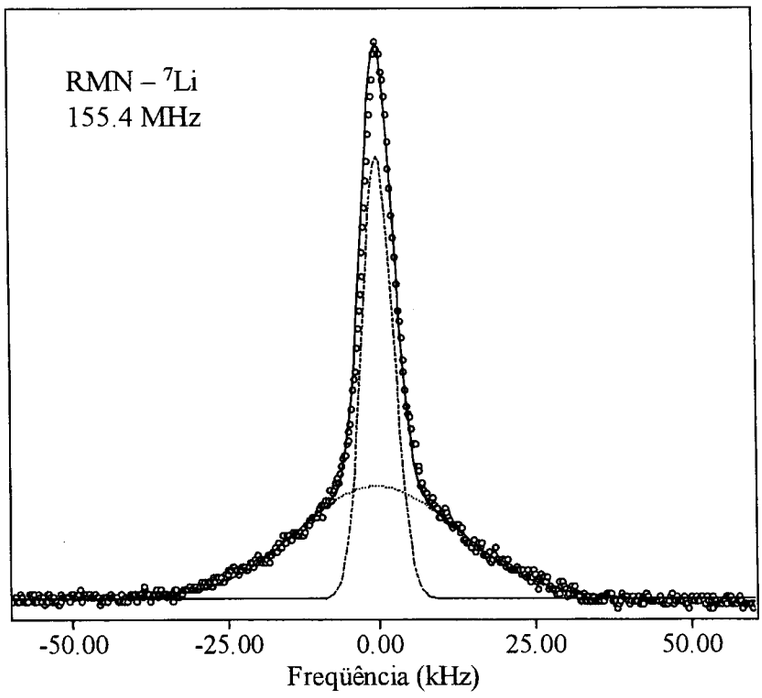


Figura 31 – Resultado do ajuste do espectro de ressonância do ^7Li em 233 K no compósito POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1 (linha sólida), por meio de funções do tipo gaussianas. Pode-se observar a presença de uma linha central de natureza dipolar (linha tracejada), e uma linha larga na base de caráter quadrupolar (linha pontilhada).

Panero et al. [114] observaram um padrão semelhante para o espectro de ^7Li do eletrólito PEG_9LiBF_4. Estes autores associaram a linha central do espectro obtido abaixo de T_g (transição vítrea), de ≈ 6.7 kHz com as transições 1/2 ↔ -1/2, enquanto que a linha larga (≈ 30 kHz) foi associada com as transições quadrupolares 3/2 ↔ 1/2 e

-3/2 ↔ -1/2. Greenbaum et al. [105] também observaram o mesmo padrão de linhas do ^{7}Li nos compósitos $POE_{1.5}LiI$ + 6 (massa%) Al_2O_3.

Acredita-se que nos compósitos deste trabalho, bem como no eletrólito puro, a inexistência dos satélites quadrupolares definidos é devida à natureza heterogênea dos eletrólitos poliméricos, onde a coexistência de fases amorfa e cristalina provoca uma distribuição de gradientes de campo elétrico que ao interagir com os núcleos de lítio, originam satélites alargados.

1.2. Espectros de ^{7}Li desacoplados (^{1}H e ^{19}F)

Nos eletrólitos baseados no polímero POE, a presença de fases cristalinas e a formação de agregados iônicos (pares iônicos) possuem influência direta no comportamento da condutividade iônica, a qual se deve basicamente a mobilidade iônica dos portadores de carga (cátions de Li^+), acoplada aos movimentos segmentários das cadeias poliméricas da fase amorfa. Wieczorek et al. [99] discutiram o aumento da condutividade observada em compósitos baseados no POE em termos da formação dos pares iônicos. Os autores concluíram que os aumentos observados nos valores de condução iônica em compósitos que utilizam partículas de $AlBr_3$, $AlCl_3$ e α-Al_2O_3, resultam de uma diminuição da fração dos pares $Li^+ClO_4^-$, devido a localização das partículas que se encontram nas vizinhanças da esfera de coordenação dos cátions Li^+. Em particular, no compósito POE–$LiClO_4$–α-Al_2O_3, os centros ácidos das partículas (cátions de alumínio) competem com os cátions de Li^+ pela coordenação das bases de oxigênios nas cadeias poliméricas, interferindo na formação dos pares iônicos. Esta conclusão obtida pelos autores, é suportada pelas investigações em espectroscopia de Infravermelho (IR) a respeito dos modos vibracionais assinalados aos ânions livres

ClO_4^-, a qual chega ser maior que 80% no compósito com as partículas de alumina, enquanto que no eletrólito puro é cerca de 70%.

Na tentativa de se alcançar um melhor entendimento sobre a influência exercida pelas partículas de carbono no processo de formação dos pares iônicos e sua conseqüência nos valores de condutividade, foram realizadas medidas de desacoplamento de ^{19}F nos compósitos de *Carbon Black* que utilizam o sal $LiBF_4$. Compósitos que utilizam esse mesmo sal e partículas de α-Al_2O_3 e γ-Al_2O_3 com áreas superficiais iguais a 10 e 200 m^2/g respectivamente, também foram preparados na proporção de 20 (massa%), e medidos através dessa técnica. As figuras abaixo mostram os espectros ^7Li-{^{19}F, ^1H} resultantes do desacoplamento de flúor e próton para os compósitos com as partículas CB1 (Figura 32) e α-Al_2O_3 (Figura 33) adquiridos a 190 K, e a Tabela 9 relaciona os valores obtidos das larguras de linhas.

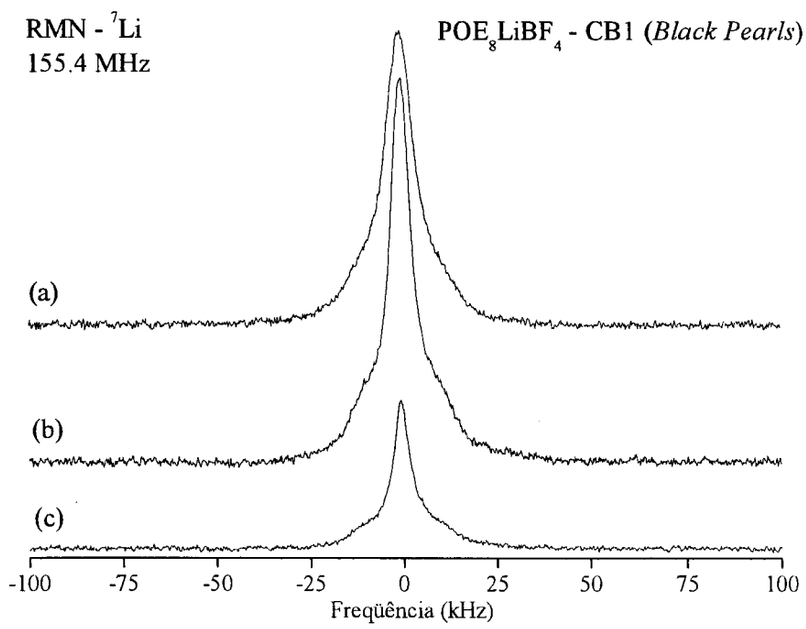


Figura 32 – Espectros de ^7Li do compósito POE_8LiBF_4 + 20 (massa%) CB1 sem nenhum desacoplamento (a), com desacoplamento de ^{19}F (b) e de ^1H (c). Os espectros foram medidos a 190 K na freqüência de Larmor de 155.4 MHz.

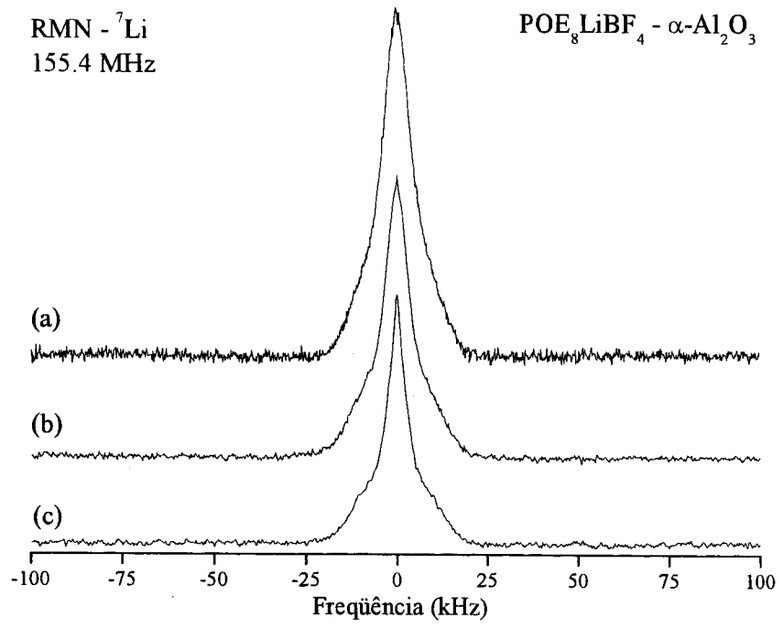


Figura 33 – Espectros de ^{7}Li do compósito POE_8LiBF_4 + 20 (massa%) α-Al_2O_3 sem nenhum desacoplamento (a), com desacoplamento de ^{19}F (b) e de ^{1}H (c). Os espectros foram medidos a 190 K na freqüência de Larmor de 155.4 MHz.

Tabela 9 – Valores de larguras de linha do ^{7}Li e ^{7}Li-{^{1}H, ^{19}F} desacopladas, medidas a 190 K para o eletrólito de referência (puro) e para os compósitos com partículas de carbono (CB1 - *Black Pearls* e CB2 - *Vulcan*) e aluminas (γ-Al_2O_3 e α- Al_2O_3).

compósito	**^{7}Li (kHz)**	**^{7}Li-{^{1}H} (kHz)**	**^{7}Li-{^{19}F} (kHz)**	**redução relativa ^{1}H (%)**	**redução relativa ^{19}F (%)**
POE_8LiBF_4	8.8	3.6	7.6	59	14
+ 20 % CB1	9.4	4.1	6.6	56	30
+ 20 % CB2	8.1	2.5	5.8	69	28
+ 20 % α-Al_2O_3	9.2	3.2	7.9	65	14
+ 20 % γ-Al_2O_3	10.1	2.5	7.2	75	29

Observando os valores da Tabela 9, verifica-se que a redução relativa do valor de largura de linha do ^{7}Li após o desacoplamento de ^{1}H no eletrólito puro (59%) é

aproximadamente igual a obtida para o compósito com partículas CB1 (56%) e ligeiramente maior que o compósito que utiliza as partículas CB2 (69%). Tal comportamento sugere que o grau de complexação entre os íons de lítio e as cadeias poliméricas no compósito de *Carbon Black Vulcan* (CB2, partícula densa), é menor quando comparado ao eletrólito puro e ao compósito que utiliza as partículas de carbono *Black Pearls* (CB1, partícula porosa).

Em relação a redução relativa dos valores de largura de linha do ^{7}Li depois do processo de desacoplamento de ^{19}F, verifica-se que é da ordem de 30% para todos os compósitos exceto para aquele preparado com α-Al_2O_3 (14%), e para o eletrólito puro. O pequeno valor de redução observado para estes eletrólitos (14 kHz em comparação com ~ 30 kHz), sugere que os íons de Li^+ estão menos associados com o seu contra-íon BF_4^-, uma vez que as interações dipolares entre os núcleos de lítio e flúor se mostraram menos intensas. Desta forma, a existência dos pares (ou agregados) iônicos é mais limitada para este compósito e para o eletrólito puro, quando comparados aos demais compósitos estudados. Este resultado de certa forma é consistente ao obtido por Wieczorek et al. [99] que também observaram uma tendência de limitação de formação de pares iônicos no compósito baseado no eletrólito POE-$LiClO_4$ e partículas de α-Al_2O_3, apesar dos autores terem utilizado um outro tipo de sal.

1.3. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^{7}Li com a temperatura

Foram realizadas medidas de largura de linha do ^{7}Li nos dois compósitos de carbono amorfo e no eletrólito puro, no intervalo de temperatura entre 210 K e 370 K utilizando um regime de resfriamento lento. O objetivo deste estudo em particular é

identificar a presença de movimentos iônicos responsáveis por modular as interações dipolares e quadrupolares que estreitam as linhas de ressonância.

Para se obter os valores da largura de linha dos espectros, foram utilizadas funções do tipo gaussianas na região de baixas temperaturas (antes de iniciar o processo de estreitamento) para ajustar a linha central (natureza dipolar). Após o início do processo de estreitamento da componente central (em torno de 250 K para as três amostras), esta foi ajustada através de funções do tipo lorentzianas. O gráfico da Figura 34 mostra a evolução com a temperatura dos valores de largura de linha da componente central dipolar dos espectros de ^{7}Li para os três sistemas, resultantes deste processo de ajuste por meio das funções gaussianas e lorentzianas.

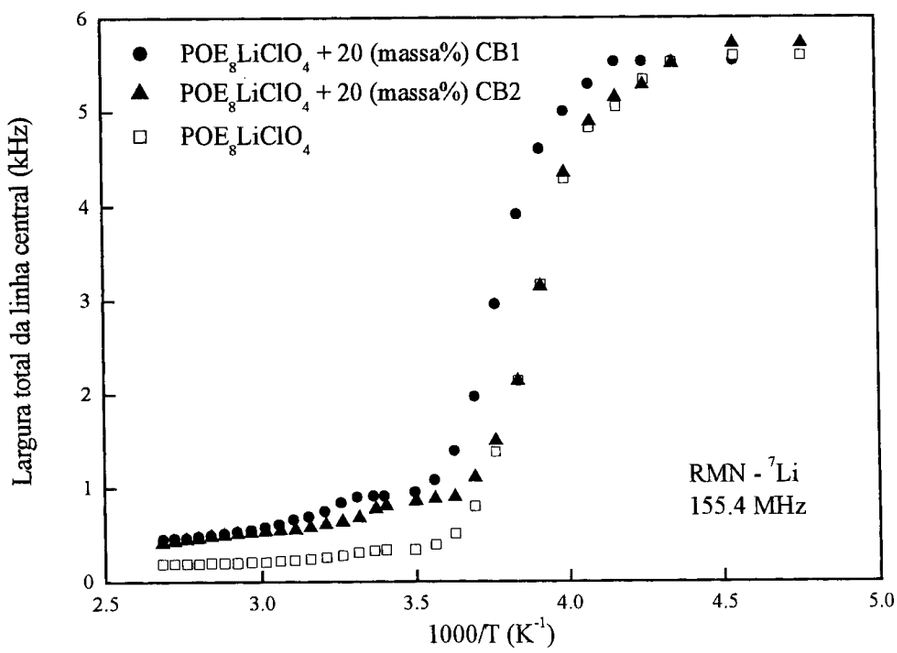


Figura 34 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^{7}Li em função do inverso da temperatura para os dois compósitos de carbono e o eletrólito puro.

Neste gráfico é notável a presença do processo de estreitamento das linhas de ressonância (fenômeno de "*Motional Narrowing*"), indicando a presença de mobilidade

dos núcleos de lítio que se presume ocorra na forma de difusão de cátions Li^+ através das cadeias poliméricas. Para se determinar o valor da energia de ativação (E_a) do processo termicamente ativado, utiliza-se a expressão modificada BPP (eq. 4) e a lei de Arrhenius (eq. 3) na região de estreitamento extremo (consultar a seção 1.3 do Capítulo III para maiores detalhes). A Tabela 10 mostra todos os resultados obtidos a partir dos dados de largura de linha do ^7Li nos três sistemas estudados.

Tabela 10 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^7Li.

	$\Delta\upsilon_{rl}$ (kHz)	$\Delta\upsilon_r$ (kHz)	$T_{início\ est.}$ (K)	E_a (eV)
CB1	5.5	0.5	248	0.60 ± 0.03
CB2	5.7	0.5	238	0.60 ± 0.03
pura	5.6	0.2	233	0.57 ± 0.03

Os valores encontrados para as temperaturas de início do processo de estreitamento ($T_{início\ est}$) do ^7Li das amostras, ocorrem no intervalo de 230 K a 250 K aproximadamente, semelhante ao obtido pelo Dr. Franco [115] em seu estudo do núcleo de ^1H (36 MHz) no compósito POE_8LiClO_4 + 20% CB1 e no eletrólito puro. Estes dados sugerem que existe uma correspondência entre os movimentos de difusão do lítio com a mobilidade das cadeias poliméricas (acima de T_g). Panero et al. [114] também chegaram a mesma conclusão ao verificarem que a faixa de estreitamento das linhas de ressonância do ^7Li para os eletrólitos PEG_xLiClO_4 (x = 4 e 25) e PEG_9LiBF_4, ocorria próximo a T_g dos sistemas (temperatura em que começam os movimentos das cadeias poliméricas da fase amorfa, detectados por RMN através do início do processo de estreitamento). A dependência térmica apresentada pelos valores de largura de linha (ΔH) indica que para o compósito com partículas CB1, a dinâmica iônica é ligeiramente

mais lenta que as demais, muito embora as energias de ativação sejam bastante próximas. Dentro da margem de erros (± 0.03 eV) obtida para as estimativas de E_a dos compostos deste trabalho, pode-se dizer que existe uma certa tendência de similaridade entre os valores encontrados. A fim de confirmar esta tendência de similaridade encontrada para os valores de E_a nas amostras deste trabalho, foram feitas novas estimativas deste parâmetro através dos dados de relaxação spin-rede.

A similaridade apresentada pelos valores de E_a nos dois compósitos e no eletrólito puro, indica que existe uma equivalência na escala temporal entre as dinâmicas iônicas apresentadas pelos sistemas com partículas de carbono e o sistema livre de partículas (puro), mostrando que este tipo de partícula não produz mudanças drásticas na mobilidade iônica.

1.4. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li

Foram realizadas medidas de relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li no intervalo de temperatura entre 210 K e 370 K, num regime de resfriamento lento, com o objetivo de se detectar possíveis máximos na taxa de relaxação ($1/T_1$) causados por processos dinâmicos (difusão iônica).

Verificou-se que a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ foi melhor ajustada através de uma exponencial simples na faixa de temperatura entre 373 K e 253 K, para todas as amostras. Abaixo de 253 K, este ajuste se mostrou suficiente apenas para o compósito POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1. Para o compósito com CB2 e o eletrólito puro, verificou-se que a evolução de $M_z(t)$ era melhor ajustada através de uma dupla exponencial, apresentando dois diferentes tempos de decaimento característicos: **i)** tempo curto (T_{1a}) e **ii)** tempo longo (T_{1b}) (embora o ajuste por duas

exponenciais seja o mais adequado, a utilização de uma única exponencial também apresentou resultados razoáveis). Foi observado ainda que a proporção entre as amplitudes das exponenciais utilizadas no ajuste se manteve constante em 25 ± 5% para T_{1a} e 75 ± 5% para T_{1b}. O fato destas amplitudes se manterem aproximadamente constantes sugere duas hipóteses: **1º)** comportamento bi-exponencial da curva de $M_z(t)$ previsto pela teoria (ver APÊNDICE, seção 2) de núcleos quadrupolares, como é o caso do ^7Li (I = 3/2); e **2º)** existência de dois sítios distintos ocupados pelos íons de lítio. Uma vez que os eletrólitos possuem uma natureza semicristalina, é razoável afirmar que os cátions de Li^+ estão complexados pelas cadeias poliméricas das fases amorfa e cristalina no intervalo de temperatura em que $M_z(t)$ se comporta de maneira não-exponencial. Para o compósito que apresentou uma única componente de T_1, pode-se dizer que o efeito da partícula de carbono CB1 (porosa) poderia ter reduzido, ou até mesmo suprimido, a porção de lítios de baixa mobilidade complexados pelas fases cristalinas deste compósito. Porém, é fato que acima de 253 K, as medidas de T_1 detectaram a presença de uma única fase (ou sítio) nos dois compósitos e no eletrólito puro, a qual deve estar diretamente relacionada aos lítios complexados a porção amorfa destes eletrólitos, haja visto a presença de máximos nas taxas de relaxação bem definidos e que são compatíveis com uma dinâmica rápida ($\tau_c \sim 10^{-9}$ s).

O gráfico da Figura 35 mostra a dependência de $1/T_1$ com a temperatura para os dois compósitos e o eletrólito puro. Neste gráfico não estão representadas as duas componentes de T_1 (T_{1a} e T_{1b}) do compósito POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB2 e do eletrólito puro, que foram substituídas por um único tempo de relaxação, resultante do ajuste através de uma única exponencial que se mostrou bastante razoável.

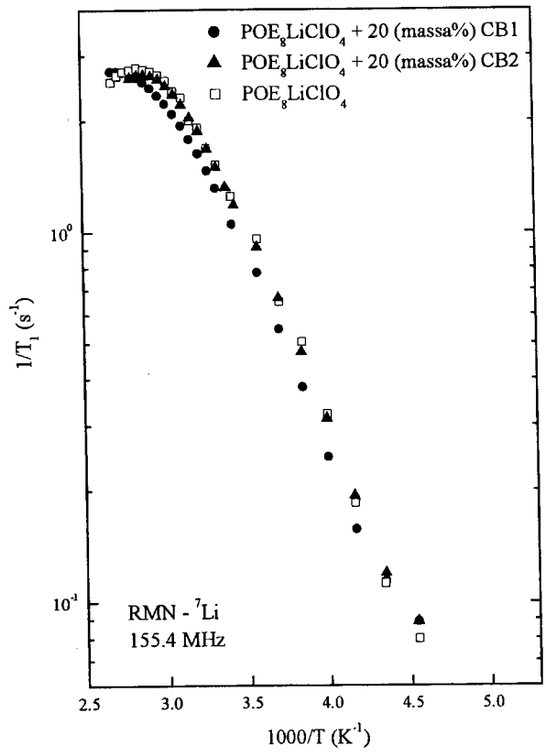


Figura 35 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li com o inverso da temperatura para os dois compósitos e o eletrólito puro.

Antes de iniciar o estudo da dinâmica iônica dos sistemas utilizando os dados de relaxação spin-rede (Figura 35), é interessante identificar o mecanismo de relaxação dominante (dipolar ou quadrupolar). A forma de proceder para a identificação é a mesma descrita na seção 1.4 do Capítulo III.

Para o cálculo das contribuições dos mecanismos de relaxação, foi utilizado o Segundo Momento total do ^7Li na rede rígida, dado pelas interações Li-Li e Li-H, para estimar a contribuição na relaxação devido ao mecanismo dipolar. Esta aproximação é válida por se tratar apenas de uma estimativa entre as contribuições dipolares e quadrupolares dos sistemas, o que não resulta em mudanças significativas no resultado se as interações homo e heteronucleares fossem discriminadas.

Utilizando os valores apropriados para o ΔM_2 [19] e a freqüência de ressonância em que foram realizadas as medidas do ^7Li ($\omega_o = 2\pi \times 155.4$ MHz) na eq. 18, determina-se o valor teórico de $(1/T_1)_d$ que pode ser utilizado para obter o valor de $(1/T_1)_q$ através da eq. 17. A Tabela 11 resume todos os resultados encontrados desses cálculos, bem como os valores de ΔM_2 dos dois compósitos de *Carbon Black* e do eletrólito puro.

Tabela 11 – Resultados obtidos para estimativa das contribuições dipolar e quadrupolar nos dados de relaxação do ^7Li.

	ΔM_2 (G^2)	$(1/T_1)_d$ (s^{-1})	$(1/T_1)_{TOTAL}$ (s^{-1})	$(1/T_1)_q$ (s^{-1})
CB1	1.65	0.24	2.72	2.48
CB2	1.78	0.26	3.29	3.03
pura	1.92	0.28	2.85	2.57

Como se pode observar na Tabela 11, a contribuição das interações do tipo quadrupolares nas medidas de relaxação spin-rede dos dois compósitos e do eletrólito puro, é predominante (cerca de 90%). Mustarelli et al. [107] chegaram a uma conclusão semelhante em suas medidas de T_1 do ^7Li nos eletrólitos de POE com os sais $LiClO_4$ e $LiN(CF_3SO_2)_2$ na razão 8 entre $[O]:[Li^+]$, e nos compósitos de SiO_2 baseados nesses eletrólitos.

Para estimar o valor da energia de ativação dos movimentos termicamente ativados dos compósitos e do eletrólito puro, foi utilizada a condição $\omega_o\tau_c >> 1$ que corresponde a região de baixas temperaturas no gráfico da relaxação spin-rede, à direita

[19] O valor do segundo momento reduzido, ΔM_2, foi aproximado para o valor do segundo momento total da rede rígida do ^7Li, uma vez que o valor na rede residual é desprezível, ou seja, $\Delta M_2 = M_{2rígida} - M_{2residual} \approx M_{2rígda}$.

do máximo mostrado por $1/T_1$ (Figura 35). O resultado obtido pode ser expresso pela seguinte relação:

eq. 19
$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\omega_o^2 \tau_o \exp\left[E_a / k_B T\right]}$$

onde assumiu-se que τ_c é dado segundo a Lei de Arrhenius (eq. 3) e T_1 é descrito segundo o modelo BPP (eq. 5). Desta forma, o comportamento de $1/T_1$ é o de uma exponencial decrescente, cujo gráfico de $\ln(1/T_1)$ *vs* 1000/T mostra uma reta em que o (coeficiente angular) x 1000 x k_B x (-1) corresponde a E_a do sistema. Os valores calculados para a E_a variam entre 0.20 – 0.25 eV (Tabela 12), estando de acordo com os valores encontrados na literatura de estudos de RMN do ^{7}Li em outros eletrólitos poliméricos [114, 116, 117]. A etapa seguinte no estudo da dinâmica dos eletrólitos, é a determinação do pré-fator do tempo de correlação, τ_o. Este parâmetro pode ser obtido da curva de $1/T_1$ a partir da condição do máximo da relaxação, $\omega_o\tau_c = 0.6$. Com estes dois parâmetros dinâmicos determinados, E_a e τ_o, é possível calcular o τ_c para qualquer valor de temperatura. A Tabela 12 resume os parâmetros dinâmicos obtidos deste estudo, bem como a posição do máximo da relaxação.

Tabela 12 – Resultados obtidos das medidas de taxa de relaxação spin-rede do ^{7}Li.

	$T(1/T_{1max})$ (K)	E_a (eV)	τ_o (s)
CB1	373	0.20 ± 0.02	1.2×10^{-12}
CB2	351	0.21 ± 0.02	0.6×10^{-12}
Pura	353	0.19 ± 0.02	1.2×10^{-12}

Pode-se notar nesta tabela a mesma tendência observada nos dados de ΔH em relação à similaridade dos valores de E_a, indicando uma certa concordância entre os dois tipos de medidas de ressonância. No entanto, é perceptível que os valores de E_a obtidos pelos dados de largura de linha são maiores que os obtidos por relaxação. Esta diferença observada entre os valores de E_a obtidos pelas duas técnicas de medidas de RMN, se deve basicamente as escalas dinâmicas a qual cada uma é sensível. Nas medidas de larguras de linha, são detectados movimentos da ordem de algumas dezenas de kHz, enquanto que nas medidas de T_1 os movimentos detectados são da ordem de dezenas de MHz. Uma vez que a baixas temperatura ($T < T_g$) os possíveis movimentos de difusão apresentados pelos cátions de lítio são esperados serem lentos ou quase estáticos ($\omega_o\tau_c >> 1$), então o valor da E_a fornecida pelas medidas de largura de linha, deverá ser maior (τ_c longo) que a obtida pelas medidas de T_1 (τ_c curto) onde os processos dinâmicos detectados são mais rápidos para temperaturas superiores a T_g. Toda esta argumentação é válida se for suposto que os movimentos dos cátions de lítio são do tipo termicamente ativados, ou seja, podem ser descrito segundo uma relação de Arrhenius (eq. 3). Este resultado também já foi observado por outros autores [118].

Os valores obtidos para E_a nos compostos deste trabalho são ligeiramente diferentes dos encontrados por Mustarelli et al. [107]. Estes autores estimaram uma E_a (utilizando a mesma condição $\omega_o\tau_c >> 1$) de 0.39 eV para o eletrólito puro e 0.28 eV

para o compósito com 10 (massa%) de SiO_2. Acredita-se que esta diferença observada entre o mesmo eletrólito puro deste trabalho e o de Mustarelli, seja devida a uma certa dispersão dos dados de T_1 deste autor que tornam ambígua a interpretação da posição do máximo de $1/T_1$ e a determinação da reta utilizada para obter a E_a, além das diferenças nos processos de preparação dos compostos e na massa molecular do polímero POE. Chung et al. [116] em suas medidas de relaxação spin-rede do ^7Li nos eletrólitos PPG:$LiCF_3SO_3$ (razão entre [O]:[Li^+] de 2000:1, 100:1, 50:1, 30:1, 16:1 e 12:1), observaram a presença de máximos da relaxação bem definidos, através do quais obtiveram valores confiáveis para as E_a's relativas a dinâmica iônica. De maneira geral, em todos os eletrólitos destes autores, a E_a de cada complexo permaneceu no intervalo de 0.20 a 0.25 eV. Os valores estimados para a E_a dos compostos deste trabalho se encontram no mesmo intervalo de energias obtido por Chung, indicando coerência entre os dados de ambos os trabalhos.

O gráfico da Figura 36 mostra os resultados do cálculo dos tempos de correlação associados as dinâmicas iônica (difusão de íons de Li^+) e macromolecular (mobilidade segmentária das cadeias poliméricas), obtidos segunda a expressão de Arrhenius (eq. 3). Os valores de E_a e τ_o do ^7Li correspondem aos da Tabela 12 deste trabalho, enquanto que para o caso do ^1H estes parâmetros foram obtidos pelo Dr. Franco em suas pesquisas de RMN do ^1H nos compósitos de carbono [115].

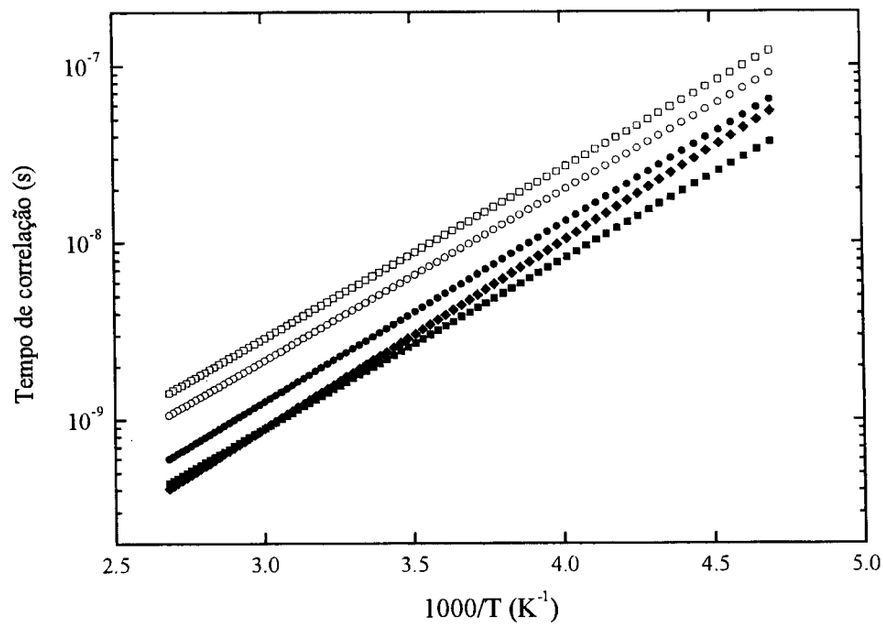


Figura 36 – Simulação dos tempos de correlação dos núcleos de lítio (dinâmica iônica) e hidrogênio (dinâmica macromolecular) nos compósitos POE_8LiClO_4 + 20 (massa%) CB1, *Black Pearls* (●) para ^7Li e (O) para ^1H e CB2, *Vulcan* (◆) para ^7Li, além do eletrólito puro (■) para ^7Li e (□) para ^1H.

Pode-se verificar claramente neste gráfico que a mobilidade dos íons de lítio é sempre maior (τ_c menor) que das cadeias poliméricas (τ_c maior) em toda a faixa de temperatura. Este fato se deve em virtude da própria diferença existente entre as duas dinâmica nos sistemas. Na dinâmica iônica, ocorre um processo de difusão de íons por meio de um processo constante de solvatação/dessolvatação (ligamento/desligamento) com os oxigênios das cadeias poliméricas, enquanto que na macromolecular, os movimentos se manifestam na forma da mobilidade segmentária de cadeias, e portanto, é natural esperar que tais movimentos sejam mais lentos uma vez que os hidrogênios fazem parte dessas cadeias. No entanto, como se verificou pelos dados de largura de linha, ambos os movimento estão ocorrendo de forma correlacionada, ou seja, a medida em que as cadeias poliméricas das fases amorfas adquirem movimentos progressivamente com o aumento da temperatura, passando por T_g, elas começam a se

orientar de maneira aleatória, o que produz um número muito grande de conformações que favorecem o processo de difusão iônica intra e inter cadeias. De qualquer forma, o gráfico mostra como pode ser útil a técnica de RMN para discriminar essas duas dinâmicas (iônica e macromolecular) nos sistemas poliméricos. O comportamento dos tempos de correlação com a temperatura dos compósitos e do eletrólito puro, sugerem que as partículas CB2 (*Vulcan*, partícula densa) produz um efeito maior sobre a dinâmica iônica deste compósito em relação ao que utiliza partículas CB1 (*Black Pearl*, partícula porosa), porém ambas não mostram efeitos significativos quando comparadas ao eletrólito puro. Neste sentido, pode-se dizer que a variável "tamanho de poro" para partículas de carbono amorfo (*Carbon Black*), não constitui um fator determinante de alteração da **dinâmica iônica**.

2. Compósitos poliméricos de titânio

2.1. Calorimetria diferencial exploratória – DSC

Foram realizadas medidas de análise térmica – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) numa série de 13 compósitos de titânio selecionados previamente segundo os critérios adotados neste trabalho (Capítulo IV - INTRODUÇÃO AOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS), utilizando o equipamento TA2010 da *TA Instruments* pertencente ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da UFSCar. O método adotado durante as medidas foi manter a taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min, a faixa de temperaturas pesquisada entre –100°C até +100°C e a quantidade de amostra "empacotada" nos porta-amostras de DSC entre 20 e 30 mg aproximadamente.

As figuras seguintes mostram os termogramas resultantes das medidas de DSC relacionados ao três casos propostos para o preparo dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2, resumidos respectivamente por:

caso 1: x = cte = 10 massa%, mas com variação do tamanho das partículas (Figura 37).

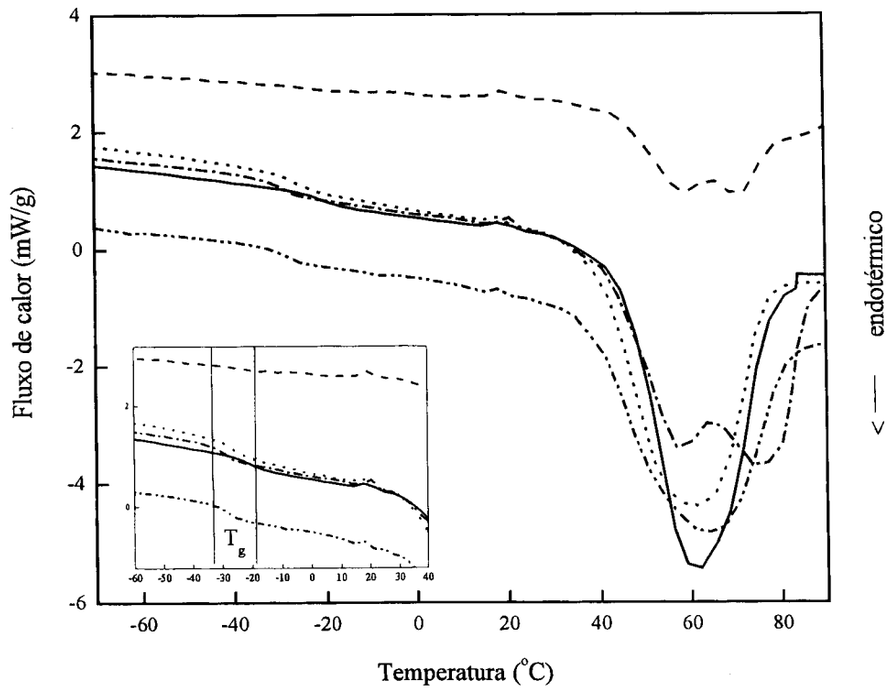


Figura 37 – Gráfico mostrando o comportamento com a temperatura apresentado pelos termogramas de DSC obtidos a uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 relacionados ao caso 1 (x = cte = 10%). No gráfico menor é mostrado uma ampliação da região de temperaturas onde se observa a presença da transição vítrea. As legendas de cada termograma estão indicadas na tabela abaixo.

Amostra - (legenda)	Ti : AC : EG	T (°C)	Tamanho (nm) BET	Tamanho (nm) Raios-X
S1 (- - - -)	01:08:32	425	22.4	19.7
S2 (. . . . .)	01:08:32	450	23.7	21.5
S3 (-.-.-.-)	01:08:32	475	26.3	25.2
S4 (-..-..-)	01:08:32	500	24.7	25.7
S14 (____)	-	-	-	-

caso 2: x = 5, 10 ,12.5, 15 e 20 massa%, com um tamanho fixo de partícula (Figura 38).

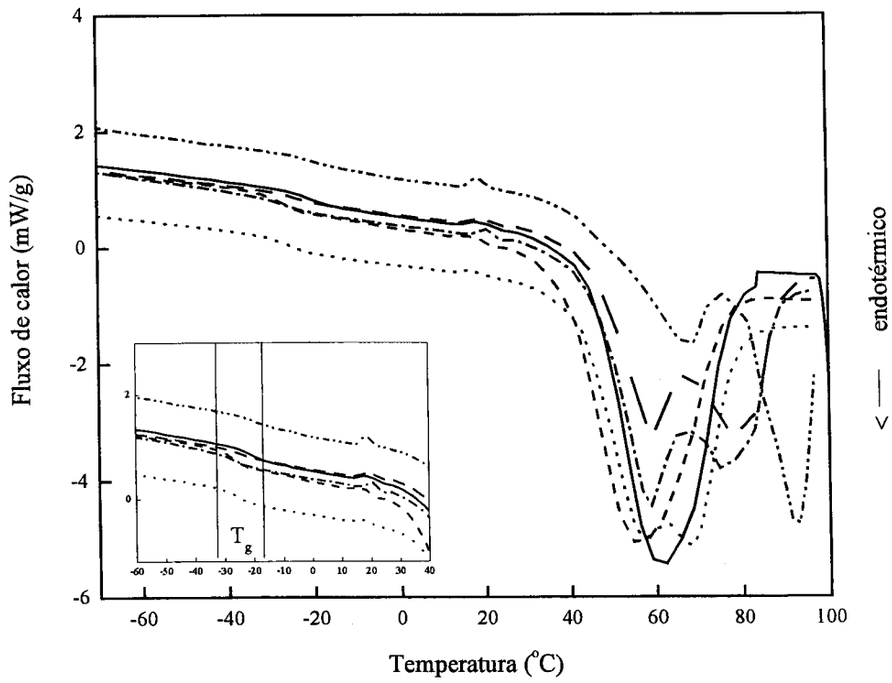


Figura 38 – Gráfico mostrando o comportamento com a temperatura apresentado pelos termogramas de DSC obtidos a uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 relacionados ao caso 2 (tamanho = cte, Ti:AC:EG = 1:12:48, T_c = 425°C, tamanho BET = 20.6 nm, tamanho Raios-X = 18.1 nm). No gráfico menor é mostrado uma ampliação da região de temperaturas onde se observa a presença da transição vítrea. As legendas de cada termograma estão indicadas na tabela abaixo.

Amostra	Legenda	x (massa%)
S5	(- - - -)	5
S6	(. . . . .)	10
S7	(-.-.-.-)	12.5
S8	(-..-..-)	15
S9	(__ __)	20
S14	(____)	0

caso 3: x = 10.9, 12.8 e 15.5 massa%, mantendo a área superficial total constante (Figura 39).

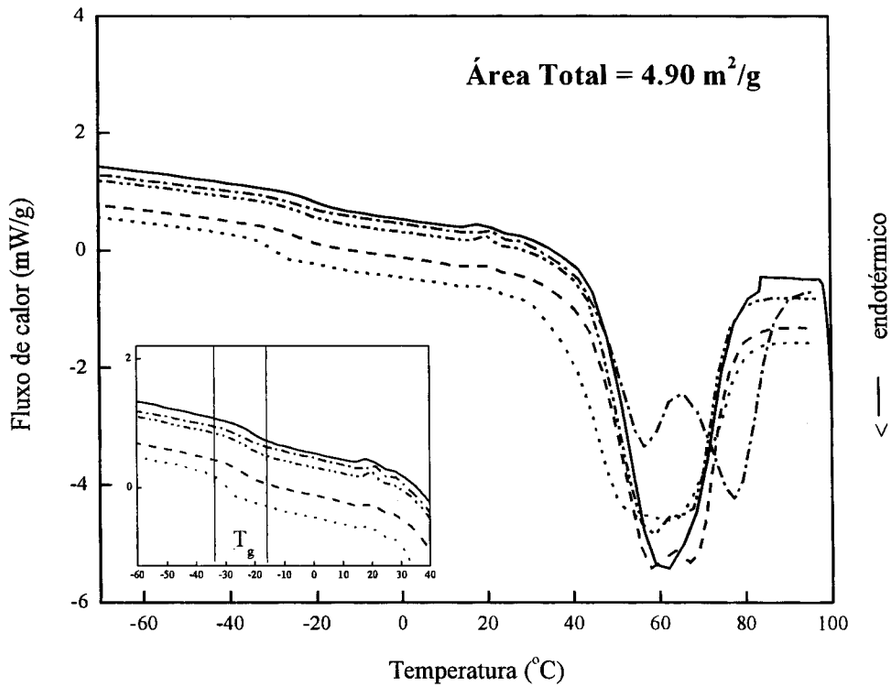


Figura 39 – Gráfico mostrando o comportamento com a temperatura apresentado pelos termogramas de DSC obtidos a uma taxa de aquecimento constante igual a 10°C/min para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 relacionados ao caso 3 (área superficial total = cte). No gráfico menor é mostrado uma ampliação da região de temperaturas onde se observa a presença da transição vítrea. As legendas de cada termograma estão indicadas na tabela abaixo.

Amostra (legenda)	x (massa%)	Ti : AC : EG	T (°C)	Tamanho (nm) BET	Tamanho (nm) Raios-X
S10 (- - - -)	10	01:12:48	425	20.6	18.1
S11 (. . . . .)	10.9	01:08:32	425	22.4	19.7
S12 (-.-.-.-)	12.8	01:08:32	475	26.3	25.2
S13 (-..-..-)	15.5	01:08:32	525	31.9	31.9
S14 (____)	0	-	-	-	-

A Tabela 13 resume todos os resultados obtidos da análise dos termogramas de DSC para os três casos apresentados, referentes a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e o calor de fusão (ΔH) calculado a partir da área abaixo dos "picos de fusão" [20].

Tabela 13 – Resultados obtidos da análise dos termogramas de DSC referentes as temperatura de transição vítrea e fusão e ao calor de fusão dos compósitos de TiO_2 preparados segundo os três casos propostos neste trabalho.

Amostra	T_g(°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_1 (J/g)	ΔH_2 (J/g)
(caso 1)	x = 10%				
S1	-25 ± 2	42 ± 3	49 ± 3	0.07	0.15
S2	-26 ± 2	38 ± 2	-	0.64	-
S3	-30 ± 2	40 ± 3	65 ± 3	0.45	0.24
S4	-27 ± 2	37 ± 2	-	0.60	-
(caso 2)	tamanho fixo				
S5	-27 ± 2	38 ± 2	-	0.66	-
S6	-27 ± 2	42 ± 3	59 ± 3	0.43	0.17
S7	-27 ± 2	44 ± 3	64 ± 3	0.40	0.28
S8	-26 ± 2	43 ± 3	81 ± 3	0.08	0.14
S9	-23 ± 2	41 ± 3	65 ± 3	0.32	0.25
(caso 3)	área superficial total constante				
S10	-23 ± 2	43 ± 3	60 ± 3	0.56	0.08
S11	-29 ± 2	36 ± 3	54 ± 3	0.43	0.18
S12	-24 ± 2	41 ± 3	65 ± 3	0.35	0.28
S13	-23 ± 2	43 ± 3	60 ± 3	0.51	0.09
S14	-19 ± 2	43 ± 2	-	0.67	-

[20] Algumas amostras preparadas apresentaram dois picos de fusão, neste caso o cálculo do calor de fusão ΔH foi feito a partir da área das duas funções gaussianas utilizadas no ajuste dos picos.

Pode-se verificar nos termogramas de DSC a presença de T_g's variando de -20°C até -30°C para cada uma das amostras estudadas, caracterizando a presença de regiões amorfas nos eletrólitos. Também pode-se observar a existência de eventos endotérmicos ocorrendo entre +50°C e +80°C, relacionados ao processo de fusão das porções cristalinas do POE puro (não coordenado pelos íons de lítio), sendo que em alguns casos aparecem até dois picos de fusão ao invés de apenas um. Este comportamento sugere a presença de duas regiões distintas de ordenamento das cadeias poliméricas do POE que não estão coordenadas pelos íons de lítio, uma vez que o valor de T_m esperado para fusão do complexo POE+sal ocorre em temperaturas mais elevadas, da ordem de 140°C – 150°C [100].

Analisando os resultados da Tabela 13 em relação ao caso 1, pode-se notar que T_g permanece aproximadamente igual (~ 27°C) para todos estes compósitos, além disto, este valor de T_g é menor que o do eletrólito puro (cerca de 8°C), sugerindo que a adição das partículas de TiO_2 produz alterações na dinâmica do polímero. Em relação ao processo de fusão, todos os compósitos deste caso apresentam um primeiro pico de fusão ocorrendo em torno de 40 ± 3°C, relacionado a porção cristalina do polímero não complexado. Em relação a quantidade de calor necessária neste processo de fusão, não notou-se qualquer dependência deste parâmetro (ΔH) com o tamanho das partículas, no entanto, em geral, é necessário menos energia térmica para fundir as regiões cristalinas do polímero no compósito que o do eletrólito puro de referência. Este fato sugere que a adição de partículas de TiO_2 de diferentes tamanhos (ou áreas superficiais) tende a diminuir a fração cristalina dos compósitos deste caso.

Os compósitos pertencentes ao caso 2, onde se mantém fixo o tamanho das partículas mas varia-se a concentração, mostraram que T_g permaneceu aproximadamente constante ($T_g \approx$ -27°C) para as quatro primeiras amostras (consultar

Tabela 13). Apenas para a última amostra (x = 20%) observou-se um ligeiro aumento de T_g, provavelmente pelo fato desta concentração estar extrapolando os limites da percolação iônica. Em relação as temperaturas de fusão e ao calor de fusão (ΔH), não verificou-se qualquer dependência destes parâmetros com a variação da concentração de partículas. Os valores de T_m dos compósitos deste caso mostraram um primeiro pico ocorrendo em torno de 40 ± 3°C e um segundo ocorrendo em T > 60°C, relacionados com a fusão de ao menos dois arranjos distintos das cadeias poliméricas da fase cristalina do POE não complexado. O comportamento apresentado por ΔH destes compósitos também indica a necessidade de menos energia térmica para fundir as porções cristalinas do polímero quando comparado ao do eletrólito puro, sugerindo um menor grau de cristalinidade nos sistemas. Johansson et al [119] chegaram a um resultado semelhante para o compósito $LiTFSIPEO_9$ + x (massa%) SiO_2, com x = 2.3, 5.0 e 10.0. Estes autores sugerem que a adição de pequenas quantidades de *filler* diminui a taxa ou a extenção da cristalização no material. Além disto, os autores também verificaram que a temperatura de transição vítrea permanecia surpreendentemente constante para todas as amostras, T_g ~ -30°C a -32.5°C, da mesma forma como ocorreu para os compósitos deste caso.

Em relação ao último caso propostos para o estudo (caso 3), onde se mantém constante a área superficial total das partículas, observou-se que o compósito com x = 10.9% (S11) mostrou um comportamento ligeiramente distinto em relação aos outros, no que diz respeito a transição vítrea e fusão. O valor de T_g para esta concentração é aproximadamente 5°C mais baixa que a das outras, conforme pode-se verificar pela Tabela 13. Tal comportamento se refletiu nos dados de RMN de ^7Li e ^1H, onde se verificou máximos nas taxas de relaxação spin-rede ocorrendo em temperaturas ligeiramente mais baixas para este compósito. De maneira análoga, as temperaturas de

fusão são mais baixas para esta composição (x = 10.9%) em relação as outras deste caso. No entanto, todas as demais concentrações mostraram uma razoável tendência de similaridade entre as temperaturas de transição vítrea e fusão.

2.2. Método das impedâncias complexas – condutividade AC

Foram realizadas medidas de condutividade AC, utilizando o método das impedâncias complexas, nos compósitos de POE com TiO_2 deste trabalho referentes aos três casos propostos para o estudo. Este método consiste na aplicação de uma diferença de potencial (ddp) alternada de amplitude conhecida entre dois eletrodos que comportam o porta-amostra, variar a freqüência dessa ddp e medir os valores de impedâncias Z' e Z" do sistema entre os eletrodos.

Considerando $Z^* = Z' + jZ''$, a impedância complexa composta pela parte real (Z') e imaginária (Z"), e $V(\omega) = Z^*(\omega).I(\omega)$ a tensão elétrica complexa, tem-se que:

eq. 20
$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \alpha)} = Z_0 \exp(-j\alpha) = Z' + jZ''$$

onde ω é a freqüência da tensão alternada, α é a fase entre a corrente $I(\omega)$ e a tensão $V(\omega)$ e Z_0 corresponde ao valor de impedância quando Z" = 0 (parte imaginária igual a zero).

O circuito elétrico equivalente utilizado para descrever os resultados experimentais, pode ser associado a um $R_{el}C_{el}$ em paralelo [120], os quais estão em série com um resitor R_{ct}. Os parâmetros R_{eq} e C_{eq} irão correspondem respectivamente aos valores de resistência e capacitância do eletrólito, enquanto R_{ct} é a resistência de contato

presente na região de interface criada entre os discos metálicos que compõem o porta-amostra e o eletrólito polimérico. Portanto, pode-se encontrar a seguinte expressão para a impedância neste circuito equivalente:

eq. 21
$$Z_{circuito}(\omega) = \left[R_{ct} + \frac{R_{el}}{1+(\omega R_{el} C_{el})^2} \right] - j \left[\frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1+(\omega R_{el} C_{el})^2} \right]$$

Representando num plano complexo os valores medidos de Z' (eixo real) e Z" (eixo imaginário), obtêm-se o diagrama de Nyquist [120], que corresponde aos semi-círculos de impedância (Figura 40).

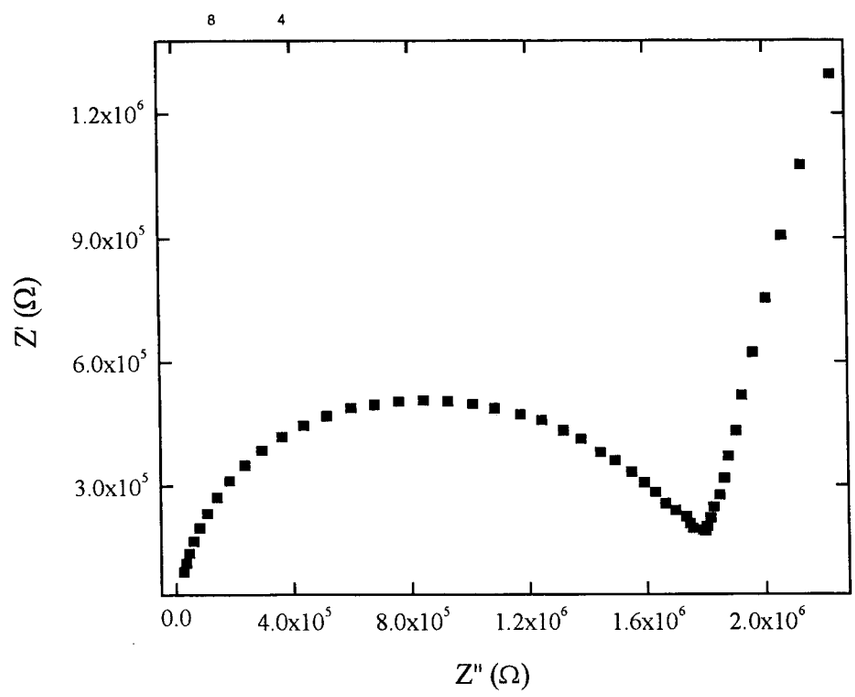


Figura 40 – Diagrama de Nyquist mostrando o primeiro semi-círculo fechado de impedância utilizado no processo de ajuste para o cálculo do valor da condutividade em um dos compósitos deste trabalho.

Utilizando um software apropriado de ajustes, pode-se então encontrar um conjunto de valores para R_{el}, C_{el} e R_{ct} que melhor ajusta os pontos experimentais relativos aos primeiros semi-círculos fechados no diagrama de Nyquist. Utilizando os parâmetros geométricos do porta-amostra de impedância (diâmetro e espessura), pode-se obter facilmente os valores de condutividade dos eletrólitos através da expressão:

eq. 22 $$R_{el} = \frac{1}{\sigma}\frac{L}{A}$$

onde A é a área da secção transversal, L o comprimento ou espessura do material (estes parâmetros são determinados a partir das dimensões das arruelas), σ a condutividade e R_{el} a resistência do material obtida através da simulação pelo circuito equivalente.

A Figura 41 ilustra o suporte para os eletrodos em contato com um porta-amostra de impedância.

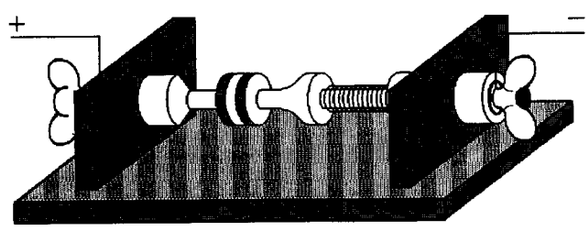


Figura 41 – Suporte para os eletrodos.

A amostra de compósito é acomodada entre dois discos de aço inoxidável, utilizando uma arruela de teflon que serve como "limitador" para o material. Esta arruela possui dimensões pré-determinadas (tipicamente da ordem de 4 mm de diâmetro

e 1.5 mm de espessura), de forma a manter constante o volume de amostra "empacotada". A fim de se obter um melhor contato entre o compósito e os discos de aço inoxidável, foi utilizado fita adesiva feita de borracha condutora colada às paredes dos discos de aço. A Figura 42 ilustra este sistema de discos com a arruela. É importante frisar que todo o processo de empacotamento dos compósitos foi feito sob atmosfera controlada de nitrogênio com taxas de umidade relativa menores que 5%. Também foi utilizada uma mini-prensa especialmente projetada para compactar firmemente as amostras [21].

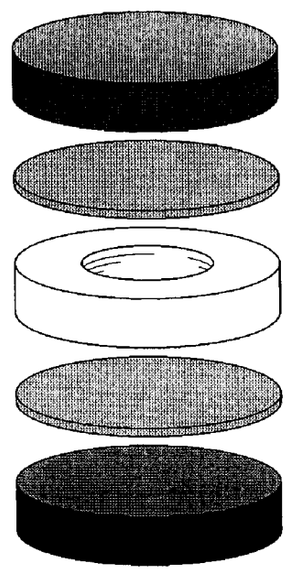


Figura 42 – Discos de aço inox com revestimento de borracha condutiva e arruela de teflon, utilizados como porta-amostra de medidas de impedâncias.

Com o objetivo de se controlar a temperatura e a umidade do material, foi construída uma câmara especial, a qual permite um bom isolamento térmico e de

[21] A fim de se obter um padrão para o "empacotamento" das amostras nos porta-amostras de impedância, a quantidade de material empacotado, bem como a pressão exercida pela mini-prensa, foram mantidos aproximadamente constante.

umidade exterior. Esta câmara consiste de uma simples caixa de acrílico devidamente vedada do exterior, possuindo em seu interior uma resistência para o aquecimento conectada a um Variac ligado a rede elétrica por meio de um estabilizador de voltagem do tipo usado em computadores, a fim de evitar flutuações da rede que causariam uma maior instabilidade térmica. A purificação da atmosfera no interior da câmara se dá por meio de um constante processo de circulação do ar desta câmara através de peneira molecular (material com altas taxas de absorção de água). A Figura 43 ilustra a câmara utilizada nas medidas.

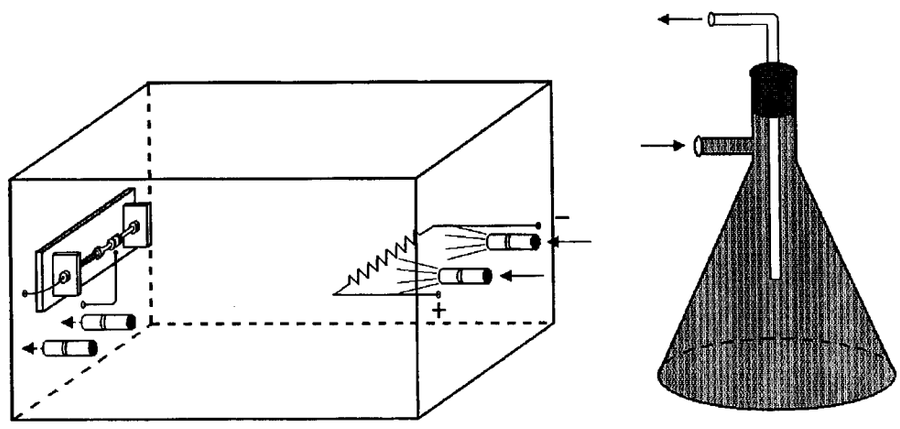


Figura 43 – Câmara com controle de temperatura e umidade utilizada nas medidas de impedâncias.

O equipamento utilizado para as medidas de impedância foi um Solartron 1260 conectado a um micro computador e controlado por este através de um software específico para aquisição de dados, pertencente ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da UFSCar. O intervalo de freqüência utilizado nas medidas foi de 1 Hz até 7 MHz, com uma ddp variando de 50 mV até 500 mV (tensão pico-a-pico). As medidas foram feitas desde temperatura ambiente até 80°C num regime de aquecimento lento. Um dia antes das medidas de condutividade, as amostras foram

tratadas termicamente a 80°C aproximadamente, durante 12 horas, a fim de assegurar um domínio da porção amorfa dos compósitos sobre a parte cristalina.

As figuras seguintes mostram os gráficos de condutividade em função da temperatura para os três casos propostos neste trabalho:

caso 1, **x** = cte = 10 massa%, mas com variação do tamanho das partículas (Figura 44);

caso 2, **x** = 5, 10 ,12.5, 15 e 20 massa%, com um tamanho fixo de partícula (Figura 45);

caso 3, **x** = 10.9, 12.8 e 15.5 massa%, mantendo a área superficial total constante (Figura 46).

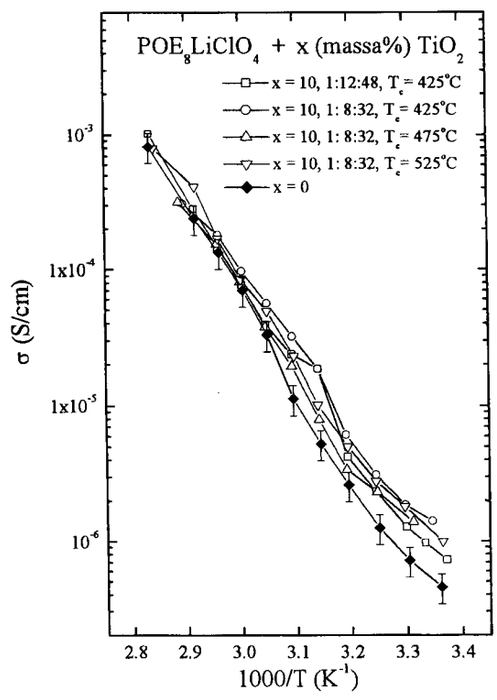


Figura 44 – Valores de condutividade em função da temperatura para os compósitos de titânio do caso 1.

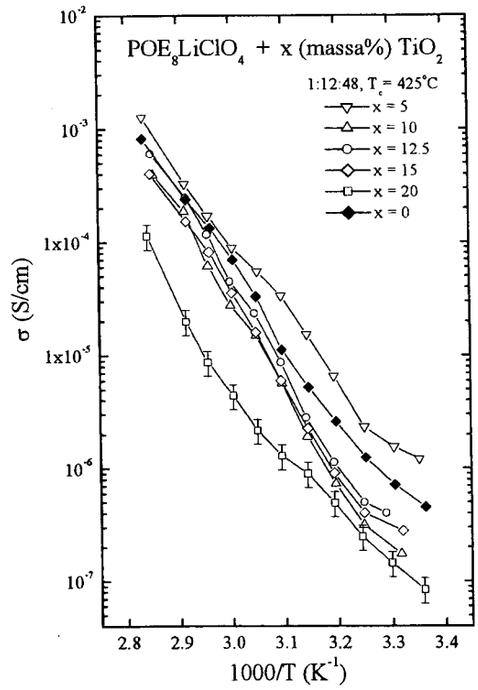


Figura 45 – Valores de condutividade em função da temperatura para os compósitos de titânio do caso 2.

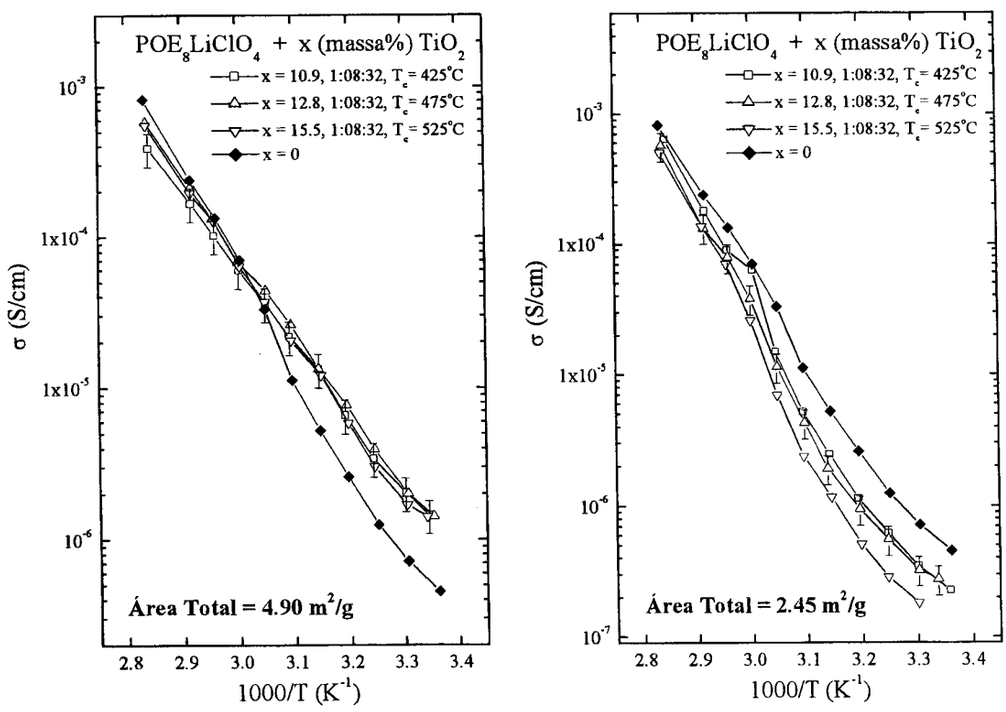


Figura 46 – Valores de condutividade em função da temperatura para os compósitos de titânio do caso 3.

Os gráficos da Figura 44, Figura 45 e Figura 46 mostram que os valores da condutividade iônica dos compósitos nos três casos apresentados, na temperatura de fusão do POE (~ 340 K), é da ordem de 10^{-4} S/cm. Este valor está de acordo com os reportados recentemente por Kumar et al. [121, 122] no compósito POE/$LiBF_4$/TiO_2 20 (massa%) e por Forsyth et al. [110] em 3PEG/$LiClO_4$/TiO_2 16 (massa%), na mesma região de temperaturas.

Nos dois primeiros casos (Figura 44 e Figura 45) onde se manteve constante a concentração das partículas e variou seu tamanho, ou seja, a área superficial (caso 1) e onde se manteve fixo a área superficial (ou tamanho) e variou a concentração (caso 2), existem diferenças para a dependência térmica dos valores de condutividade iônica. Para o caso 1, a diferença não é tão significativa quando comparada ao caso 2, sugerindo que variações das áreas superficiais das partículas (diferentes partículas) produzem um efeito moderado nos valores de condução iônica se comparada ao fato de manter fixa uma determinada área superficial de partícula, mas variar **x**, onde os efeitos sobre a condutividade são mais intensos. Observa-se ainda que para o caso 2, os valores de condutividade iônica tendem a diminuir com o aumento da concentração das partículas.

Em relação ao caso 3, os efeitos observados sobre os compósitos preparados com partículas de diferentes áreas superficiais mas cuja área total permanece constante e igual a 4.90 m^2/g e 2.45 m^2/g respectivamente, chamam a atenção [22]. Era esperado que mudanças no tamanho das partículas deveriam provocar comportamentos distintos para a condutividade entre as amostras. Porém, como pode-se notar no gráfico da Figura 46, os compósitos do caso 3 com área total 4.90 m^2/g, mostram valores de condutividade quase que perfeitamente coincidentes. Para o valor de área total 2.45 m^2/g, a

[22] Deve-se ter em mente que o cálculo para a área superficial total é bastante simples uma vez que são conhecidos os valores de área superficial de cada partícula, bastando apenas encontrar a concentração **x** adequada a cada compósito.

condutividade dos compósitos também se mostra razoavelmente coincidente. Este fato inédito, é uma forte evidência de que embora as partículas sejam diferentes no que diz respeito a tamanho e área, ao se manter o critério de área superficial total constante, denominada daqui para frente como "área de região de carga espacial" (região onde efetivamente são sentidos os efeitos das partículas sobre o polímero, o cátion de lítio e o ânion ClO_4), os resultados obtidos para a condutividade não se alteram. Considerando que a interação entre as partículas com os íons e/ou cadeias de POE constituem interações de superfície, a condição de área total de partícula constante pode ser assumida como um critério para obter reprodutibilidade de resultados.

Como se pode verificar, para os três casos propostos há um aumento significativo nos valores de condutividade iônica com o aumento da temperatura. Este comportamento é atribuído ao fato de que a medida em que aumenta a temperatura, ocorre um aumento no grau de mobilidade das cadeias poliméricas, bem como da mobilidade do próprio portador de carga (o íon de lítio). Desta forma, existem maiores probabilidades das cadeias adquirirem uma conformação (disposição dos átomos de carbono) que facilitam o processo de difusão iônica. Este comportamento é bastante típico e já foi observado por vários autores que utilizaram como *fillers* partículas tais como Al_2O_3 [89, 90, 99, 114, 123], SiO_2 [91], B_2O_3 [106], TiO_2 [88, 101, 102].

Croce et al. [88] observaram aumentos de pelo menos uma ordem de grandeza nos valores de condutividade nos compósitos POE_8LiClO_4 + 10 (massa%) TiO_2 em relação ao eletrólito puro (livre de partículas). Eles atribuíram tal aumento na condução iônica, ao fato de que as partículas ao interagirem com o sistema melhoram as propriedades mecânicas e de interface do eletrólito. Os dados obtidos neste trabalho de Doutorado também mostraram um aumento da condutividade dos compósitos em relação à amostra pura para os três casos estudados, porém não tão intenso. Verifica-se,

no entanto, que o compósito com 20 (massa%) de TiO_2 (caso 2), possuí valores de condutividade menores que do eletrólito puro, sugerindo que o limite de percolação foi ultrapassado. Mac Farlane et al. [101] também observaram aumentos da condutividade em compósitos de titânio em relação ao eletrólito puro, porém utilizando como matriz polimérica o PEG (poli(etileno glicol)) na formação dos compósitos 3PEG 1.5 mol/kg $LiClO_4$ + 10 (massa%) TiO_2. Eles observaram, no entanto, que o aumento por um fator 3, ocorria somente acima de 70°C. Nos compósitos deste trabalho, foi observado para os três casos apresentados que, na região de temperatura entre ≈ 55°C até ≈ 25°C, os compósitos são levementes mais condutivos que o eletrólito puro (exceção feita ao compósito com 20% de titânio), sugerindo que estes sistemas estão mais adaptados para aplicações em dispositivos que normalmente operam em temperatura ambiente.

2.3. Ressonância magnética nuclear – RMN

Assim como no caso das medidas de condutividade, as amostras foram fundidas antes de cada experimento de RMN. Foram realizadas medidas de ^7Li (155.4 MHz) e ^1H (36 MHz) nos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 com x = 10.9, 12.8 e 15.5 (Ti:AC:EG = 1:8:32, $T_{calcinação}$ = 425°C, 475°C e 525°C respectivamente) relativos ao caso 3, referentes a espectros de rede rígida (T ~ 190 K) com e sem desacoplamento de prótons (caso do ^7Li) e evolução dos valores de larguras de linha (ΔH) e das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) com a temperatura. Os espectros de ressonância do ^7Li e ^1H foram obtidos a partir da transformada de Fourier dos sinais de ressonância gerados respectivamente pelas seqüências de "eco-quadrupolar", $(\pi/2)_x$ - τ - $(\pi/2)_y$, (pulsos $\pi/2$ da ordem de 3 μs) e "fid simples" (pulsos $\pi/2$ da ordem de 1 μs). Em ambos os núcleos, foi utilizado um tempo de repetição entre aquisição da ordem de $4T_1$ com um número de

médias suficiente para manter uma relação S/R > 50. As medidas de T_1 dos dois núcleos foram obtidas aplicando a seqüência de "saturação-recuperação" $(\pi/2)_x$ - τ - $(\pi/2)_x$, com 8 a 12 médias para o ^{7}Li e 4 para o ^{1}H. O espaçamento máximo entre os pulsos de excitação e leitura foi da ordem de $8T_1$ a fim de garantir uma boa linha de base para a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio, $M_z(t)$, utilizada para ajustar os tempos de relaxação. As medidas de RMN de ambos os núcleos foram feitas num regime de resfriamento lento das amostras, variando-se a temperatura de um limite máximo de 368 K até aos limites mínimos de 213 K (larguras de linha) e 243 K (tempos de relaxação).

2.3.1. Espectros de ^{7}Li com/sem desacoplamento de prótons

As linhas de ressonância magnética do ^{7}Li mostradas na Figura 47 (com/sem desacoplamento de prótons) medidas para os três compósitos de titânio com concentrações de 10.9%, 12.8% e 15.5%, mostraram que estas são consistentes com espectros de núcleos quadrupolares (spin I > 1/2) de primeira ordem, ou seja, uma componente estreita ao centro de natureza dipolar (transições +1/2 ↔ -1/2) e uma linha larga na base disposta simetricamente em torno da linha central, a qual é associada a uma distribuição de transições quadrupolares ±3/2 ↔ ±1/2 (satélites quadrupolares). Esta situação é comum em sistemas onde a vizinhança eletrônica dos núcleos quadrupolares é distorcida devido a defeitos ou desordem. Desde que, em primeira ordem, o desdobramento dos satélites quadrupolares depende do acoplamento entre os momentos de quadrupolo dos núcleos com os EFG presentes em suas vizinhanças, é esperado que ocorra uma distribuição de constantes de acoplamento quadrupolar C_Q responsável por produzir uma distribuição aleatória dos picos satélites, originando uma

linha larga na base. Acredita-se que nos três compósitos de titânio deste trabalho a inexistência de satélites quadrupolares definidos se deva à natureza heterogênea dos eletrólitos poliméricos, onde coexistência de diferentes fases de conformação polimérica (amorfas e cristalinas) bem como a complexação com os íons dispersos pela matriz, provoca a distribuição de constantes de acoplamento quadrupolares. Este padrão é bastante evidente na região de baixas temperaturas (limites da rede rígida), antes do processo de estreitamento das linhas de ressonância. Panero et al. [114] observaram um padrão semelhante para o espectro de ^{7}Li do eletrólito PEG_9LiBF_4. Estes autores associaram a linha central do espectro obtido abaixo de T_g (transição vítrea), de ≈ 6.7 kHz com as transições +1/2 ↔ -1/2, enquanto que a linha larga (≈ 30 kHz) foi associada com as transições quadrupolares 3/2 ↔ 1/2 e -3/2 ↔ -1/2. Greenbaum et al. [123] observaram o mesmo padrão de linhas do ^{7}Li nos compósitos $POE_{1,5}LiI$ + 6 (massa%) Al_2O_3. Outros autores como Chung et al [124] e Golodnitsky et al. [125] também encontraram resultados semelhantes para os espectros de rede rígida, sendo a linha dipolar da ordem de 5.5 ± 0.5 kHz e a quadrupolar 50 ± 10 kHz.

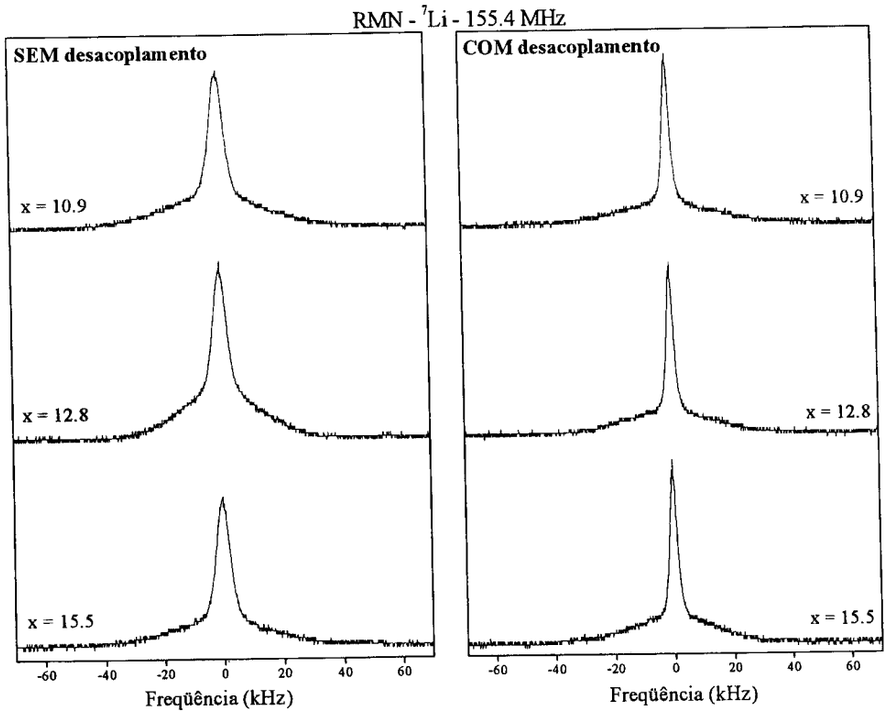


Figura 47 – Espectros de ressonância do ^{7}Li medidos em 193 K dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 com desacoplamento de prótons (lado direito) e sem desacoplamento (lado esquerdo). Pode-se observar a presença de uma linha central de natureza dipolar (≈ 2.9 kHz e ≈ 5.5 kHz para os espectros desacoplados e não desacoplados respectivamente), e uma linha larga na base de caráter quadrupolar variando entre 25 a 27 kHz.

Em núcleos de spin I > 1/2 com momento de quadrupolo baixo, tal como o ^{7}Li, a linha central do espectro de ressonância magnética é determinada primariamente pelo acoplamentos dipolar entre os núcleos de Li-Li e Li-H (as demais são demasiadamente menos intensas). Desta forma, a medida dos valores de largura de linha do espectro de ^{7}Li na região da rede rígida com e sem desacoplamento de prótons permite fazer uma estimativa das contribuições homo e heteronucleares destes sistemas. A Figura 48 mostra como foram ajustados os espectros de ressonância de um dos compósitos por meio das funções do tipo gaussianas, e a Tabela 14 resume todos os resultados deste procedimento de ajustes, bem como a redução relativa das largura de linha após sofrer desacoplamento.

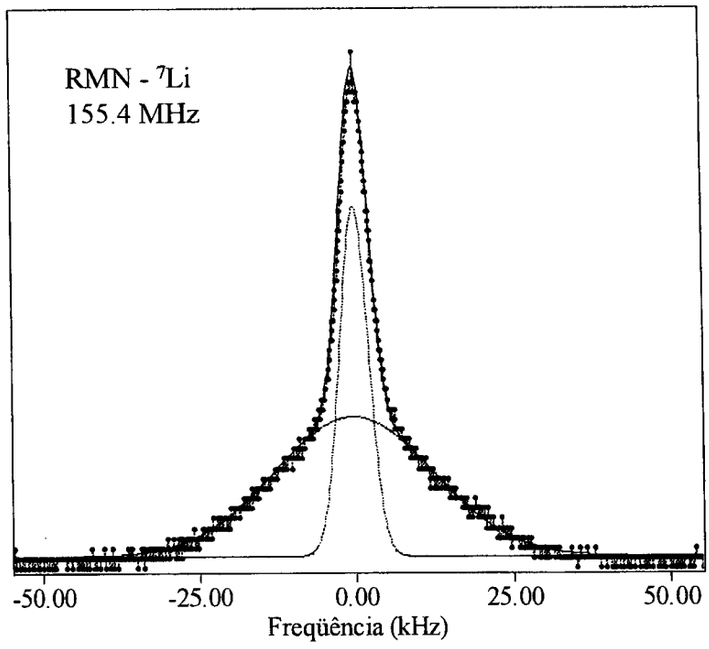


Figura 48 – Ajuste do espectro de ressonância do ^{7}Li em 193 K no compósito POE_8LiClO_4 + 12.8 (massa%) TiO_2 **sem** desacoplamento de prótons. Observa-se a presença de uma linha central de natureza dipolar (≈ 5.0 kHz), e uma linha larga na base de natureza quadrupolar (≈ 30 kHz), ambas do tipo gaussiana.

Tabela 14 – Resultados obtidos para os valores de largura de linha (em kHz) do ^{7}Li na rede rígida ($\Delta\upsilon_d$) nos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2, c/s desacoplamento.

	COM desacoplamento de ^{1}H	**SEM desacoplamento de ^{1}H**	**redução relativa**
x = 10.9 (S11)	2.8	5.7	50%
x = 12.8 (S12)	2.9	5.3	55%
x = 15.5 (S13)	2.9	5.6	52%

Como pode-se observar na Tabela 14, houve uma redução relativa de cerca de 52% no valor de largura de linha central desacoplada dos três compósitos, indicando que as interações Li-Li são mais intensas que as do eletrólito puro POE_8LiClO_4, no qual a redução relativa observada é da ordem de 90%. Uma vez que o Segundo Momento

M_2(Li-Li) é proporcional ao inverso a sexta potência da distância internuclear (eq. 1), os experimentos de desacoplamento sugerem que as distâncias Li-Li nos compósitos de titânio são mais curtas que no eletrólito puro. Este resultado é consistente com as simulações de dinâmica macromolecular reportadas recentemente por Kasemagi et al. [126] no compósito POE:$LiBF_4$ com nanopartículas de α-Al_2O_3. De acordo com estes autores, as cadeias de POE formam esferas de coordenação altamente imóveis em torno das partículas, além disto, nenhum íon de lítio é encontrado próximo a superfície das partículas (região entre 0 a 4 Å a partir da superfície), estando todos eles do lado de fora da esfera de coordenação das cadeias de POE. Baseados nesse fato, os autores concluíram que o aumento na mobilidade iônica do compósito com alumina está diretamente relacionada ao excesso de cátions Li^+ das regiões que estão mais afastadas (> 4 Å) em relação as superfície das partículas, podendo inclusive, ocorrer diminuições nas distâncias Li-Li. Nos compósitos de titânio deste trabalho, uma provável hipótese para explicar o aumento das interações Li-Li em relação a referência (eletrólito puro) seria de que os íons de lítio estão formando agregados em torno das partículas, encurtando dessa forma as distâncias interatômicas. A hipótese para a formação destes agregados é consistente com a condição de pH ácido pela qual as partículas de TiO_2 foram sintetizadas. Nesta condição de pH, a superfície das partículas de dióxido de titânio é carregada negativamente, o que favorece a atração dos cátions Li^+.

2.3.2. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^{7}Li com a temperatura

Foram realizadas medidas de largura de linha do ^{7}Li nos três compósitos de titânio deste trabalho, no intervalo de temperatura entre 213 K e 368 K num regime de resfriamento lento. O objetivo deste estudo em particular, é identificar a presença de

movimentos iônicos responsáveis pela modulação das interações dipolares e quadrupolares que estreitam as linhas de ressonância do lítio.

Para se obter os valores da largura de linha dos espectros, foram utilizadas funções do tipo gaussiana na região de baixas temperaturas (antes de iniciar o processo de estreitamento) para ajustar a linha central de natureza dipolar. Após o início do estreitamento da componente central (em torno de 240 K para as três amostras), esta foi ajustada através de funções do tipo lorentziana. O gráfico da Figura 49 mostra a evolução dos valores de largura de linha da componente central dipolar dos espectros de ^{7}Li para os três compósitos.

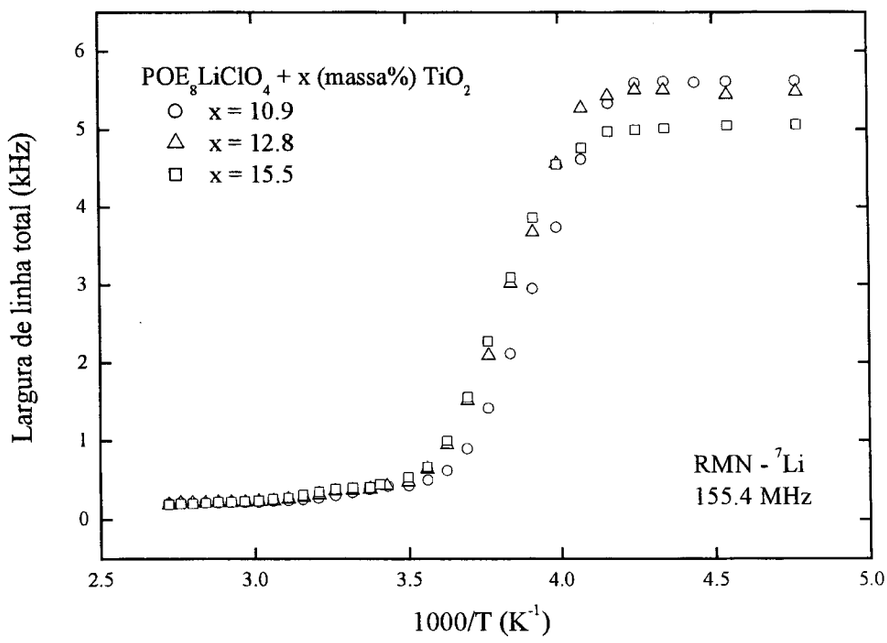


Figura 49 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^{7}Li em função do inverso da temperatura para os três compósitos de titânio.

Para o caso de núcleos quadrupolares, tal como o ^{7}Li, o processo de estreitamento da componente central do espectro de ressonância, tal como observado na Figura 49, tem início quando a taxa de flutuação do campo dipolar local dos núcleos

é comparável com o valor da largura de linha de rede rígida. Quantitativamente, a condição de estreitamento pode ser expressa por $(\gamma^2 M_2)^{1/2}\ \tau_c << 1$, onde τ_c é o tempo de correlação do lítio na região de estreitamento e $\mathbf{M_2}$ é o Segundo Momento total do lítio na rede rígida dado em unidades de campo magnético. Usando M_2 = 1.6 até 2.0 Gauss^2, o qual corresponde as medidas das larguras de linha central dos espectros de ressonância do ^{7}Li (5.0 até 5.5 kHz), o tempo de correlação na região de estreitamento deve ser $\tau_c << 7 \times 10^{-5}$ s.

Para determinar o valor da energia de ativação (E_a) deste processo termicamente ativado, foi utilizada a expressão modificada BPP (eq. 4), que relaciona o tempo de correlação, τ_c, com os valores das larguras de linha no estreitamento, na rede rígida ($\Delta\upsilon_{rl}$) e residual ($\Delta\upsilon_r$), e a lei de Arrhenius dos movimentos termicamente ativados (eq. 3) na região de estreitamento. A Tabela 15 seguinte mostra todos os resultados obtidos a partir do estudo da evolução da largura de linha do ^{7}Li nos três sistemas.

Tabela 15 – Resultados obtidos das medidas de largura de linha do ^{7}Li nos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 e no eletrólito puro (x =0) utilizado como referência [127].

	$\Delta\upsilon_{rl}$ (kHz)	$\Delta\upsilon_r$ (kHz)	$T_{início\ est.}$ (K)	E_a (eV)
x = 10.9 (S11)	5.5	0.3	238	0.50 ± 0.03
x = 12.8 (S12)	5.5	0.3	244	0.50 ± 0.03
x = 15.5 (S13)	5.0	0.3	246	0.53 ± 0.03
x = 0	5.5	0.3	261	0.59 ± 0.03

A similaridade entre os resultados de RMN apresentados pela Tabela 15 entre os três compósitos de titânio, vem reforçar a hipótese apresentada na seção 2.2 deste capítulo a qual se baseia no fato de que os efeitos exercidos por diferentes tipos de

partículas (com áreas superficiais diferentes), produzem o mesmo resultado sobre o eletrólito (polímero + sal) quando se mantém a área de região de carga espacial constante.

Em relação aos resultados obtidos do estudo da dependência térmica das linhas de ressonância dos três compósitos apresentados, Mustarelli et al. [107] encontraram um comportamento semelhante para os compósitos formados pelos eletrólitos POE_8LiClO_4 e $POE_8LiN(CF_3SO_2)_2$ com 10% (em massa) de SiO_2. Eles observaram que a linha de ressonância dipolar (central) do ^7Li dos dois compósitos estreitava desde um valor de ≈ 6.5 kHz até ≈ 0.3 kHz, começando em aproximadamente 240 K. Eles também concluíram que o processo de estreitamento das linhas dos compósitos é claramente governado pela temperatura de transição vítrea do sistema, T_g, mostrando que a dinâmica iônica está fortemente acoplada com os movimentos das cadeias poliméricas na fase amorfa. As medidas de DSC deste trabalho confirmam notavelmente este fato, uma vez que o valor de T_g obtido a partir dos termogramas são iguais a -27 ± 2°C. Outra maneira de se determinar se há uma correlação entre as dinâmicas, consiste em se fazer à comparação das temperaturas de início de estreitamento das linhas de ^7Li e ^1H, uma vez que está última reflete diretamente a mobilidade das cadeias. No entanto, como será mostrado em seções posteriores, não foi possível determinar com relativa precisão a temperatura em que tem início o processo de estreitamento das linhas de hidrogênio, uma vez que a presença dos dupletos de Pake, originados dos grupos CH_2's do polímero, impedem que se obtenham valores precisos para as larguras das linhas ao menos na região onde parece haver a transição para a rede rígida.

2.3.3. Relaxação spin-rede (T_1) do ^7Li

Foram realizadas medidas de relaxação spin-rede (T_1) no intervalo de temperatura entre 243 K e 368 K, num regime de resfriamento lento, com o objetivo de se detectar possíveis máximos na taxa de relaxação ($1/T_1$) causados devido a presença dos movimentos iônicos que modulam as interações de origem magnética (dipolar) e elétrica (quadrupolar) de forma a provocar relaxação.

Verificou-se que paras as três amostras e em toda a faixa de temperatura pesquisada, a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ foi bem ajustada através de uma exponencial simples ($T_{1único}$), não sendo necessários ajustes por dupla exponencial. O fato da inexistência de um segundo tempo de relaxação, sugere um alto grau de homogeneidade para ao sistema, ou em outras palavras, a existência de um único tipo de mobilidade iônica predominante. Todavia, outros tipos de mobilidade também podem ocorrer, porém devem ser em menor número e bastante dispersas a ponto de não influenciar nos dados de relaxação. Também pode ocorrer que a dinâmica relativa as fase de baixa mobilidade não possa ser detectada pela escala temporal a qual a medida de relaxação spin-rede é sensível. Acredita-se no entanto que, nos compósitos deste trabalho de Doutorado há predominância de fases amorfas do polímero pela qual o lítio se movimenta, em toda a faixa de temperatura, uma vez que os parâmetros dinâmicos obtidos dos dados de $1/T_1$ são condizentes com uma dinâmica rápida ($\tau_c \approx 10^{-9} - 10^{-8}$ s) típica de fases amorfas em eletrólitos poliméricos [107, 128, 129]. Porém, como revelam os termogramas de DSC, foram observados eventos endotérmicos relacionados com a fusão das porções cristalinas do polímero para todos os três compósitos. Portanto, pode-se concluir a partir dos resultados de RMN e DSC que os íons de lítio se encontram predominantemente complexados pelas cadeias poliméricas

pertencentes as fases amorfas, uma vez que não se observa uma segunda componente em T_1. O gráfico da Figura 50 mostra a dependência de $1/T_1$ com a temperatura para os três compósitos de titânio.

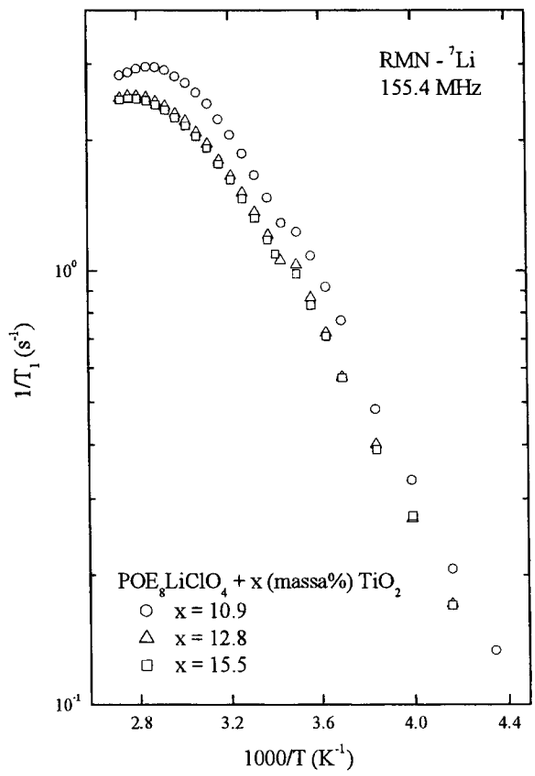


Figura 50 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{7}Li com o inverso da temperatura para os três compósitos de titânio.

A relaxação spin-rede do ^{7}Li em eletrólitos poliméricos com sais de lítio é governada predominantemente pelo acoplamento de natureza elétrica entre os momentos de quadrupolo dos núcleos de lítio com os EFG produzidos por distribuições de cargas elétricas que cercam esses núcleos. As flutuações na intensidade das interações quadrupolares devido ao movimento dos cátions Li^+ são as responsáveis pelos máximos da taxa de relaxação spin-rede observados experimentalmente, conforme ficou evidenciado no gráfico da Figura 50 (máximos bem definidos ocorrendo entre 350

– 370 K). No entanto, tal comportamento de $1/T_1$ também pode estar sofrendo influência devido às interações dipolares (natureza magnética), porém de forma muito menos acentuada que a do tipo quadrupolar. A fim de se comprovar a predominância do mecanismo de relaxação quadrupolar em detrimento ao mecanismo de relaxação dipolar, este último causado por flutuações aleatórias das interações dipolares homo (Li-Li) e heteronucleares (Li-H), pode-se utilizar o mesmo procedimento adotado em capítulos anteriores que estima o valor de $(1/T_1)_d$ para em seguida compará-lo com o medido. A diferença representa a contribuição quadrupolar do tempo de relaxação spin-rede do sistema.

Na expressão da taxa de relaxação dipolar sob a condição de máximo, $(1/T_1)_d$ (eq. 18), ΔM_2 corresponde à diferença entre o Segundo Momento total do ^7Li na rede rígida (antes do estreitamento da linha) e rede residual (após o estreitamento da linha), relacionando as interações dipolares Li-Li (homonucleares) e Li-H (heteronucleares). Os valores de largura de linha na rede residual (~ 0.3 kHz) não serão levados em conta para o cálculo da relaxação dipolar, uma vez que sua contribuição não provocaria mudanças significativas no resultado. Como a intenção é fazer uma estimativa entre as contribuições dipolares e quadrupolares, a eq. 18 utilizada para o cálculo, levará em consideração o valor total de $M_2(Li)$ medido sem desacoplamento. Uma estimativa mais precisa levando em conta as partes homo/heteronucleares não acarretariam mudanças significativas no resultado.

Utilizando os valores apropriados para ΔM_2 e a freqüência de ressonância em que foram realizadas as medidas do ^7Li ($\omega_o = 2\pi \times 155.4$ MHz) na eq. 18, determina-se o valor teórico de $(1/T_1)_d$ que pode ser utilizado para obter o valor de $(1/T_1)_q$ através da eq. 17. A Tabela 16 resume todos os resultados encontrados desses cálculos, bem como os valores de ΔM_2, em unidades de campo magnético, dos três compósitos de titânio.

Tabela 16 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^7Li dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2.

	ΔM_2 (G^2)	$(1/T_1)_d$ (s^{-1})	$(1/T_1)_{TOTAL}$ (s^{-1})	$(1/T_1)_q$ (s^{-1})
x = 10.9 (S11)	1.99	0.29	2.96	2.67
x = 12.8 (S12)	1.99	0.29	2.52	2.23
x = 15.5 (S13)	1.65	0.24	2.52	2.28

Como se pode observar na Tabela 16, a contribuição das interações do tipo quadrupolares nas medidas de relaxação spin-rede dos três compósitos de titânio, é predominante (cerca de 90%). Mustarelli et al. [107] chegaram a essa mesma conclusão em suas medidas de T_1 do ^7Li nos eletrólitos de POE com os sais $LiClO_4$ e $LiN(CF_3SO_2)_2$ na razão 8 entre [O]:[Li^+], e nos compósitos de SiO_2 desses eletrólitos. Também foi observada a mesma tendência nos compósitos de carbono e aluminas [129].

Para se obter os parâmetros dinâmicos referentes à energia de ativação (E_a) e ao pré-fator do tempo de correlação (τ_o) dos movimentos termicamente ativados (que seguem a lei de Arrhenius), foram utilizadas as condições $\omega_o\tau_c >> 1$ para estimar E_a a partir do coeficiente angular das retas formadas na região de temperaturas abaixo do máximo da relaxação do gráfico Arrhenius (região a direita do máximo de $1/T_1$ no gráfico da Figura 50), e $\omega_o\tau_c \cong 0.6$ para calcular τ_o na posição de temperatura do máximo da relaxação. A Tabela 17 resume os resultados obtidos a partir dos dados de $1/T_1$ do ^7Li para os três compósitos.

Tabela 17 – Resultados obtidos das medidas de relaxação spin-rede do ^7Li dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2 e no eletrólito puro (x =0) utilizado como referência [127].

	$T(T_{1max})$ (K)	$1/T_{1max}$ (s^{-1})	E_a (eV)	τ_o (s)
x = 10.9 (S11)	350	3.0	0.21 ± 0.02	1.0×10^{-12}
x = 12.8 (S12)	363	2.5	0.20 ± 0.02	1.7×10^{-12}
x = 15.5 (S13)	366	2.5	0.20 ± 0.02	1.1×10^{-12}
x = 0	350	3.1	0.24 ± 0.02	1.4×10^{-13}

Os valores obtidos para E_a nos três compósitos deste trabalho são consistentes com os encontrados na literatura de eletrólitos poliméricos estudados através das medidas de relaxação spin-rede do ^7Li, e que variam entre 0.2 - 0.4 eV [107, 128, 129]. Através destes parâmetros dinâmicos, E_a e τ_o, é possível determinar o valor do tempo de correlação a temperatura ambiente, utilizando a lei de Arrhenius (eq. 3), de cada um dos três compósitos de titânio. O valor médio encontrado é $\tau_c(300\ K) \approx 3 \times 10^{-9}$ s indicando que a mobilidade dos íons de Li^+ nestes compósitos é bastante alta. Este resultado se mostrou consistente com o valor do coeficiente de difusão catiônica reportado recentemente por Chung et al. [108] no compósito POE_8LiClO_4 + 10 (massa%) TiO_2, determinado experimentalmente através de uma técnica específica de RMN denominada "PGSE – *Pulse Gradient Spin-Echo*". Estes autores encontraram um coeficiente de difusão $D(^7Li) = 5.9 \times 10^{-7}\ cm^2/s$ a 353 K.

Outro ponto a chamar atenção é que novamente se observa a tendência de similaridade dos resultados dinâmicos obtidos por RMN (Tabela 17) entre os três compósitos de titânio, vindo mais uma vez reforçar a hipótese levantada pelo caso 3 (área total ou região de carga espacial constante). Além disto, nota-se nos resultados de relaxação que a curva de $1/T_1$, em todos os três compósitos, mostra uma discreta

descontinuidade entre temperatura ambiente e 0°C aproximadamente. Descarta-se a possibilidade da ocorrência de artefatos de medida, uma vez que nessa estreita faixa de temperatura não houve a troca da seqüência de aquisição e muito menos alterações bruscas de temperatura. Como será visto nas seções posteriores, um resultado semelhante também foi encontrado nos dados de relaxação de ^1H. Ainda não se sabe com exatidão quais os mecanismos que tenham provocado tal descontinuidade, porém estudos estão sendo realizados no sentido de entender tal situação.

2.3.4. Espectro de ^1H

A Figura 51 mostra uma seqüência de espectros de ressonância do ^1H (36 MHz, spin 1/2) medidos em função da temperaturas para o compósito com 10.9% de titânio. Pode-se verificar nesta figura, que os espectros (essencialmente dipolares pelo fato do núcleo de ^1H não apresentar momento de quadrupolo elétrico) adquiridos em baixas temperaturas (223 K < T < 253 K) apresentam "ombros" relacionados aos dupletos de Pake provenientes dos grupos CH_2 que compõem os monômeros das cadeias poliméricas do POE. O ajuste desses espectros na rede-rígida é feito utilizando-se a teoria proposta por Pake e que se encontra demonstrada na seção 4 do APÊNDICE desta Tese.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

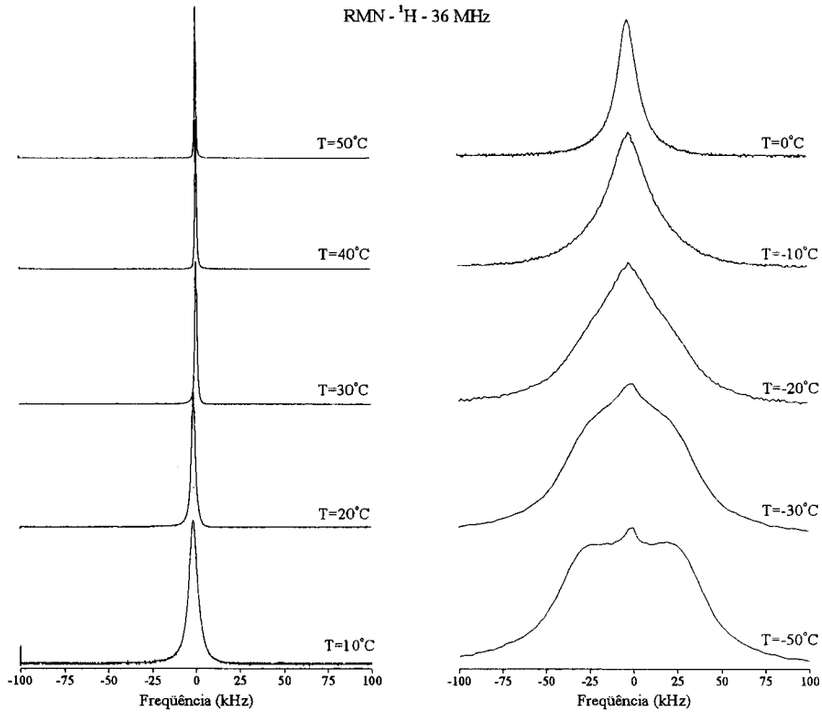


Figura 51 – Gráfico mostrando a evolução com a temperatura dos espectros de ressonância do ^1H para o compósito com 10.9 (massa%) de titânio.

Para ajustar os espectros em baixa temperatura dos três compósitos que mostraram a estrutura de dupletos, foi utilizado o software de minha autoria (o mesmo utilizado para ajustar os espectros de hidrogênio dos intercalados com dietilamina – seção 1.5 do Capítulo III) que engloba as teorias de simulação de espectros de pó e de convolução por funções gaussianas, relativos a dupletos e também tripletos (este último não é o caso dos compósitos). Através deste software é possível ajustar diretamente o espectro medido através da convolução gaussiana. Este procedimento se faz necessário uma vez que os grupos CH_2's pertencentes aos monômeros não estão isolados, mas sim interagindo dipolarmente entre si, desta forma os espectros de pó terão suas descontinuidades corrigidas, resultando numa estrutura de linha mais resolvida composta de um par simétrico eqüidistante associado aos grupos CH_2. A partir das larguras de linha das funções gaussianas utilizadas no processo de convolução, é

possível estimar os valores de Segundos Momentos totais dos três compósitos, bem como distâncias interatômicas envolvendo os grupos CH_2. Os parâmetros ajustáveis pelo software são os seguintes: **i**) distância interatômica (representa um valor médio das distâncias H-H dos monômeros), **ii**) Segundo Momento da função gaussiana utilizada no processo de convolução e **iii**) amplitudes relativas entre as áreas das gaussianas. Deve-se observar ainda que o espectro de ^1H em baixa temperatura além de conter a estrutura de dupletos, também apresenta uma linha central pouco intensa associada a todas as interações dipolares remanescentes no sistema que não provém dos grupos CH_2. A Figura 52 ilustra o ajuste feito para a amostra com 10.9 (massa%) através do software, e logo a seguir é mostrada a tabela de resultados obtidos.

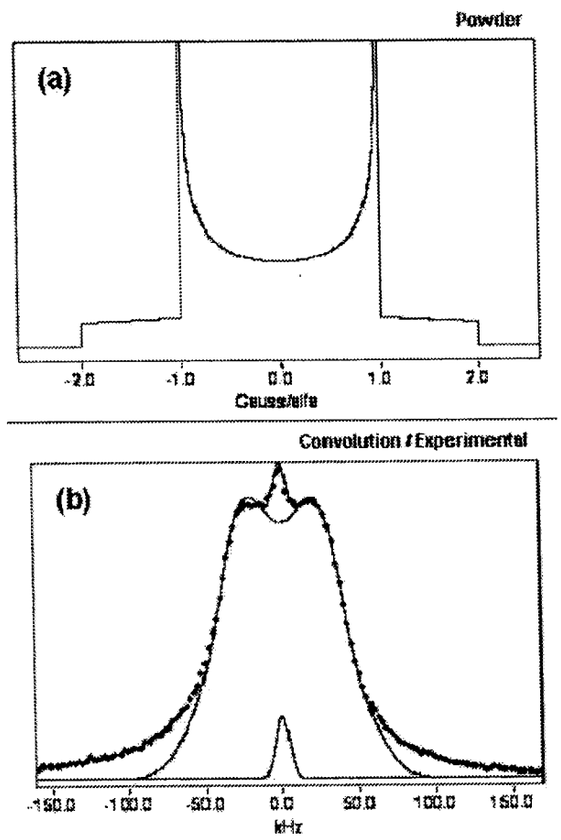


Figura 52 – (a) Dupleto de Pake calculado utilizando-se de primeiros princípios (simulação dos espectro de pó) e (b) resultado obtido através da convolução gaussiana do dupleto e da linha central (linhas sólidas), bem como o resultado da superposição final das duas componentes. Ambas as figuras foram obtidas através do software de ajustes (APÊNDICE) para o compósito com 10.9 (massa%) de TiO_2.

Tabela 18 – Resultados obtidos a partir do ajuste dos espectros de ^1H em baixas temperaturas para os compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2.

	r_{ij}(H-H) (Å)	M_{2TOTAL} (Gauss^2)	% dupleto	% central
x = 10.9 (S11)	1.36	54.2	98%	2%
x = 12.8 (S12)	1.37	54.1	98%	2%
x = 15.5 (S13)	1.32	67.1	98%	2%

Na Tabela 18 pode-se notar novamente uma forte similaridade entre os resultados de RMN. A pequena diferença no valor de M_2 mostrada pela composição com x =15.5% não pode ser considerada significativa, uma vez que também no processo de ajuste há uma certa dispersão de dados principalmente em relação ao ajuste da parte larga do espectro, como se pode verificar na Figura 52. Também chama atenção o fato de que as distâncias interatômicas H-H obtidas para a unidade monomérica, são menores que as normalmente encontrados na literatura [130] (H_2O tem r_{ij}(H-H) ≈ 1.55 Å e CH_2 valores entre r_{ij}(H-H) ≈ 1.7 Å até 1.9 Å). Distâncias da ordem de 1.2 Å foram obtidas em sistemas eletrólitos líquidos do tipo [EG/AC] $LiClO_4$ (EG/AC = [4:1], EG/Li = [80:1], onde EG é o etilenoglicol e AC o ácido cítrico) pelo Sr. Caio E. C. Tambelli neste laboratório, utilizando a mesma técnica de ajuste. Algumas hipóteses foram consideradas para explicar este efeito, dentre elas destacam-se: **i)** re-agrupamento das cadeias poliméricas na região de influência exercida pelas partículas de dióxido de titânio (não se pode ainda afirmar exatamente como as cadeias poliméricas se dispõem em torno das partículas, porém é fato que as distâncias entre os hidrogênios são menores, o que induz uma maior aproximação entre os grupos CH_2 intracadeias e/ou intercadeias); **ii)** a formação de "cross-links" ou ligações cruzadas O-Li^+-O entre as cadeias poliméricas de POE, induzindo uma retração da fase polimérica; **iii)** a

formação de uma segunda região cristalina (conforme verificado nos resultados de DSC), que pode induzir modificações estruturais sobre as regiões amorfas.

2.3.5. Evolução da largura de linha (ΔH) do ^{1}H com a temperatura

Foram realizadas medidas de largura de linha do ^{1}H nos três compósitos de titânio, no intervalo de temperatura entre 223 K e 368 K num regime de resfriamento lento. O objetivo deste estudo consiste em identificar a presença de movimentos das cadeias poliméricas (movimentos segmentários) responsáveis pela modulação das interações dipolares que provocam o estreitamento das linhas de ressonância do hidrogênio. O procedimento de ajustes dos espectros de ^{1}H consiste na utilização de funções do tipo lorentziana na faixa de temperatura entre 368 K até ≈ 263 K. A partir de ≈ 253 K, o ajuste por lorentzianas não é mais adequado, sendo necessárias funções do tipo gaussiana para obter um melhor resultado. Para temperaturas menores que ≈ 243 K, não é mais possível qualquer tipo de ajuste que garanta bons resultados, a não ser o que leva em consideração os dupletos de Pake (descrito anteriormente). Neste sentido, a Figura 53 mostra a evolução dos valores de largura de linha do ^{1}H até onde foi possível o ajuste simples por funções lorentzianas e gaussianas.

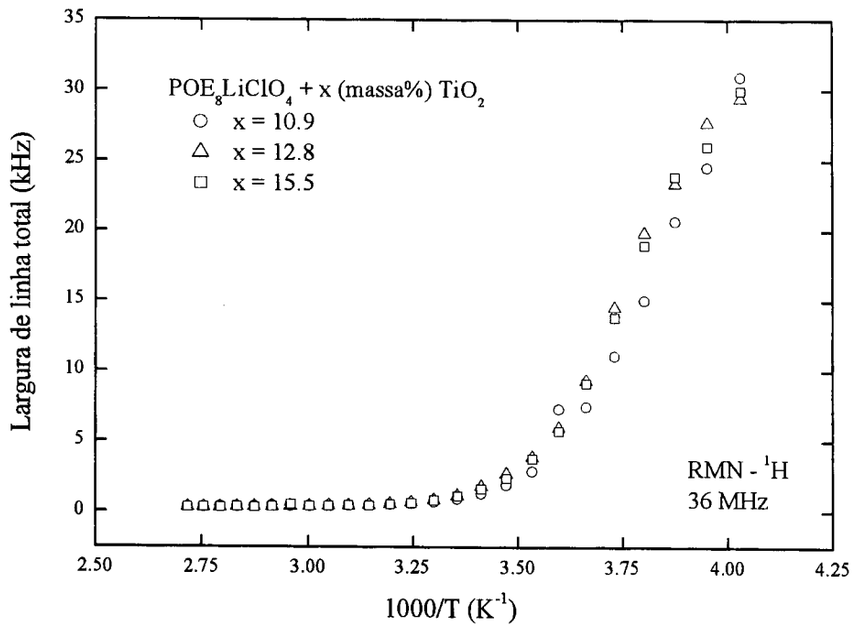


Figura 53 – Evolução dos valores de largura de linha total a meia altura do ^1H em função do inverso da temperatura para os três compósitos de titânio.

Pode-se observar na Figura 53 a existência de um processo de estreitamento das linhas de ressonância ("*Motional Narrowing*") do ^1H, indicando a presença de uma dinâmica associada as cadeias poliméricas a qual é responsável pela modulação da interações dipolares entre os núcleos de hidrogênio, causando este estreitamento. Tal dinâmica está diretamente relacionada à T_g dos sistemas que indica o início da mobilidade segmentária associada à fase amorfa das cadeias poliméricas. O comportamento apresentado pelo estreitamento das linhas dos três compósitos deste trabalho é similar ao obtido por Bonagamba et al. [131] nos compósitos PEG-Silica-$LiClO_4$, onde os autores também observaram a ausência de um patamar bem definido abaixo de 233 K. Não obstante, eles concluíram que as baixas temperaturas encontradas no processo de estreitamento, correspondendo à dinâmica macromolecular, são próximas às obtidas por T_g medidas por DSC.

A Figura 53 mostra ainda uma certa tendência de similaridade entre os comportamentos do processo de estreitamento das linhas de ressonância do ^1H nos três compósitos de titânio, assim como ocorreu para o caso do ^7Li. Também foi verificado que os baixos valores encontrados para as temperaturas de início de estreitamento das linhas de ^7Li (~ 243 K - Tabela 15), bem como a tendência da formação dos dupletos de Pake em temperaturas da ordem de 223 K para o ^1H, indicam a possibilidade de haver uma correlação entre as dinâmicas iônica e macromolecular. Esta correlação também foi observada por Bonagamba et al. [131].

2.3.6. Relaxação spin-rede (T_1) do ^1H

Foram realizadas medidas de relaxação spin-rede (T_1) no intervalo de temperatura entre 223 K e 368 K, num regime de resfriamento lento, com o objetivo de se detectar possíveis máximos na taxa de relaxação ($1/T_1$) causados por processos dinâmicos (mobilidade segmentária) dos compósitos.

Foi verificado, assim como no caso do ^7Li, que a curva de recuperação da magnetização de equilíbrio $M_z(t)$ mostrou um comportamento do tipo exponencial simples ($T_{1\text{único}}$) em toda a faixa de temperatura pesquisada para as três amostras de compósitos. A ausência de uma segunda componente de T_1 relativa aos núcleos de hidrogênio das cadeias poliméricas, revela um sistema com predominâncias de fase (amorfa ou cristalina). Especificamente para este caso, acredita-se que ocorra uma predominância de fases amorfas (ou desordenadas), visto que os parâmetros dinâmicos obtidos dos dados de relaxação correspondem a um $\tau_c \approx 10^{-9} - 10^{-8}$ s. Esta escala de tempos é similar à encontrada para o caso da mobilidade iônica, evidenciando ainda mais a correlação entre os movimentos de difusão iônica assistidos pela mobilidade

segmentária das cadeias poliméricas na fase amorfa. Um gráfico da simulação dos tempos de correlação das duas dinâmicas (iônica/macromolecular) será apresentado mais adiante. O gráfico da Figura 54 mostra a dependência de $1/T_1$ com a temperatura para os três compósitos de titânio.

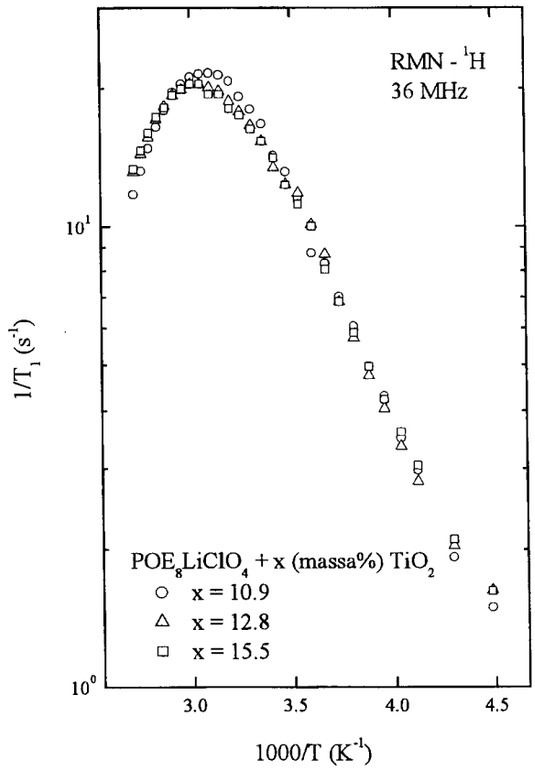


Figura 54 – Evolução das taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{1}H com o inverso da temperatura para os três compósitos de titânio.

O gráfico da Figura 54 evidencia um máximo da relaxação spin-rede do ^{1}H em todas as três amostras de compósitos, ocorrendo entre 323 – 333 K. Este máximo é originado a partir dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas responsáveis pela modulação nas interações dipolares entre H-H e H-Li, com predominância das da parte homonuclear. Desta forma, evidenciado o processo dinâmico através da presença do máximo de $1/T_1$, é possível obter, utilizando a expressão BPP (eq. 5) e a lei de Arrhenius (eq. 3), os parâmetros E_a e τ_o de forma a caracterizar completamente a escala

de tempos dos movimentos termicamente ativados. Também se nota a partir das curvas de $1/T_1$ em todos os três compósitos, uma discreta descontinuidade entre temperatura ambiente e 0°C aproximadamente, semelhante à ocorrida para o caso dos dados de relaxação de ^7Li, inclusive na mesma faixa de temperatura. Também aqui deve ser descartada a possibilidade da ocorrência de artefatos de medida, uma vez que nessa estreita faixa de temperatura não houve troca da seqüência de aquisição e muito menos alterações bruscas de temperatura. É provável que esta semelhança entre os dados de $1/T_1$ dos dois tipos de núcleos, advém do fato dos movimentos iônicos assistidos pela mobilidade segmentária, ou seja, nesta determinada fase de mobilidade detectada pelos dados de relaxação, estão participando ambos os núcleos de forma correlacionada.

Para se obter os parâmetros dinâmicos E_a e τ_o dos movimentos termicamente ativados, foram utilizadas as condições $\omega_o\tau_c >> 1$ para estimar E_a a partir do coeficiente angular das retas formadas na região de temperaturas abaixo do máximo da relaxação do gráfico Arrhenius (região a direita do máximo de $1/T_1$ no gráfico da Figura 54), e $\omega_o\tau_c \cong 0.6$ para calcular τ_o na posição de temperatura do máximo da relaxação. Os resultados dinâmicos obtidos, bem como os valores máximos de $1/T_1$ e as temperaturas em que eles ocorrem, estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados obtidos das medidas de relaxação spin-rede do ^1H dos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2.

	$T(T_{1max})$ (K)	T_{1max} (s^{-1})	E_a (eV)	τ_0 (s)
x = 10.9 (S11)	324	21.7	0.20 ± 0.02	2.1×10^{-12}
x = 12.8 (S12)	331	20.4	0.19 ± 0.02	3.5×10^{-12}
x = 15.5 (S13)	331	20.4	0.18 ± 0.02	5.0×10^{-12}

Novamente pode-se detectar uma semelhança de resultados de RMN entre os três compósitos com partículas de dióxido de titânio na fase anatase e de área superficial total constante. O valor de energia de ativação E_a, dentro da margem de erro experimental, ficou em torno de 0.19 ± 0.02 eV. Este valor é ligeiramente menor que o encontrado por Franco et al. [132] em seus estudos de RMN do ^1H nos compósitos formados por POE_8LiClO_4 com nanopartículas de carbono (*Carbon Black*) e livre de partículas (eletrólito puro), cujo valor obtido dos dados de relaxação é da ordem de 0.29 eV. Pode-se dizer que nos compósitos de titânio, menos energia térmica é necessária para produzir uma mesma taxa de mobilidade segmentária ($1/\tau_c$) quando comparado aos compósitos com/sem partículas de carbono. Com o objetivo de visualizar o comportamento dos tempos de correlação relativos às dinâmicas iônica (^7Li) e macromolecular (^1H), em função da temperatura, segue-se abaixo um gráfico do tipo Arrhenius para movimentos termicamente ativados descritos pela eq. 3.

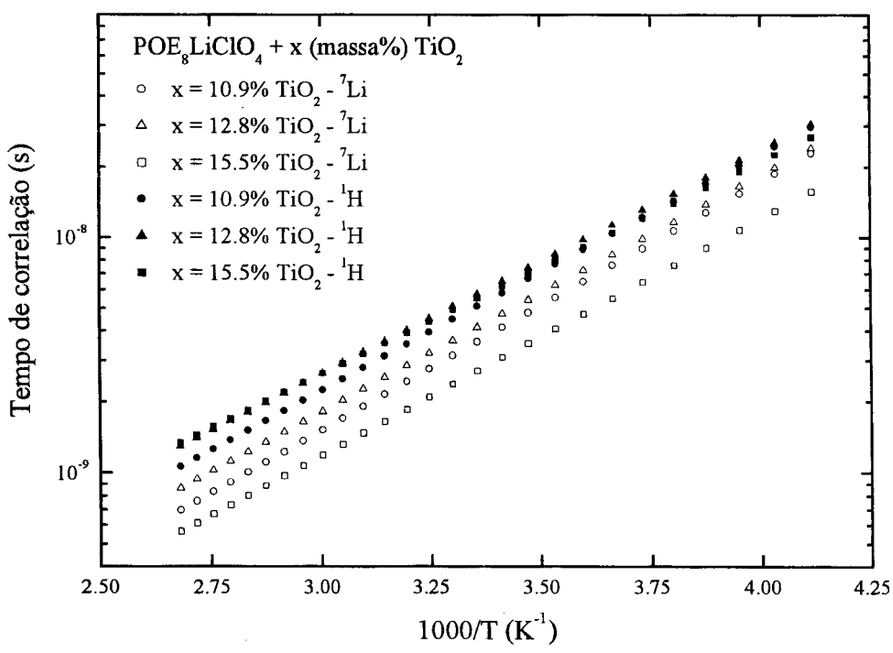


Figura 55 – Simulação dos tempos de correlação dos núcleos de lítio (dinâmica iônica) e hidrogênio (dinâmica macromolecular) dos três compósitos de titânio.

Pode-se verificar claramente neste gráfico que a mobilidade dos íons de lítio é sempre maior (τ_c menor) que das cadeias poliméricas (τ_c maior) em toda a faixa de temperatura. Este comportamento apresentado pelas duas dinâmicas também foi observado nos compósitos formados com partículas de *Carbon Black*, indicando consistência entre os estudos dos dois sistemas poliméricos. Além disto, existe pouca diferença na escala de tempos da dinâmica macromolecular entre as três concentrações de partículas que formam os compósitos, porém, a dinâmica iônica se mostrou ligeiramente mais rápida para o compósito com x = 15.5%. Para resumir, o comportamento de τ_c dos núcleos de ^1H está refletindo a mobilidade média das cadeias poliméricas da fase amorfa (mais lenta), a qual ocorre de maneira intrinsecamente correlacionada com a dinâmica iônica (mais rápida). Este gráfico mostra como pode ser útil a técnica de RMN para discriminar as duas dinâmicas (iônica e macromolecular) nestes sistemas poliméricos.

CONCLUSÕES – COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

1. Compósitos poliméricos de *Carbon Black*

Através das informações obtidas pelo estudo de RMN referentes à evolução dos valores de largura de linha e relaxação spin-rede com a temperatura para o núcleo de ^{7}Li, foi possível caracterizar a dinâmica associada a este núcleo determinando os parâmetros E_a e τ_o. A comparação entre as dinâmicas iônicas, relativa ao Li^+, obtida nas medidas deste trabalho, e macromolecular, mostrou que esta última é mais lenta que a primeira, porém ambas estão intrinsecamente correlacionadas. Este resultado mostra como pode ser útil a técnica de RMN para discriminar as duas dinâmicas (iônica e macromolecular) nestes sistemas condutores iônicos poliméricos. Os estudos mostraram ainda que a adição das partículas de carbono (*Carbon Black*) com diferentes tamanhos de poros não afeta sensivelmente a dinâmica iônica dos compósitos quando comparada a do eletrólito puro.

2. Compósitos poliméricos de TiO_2

Em relação aos resultados obtidos da caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio através das análises de raios-X e BET, pode-se dizer que as variáveis de preparação do óxido de titânio (proporção entre os reagente e temperatura de calcinação), influenciam suas propriedades estruturais e morfológicas. O efeito da concentração do precursor de titânio provoca uma variação das quantidades de fase *anatase* e *rutilo* e nas áreas superficiais do material. Pode-se sugerir que, a variação de fase *anatase* para *rutilo* está relacionada com o tamanho de cristalito e com a área superficial.

As análises indicam que as soluções precursoras mais diluídas, tendem a formar núcleos de óxidos mais distantes. A velocidade de crescimento desses núcleos seria menor por estarem mais distantes, levando a um tamanho de cristalito menor e a uma área superficial maior.

Em relação ao estudo de RMN referente ao experimento de desacoplamento heteronuclear, este indicou que a interação Li-Li em cada um dos três compósitos estudados é mais intensa quando comparada ao eletrólito puro, sugerindo que os íons de lítio podem estar formando agregados em torno das partículas. Esta hipótese é consistente com a condição de pH ácido pela qual as partículas de TiO_2 foram sintetizadas. Nesta condição de pH, a superfície das partículas de dióxido de titânio é carregada negativamente , o que favorece a atração dos cátions Li^+. Já em relação aos estudos sobre a evolução dos valores de largura de linha e relaxação spin-rede com a temperatura para os núcleos de ^7Li e ^1H, foi possível caracterizar completamente as dinâmicas iônica e macromolecular dos sistemas. A comparação entre os parâmetros dinâmicos (E_a e τ_c) relativos ao ^7Li e ao ^1H, bem como o comportamento apresentado pelas curvas de relaxação e forma de linha, mostrou que a mobilidade iônica é mais rápida que a macromolecular, porém ambas ocorrem de forma correlacionada. Verificou-se também uma notável tendência de similaridade entre os dados de RMN (relaxação e forma de linha), entre os três compósitos de titânio. Acredita-se que este fato está diretamente correlacionado a hipótese levantada sobre os efeitos de se manter a área total ou região de carga espacial constante para os três compósitos, ou seja, independentemente do tipo de partícula de titânio utilizada (áreas e tamanhos diferentes), os resultados produzidos devido à influência exercida pela densidade de carga criada em torno das partículas sobre as dinâmicas iônica e macromolecular, não se alteram quando a área superficial total das partículas é mantida constante.

A dependência térmica dos valores de condutividade relativos ao caso onde se mantém a área superficial total das partículas constante (caso 3) também demonstrou, assim como os dados de RMN, uma notável tendência de similaridade de resultados, confirmando novamente a hipótese levantada sobre o campo de atuação (ou influência) exercido pela região de carga espacial em compósitos com diferentes partículas, mas cuja área superficial total permanece constante. Em relação aos outros dois casos propostos (casos 1 e 2), os resultados de condutividade mostraram que variações das áreas superficiais das partículas (caso 1) produzem um efeito mais moderado nos valores de condução iônica se comparada ao fato de manter fixa uma determinada área superficial, mas variar **x** (caso 2), onde os efeitos sobre a condutividade são mais intensos. Observou-se ainda que no caso 2, os valores de condutividade iônica tendem a diminuir com o aumento da concentração das partículas (limites da percolação iônica).

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos de RMN relativos aos núcleos de ^7Li e ^1H dos compostos de intercalação com dietilamina, forneceram subsídios para se propor um modelo estrutural para o intercalado $Li_{0.1}MoS_2[(C_2H_5)_2NH]$, baseado no fato de que o processo de intercalação leva a formação ("self-assembling") dos "clusters" Li_3 estabilizados pelos ligantes de aminas inseridos nos espaços interlaminares, formando uma estrutura de aglomerados. Também foi possível demonstrar através do estudo da dinâmica do núcleo de ^7Li, que os "clusters" triangulares de lítio executam rápidos movimentos do tipo "exchange" (movimentos de rotação) entre sítios de coordenação equivalentes dentro do agregado.

Como se pode comprovar através dos resultados das pesquisas sobre os compostos de intercalação deste trabalho, a técnica de RMN demonstrou ser uma ferramenta extremamente eficaz para a proposição de idéias a respeito dos possíveis modelos estruturais das espécies intercaladas na matriz de MoS_2. Por outro lado, a caracterização de processos dinâmicos de origem iônica e molecular, obtidos através dos estudos de RMN, se mostrou extremamente útil, uma vez que foi possível identificar os mecanismos de transporte iônico e molecular presentes nos sistemas de intercalação. Também foi possível demonstrar como estes mecanismos dinâmicos são afetados quando se alteram os produtos de intercalação. Por tudo isto, será dado continuidade as pesquisas de RMN (estudos sobre a forma de linha, tempos de relaxação e desvio químico), enfocando agora novos nanocompósitos resultantes da intercalação de éter corona e de surfactantes nas matrizes de MoS_2 e V_2O_5, os quais serão fornecidos pelo Prof. Guillermo Gonzalez da Universidade do Chile. Espera-se que os estudos já realizados neste trabalho de Doutorado e os que estão sendo planejados para o futuro,

possam trazer algumas importantes contribuições tais como a de se propor modificações visando otimizar as propriedades interessantes para as aplicações tecnológicas, e estabelecer bases para o desenho de materiais com propriedades específicas nas pesquisas de novos materiais de intercalação.

As análises de raios-X e BET das nanopartículas de dióxido de titânio, utilizadas como "*fillers*" para a formação dos condutores iônicos poliméricos compósitos POE_8LiClO_4 + x (massa%) TiO_2, mostraram que as variáveis de preparação do óxido de titânio (proporção entre os reagente e temperatura de calcinação), influenciam suas propriedades estruturais e morfológicas. Verificou-se através dos dados obtidos pela técnica de RMN (relaxação e forma de linha), uma notável tendência de similaridade entre os compósitos de titânio que apresentam uma área superficial total das partículas constante (caso 3). Acredita-se que este fato está diretamente relacionado a hipótese levantada sobre os efeitos de se manter a área total ou região de carga espacial constante para os compósitos deste caso, ou seja, independentemente do tipo de partícula de titânio utilizada (áreas e tamanhos diferentes), os resultados produzidos devido à influência exercida pela densidade de carga criada em torno das partículas sobre as dinâmicas iônica e macromolecular, não se alteram quando a área superficial total das partículas é mantida constante.

Para finalizar esta parte do trabalho sobre os compósitos de titânio, deve-se salientar que os estudos de RMN e condutividade AC estão apontando para um importante critério relacionado a reprodutibilidade de dados, o qual se baseia num único princípio básico – ***área superficial total de partículas constante***. Estudos posteriores estão sendo planejados para um projeto de Pós-Doutorado, utilizando novas amostras preparadas mantendo o mesmo critério de área total constante, mas agora cobrindo um

maior número de concentrações, ou seja, outros valores de área superficial total. Também serão utilizados outras variedades de partículas, como as aluminas, para testar a validade da hipótese de área total constante. Estas novas pesquisas serão realizadas em colaboração com o Prof. Ernesto C. Pereira, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos. Com tudo isto, pretende-se confirmar definitivamente a hipótese de área superficial total contante, que se confirmada, vai trazer contribuições para a comunidade de pesquisadores ligados a este campo da física da matérica condensada, no sentido de se ter que reformular os atuais métodos de preparação dos eletrólitos poliméricos compósitos. Além disto, espera-se que as pesquisas dos compósitos possa ampliar o conhecimento sobre as regras que regem os mecanismos de transporte iônico bem como a dinâmica macromolecular dos compósitos.

APÊNDICE

1. Instrumentação - implementação da técnica de medida de $T_{1\rho}$

Neste projeto de Doutorado, foi proposta como atividade experimental, a implementação da técnica de medida de $T_{1\rho}$ (relaxação spin-rede no referencial rotante) no espectrômetro de RMN deste laboratório. Para que fosse possível a implantação desta técnica, foi adquirido um novo amplificador de potência modelo LPPA 13010 (Linear Pulse Power Amplifier) da Dressler, necessário para a amplificação dos longos pulsos (da ordem de ms) que a seqüência exige. Além deste equipamento, foi construído pelo Prof. Cláudio José Magon, que também faz parte deste projeto, chaveadores de r.f. (ou moduladores) necessários para a separação dos canais de pulsos longos (ms) e curtos (μs) na seqüência.

O objetivo de se utilizar esta técnica de medida é, em linhas gerais, obter uma maneira de caracterizar processos dinâmicos numa escala de freqüência mais lenta que a obtida pela técnica convencional de relaxação spin-rede no referencial fixo do laboratório (T_1) que é da ordem de dezenas a centenas de MHz. A faixa de freqüência de movimentos que $T_{1\rho}$ detecta é da ordem de dezenas a centenas de kHz.

Para entender os mecanismos da relaxação spin-rede no referencial rotante, é necessário (ou melhor) entender primeiramente como funciona a técnica de medida. Inicialmente, aplica-se a amostra o campo magnético H_o que alinha a magnetização M_o ao longo do campo (Figura 56-1). Em seguida, aplica-se um pulso $\pi/2$ (da ordem de μs) ao longo do eixo-x' do referencial rotante, o qual coloca M_o no plano x'-y', mais precisamente na direção do eixo-y' (Figura 56-2 e 3). No referencial fixo do laboratório,

M_o apareceria precessionando no plano x-y na freqüência de Larmor, porém no referencial rotante (freqüência de rotação do referencial é igual à freqüência de Larmor), esta aparece fixa no eixo-y'. Neste referencial, a magnetização resultante M_o fica submetida somente ao campo H_1 e não a H_o, quando a r.f. é aplicada exatamente em ressonância, ou seja, $\omega_{rf}(H_1) = \omega_o(H_o)$. Se H_1 for aplicado no eixo-y' (paralelo a M_o – Figura 56-4), então este campo torna-se agora análogo ao campo magnético estático H_o do referencial fixo do laboratório, e a magnetização é dita estar "travada" por H_1 (*spin-locked*). Antes da aplicação dos pulsos de r.f., a magnetização é dada por $M_o = CH_o/T_L$, onde **C** é a constante de Curie e $\mathbf{T_L}$ a temperatura da rede de spins. Na situação de *spin-locked*, a magnetização M_o fica polarizada ao longo da direção de H_1 no referencial rotante, e por esta razão ela relaxa de forma exponencial muito mais lentamente a um valor de equilíbrio dado por $M = CH_1/T_L$, com um tempo de decaimento constante $T_{1\rho}$ (Figura 56-5 e 6).

Um fato a ser notado de grande importância é que a taxa de relaxação no referencial rotante será afetada mais intensamente por movimentos que estão ocorrendo na freqüência de Larmor do referencial rotante, ou seja, $\omega_1 = \gamma H_1$. Isto faz com que a técnica de medida seja sensível a movimentos ultralentos, tipicamente da ordem de kHz, enquanto que a mesma medida realizada no referencial fixo do laboratório é sensível a movimentos na escala de MHz.

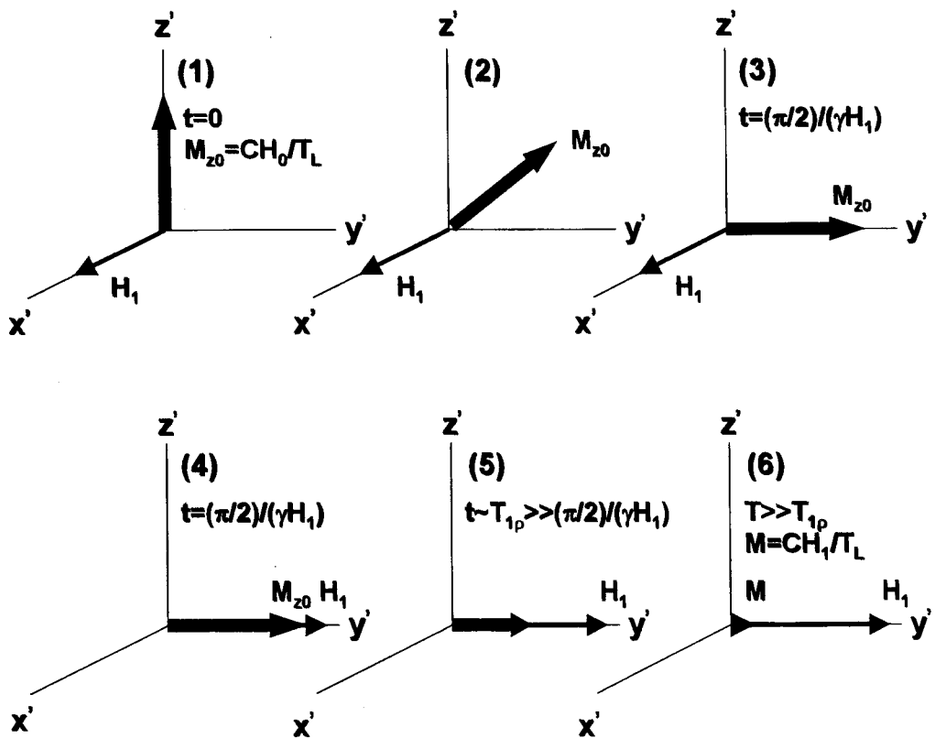


Figura 56 – Evolução da magnetização $M_z(t)$ no referencial rotativo [133].

O esquema de pulsos utilizados na medida de $T_{1\rho}$ é bem simples e se encontra esquematizada na Figura 57 logo abaixo.

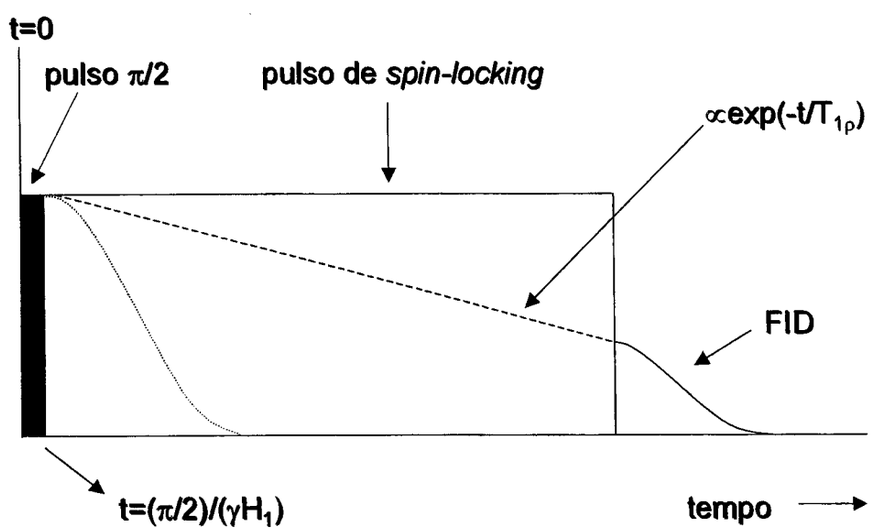


Figura 57 – Seqüência de pulsos utilizada na medida de $T_{1\rho}$ [133].

Nesta seqüência, a medida é feita basicamente com a aplicação de dois pulsos de r.f. exatamente em ressonância (durante a aplicação dos pulsos, a amostra deve estar submetida ao campo estático H_o). O primeiro deles é aplicado no eixo-x' com duração suficiente para rodar M_o para o eixo-y' (tipicamente da ordem de μs).

O segundo pulso é aplicado no eixo-y' para travar M_o neste eixo (situação de *spin-locked*). Em seguida, desliga-se o pulso de *spin-locked* depois de um certo período de tempo e monitora-se a amplitude do FID resultante (Figura 57). A amplitude inicial do sinal é armazenada como função do "tamanho" (período de duração do pulso) de *spin-locked*, a fim de se extrair o tempo de relaxação $T_{1\rho}$ do referencial rotante.

Os dois pulsos utilizados neste tipo de medida diferem basicamente em tamanho e potência. Um pulso é curto (≈ μs) com potência alta (≈ 800 W) e o outro é longo (≈ ms) com potência baixa. Antes da implementação da técnica de medida de $T_{1\rho}$, encontrava-se montado neste laboratório o equipamento necessário somente para a geração de pulsos curtos suficientes para a realização das medidas de ΔH, T_2 e T_1. Estes pulsos, eram gerados de acordo com o esquema da Figura 58 abaixo.

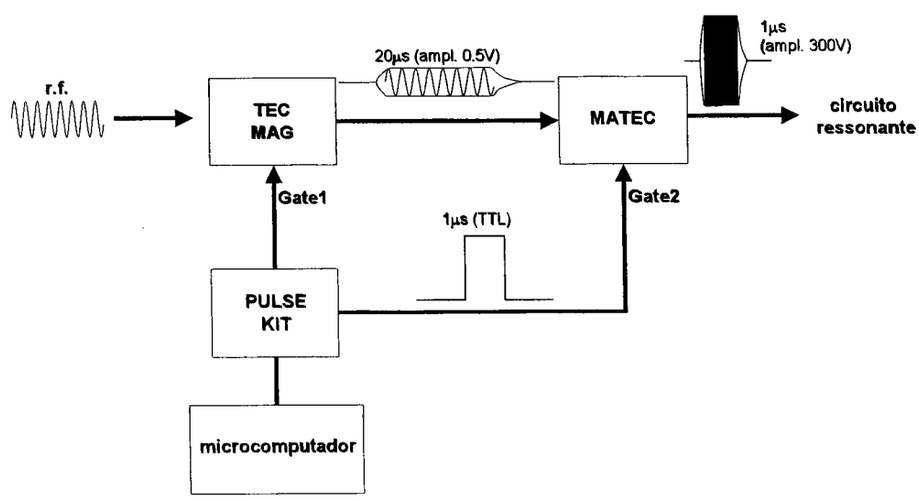


Figura 58 – Esquema para geração do pulso de r.f. curto de alta potência.

Neste esquema, um sinal de r.f., cuja freqüência é normalmente ajustada em ω_o (freqüência de Larmor), é direcionado num transmissor de r.f. (TEC-MAG), responsável por produzir pulsos sem amplificação e com tamanho mínimo de aproximadamente 20 μs. Este gerador é controlado pelo programador de pulsos PULSE-KIT (lógica TTL), que por sua vez, é programado pelo microcomputador. Os pulsos de r.f. gerados pelo TEC-MAG possuem tempos de subida e descida muito longos para as medidas de RMN, razão pela qual tem se utilizado até o momento um amplificador de potência engatilhado (MATEC) para produzir os pulsos curtos (1 μs até 5 μs aproximadamente) de alta potência. O pulso de r.f. resultante é então dirigido para o circuito ressonante.

A fim de se gerar os dois pulsos que a seqüência de medida de $T_{1\rho}$ exige, foram utilizados dois novos equipamentos: i) um *modulador* (ou chaveador) *de r.f.* e ii) um novo *amplificador de potência linear* (LPPA 13010). Os detalhes técnicos para geração dos pulsos estão representados na Figura 59 abaixo.

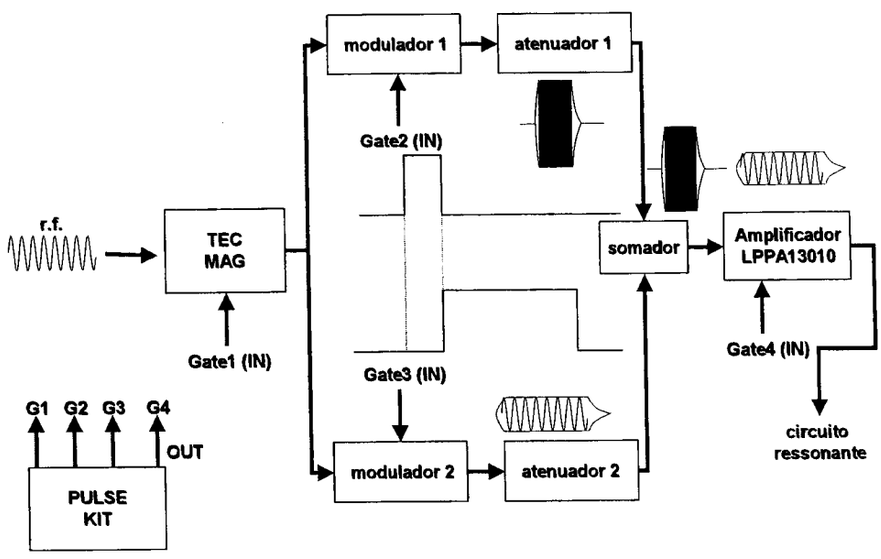


Figura 59 – Esquema para geração dos pulsos de r.f. curto de alta potência e longo de baixa potência.

Neste esquema, novamente a onda de r.f. contínua é direcionada ao TEC-MAG que deverá ser acionado pelo PULSE-KIT de forma a produzir um pulso composto pela soma de um curto e um longo, e que deverão estar necessariamente defasados de 90° (ciclagem de fase). Este pulso longo resultante será então dirigido a dois moduladores, também controlados pelo PULSE-KIT, cuja finalidade é decompor o pulso longo nos dois pulsos desejados. A separação é feita excitando inicialmente o modulador 1 com um pulso TTL curto (μs), e logo em seguida ativando o modulador 2 com um outro pulso TTL longo (ms). Desta forma, serão produzidos separadamente dois pulsos de r.f. com diferentes tamanhos (duração temporal) e ciclados de 90°. Após a etapa de modulação, os pulsos são direcionados a atenuadores a fim de se obter as diferentes amplitudes (potências) requeridas. Para o pulso longo, a atenuação é maior, enquanto que para o curto é menor. A seguir, este pulsos são somados e encaminhados para o amplificador de potência (LPPA 130) que elevará na mesma proporção seus respectivos valores de amplitude, produzindo assim o pulso curto de alta potência e o longo de baixa potência. Finalmente, está combinação de pulsos é direcionada ao circuito ressonante.

1.1. Chaveadores de rádio-freqüência

Conforme explicado anteriormente, o transmissor de RF utilizado, Tecmag, não possui formadores de pulsos rápidos. Para resolver este problema foi construído um chaveador de RF, cujo esquema eletrônico está mostrado na Figura 60. A Figura 61 detalha a fonte de alimentação do circuito principal.

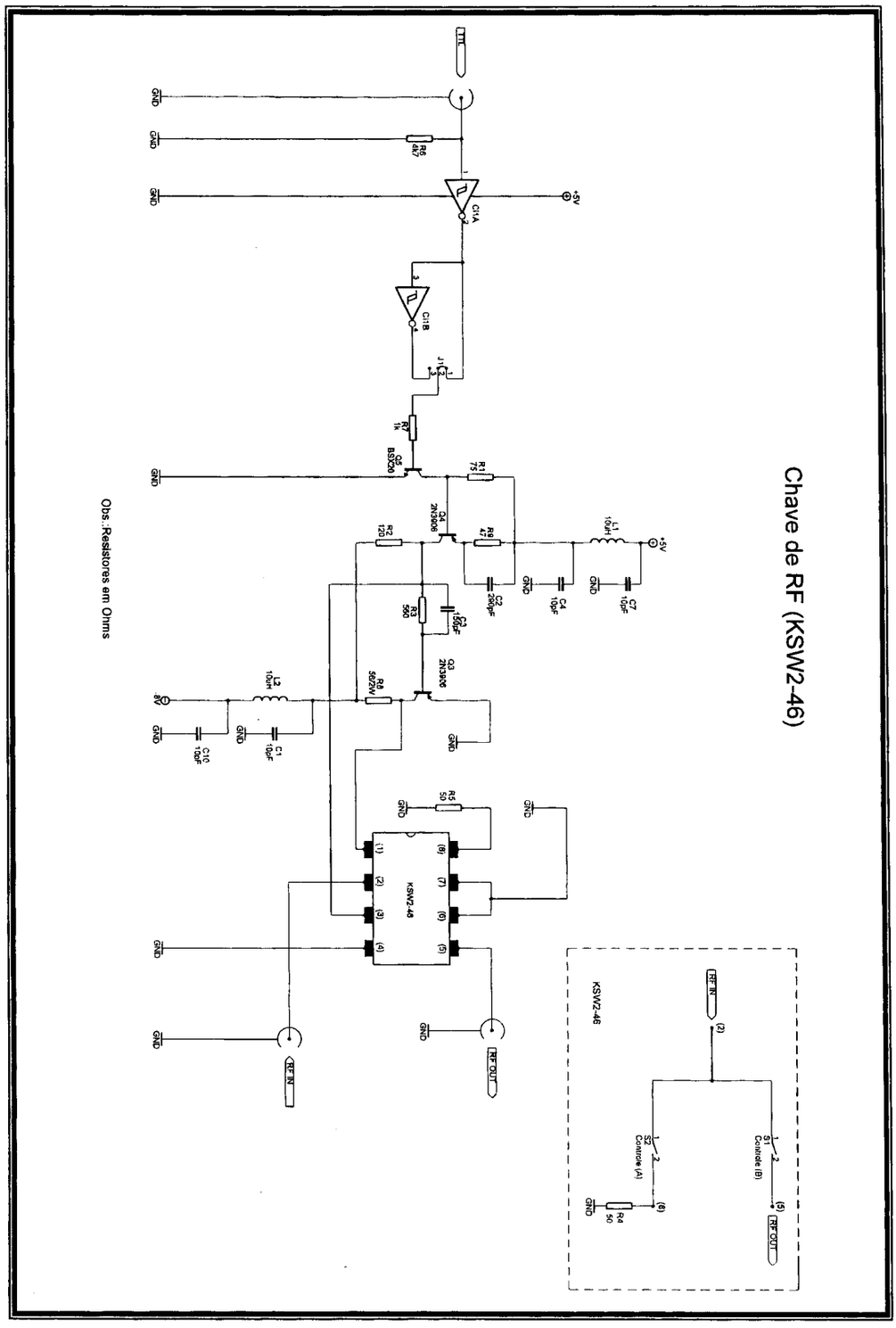


Figura 60 – Esquema eletrônico dos chaveadores de rf.

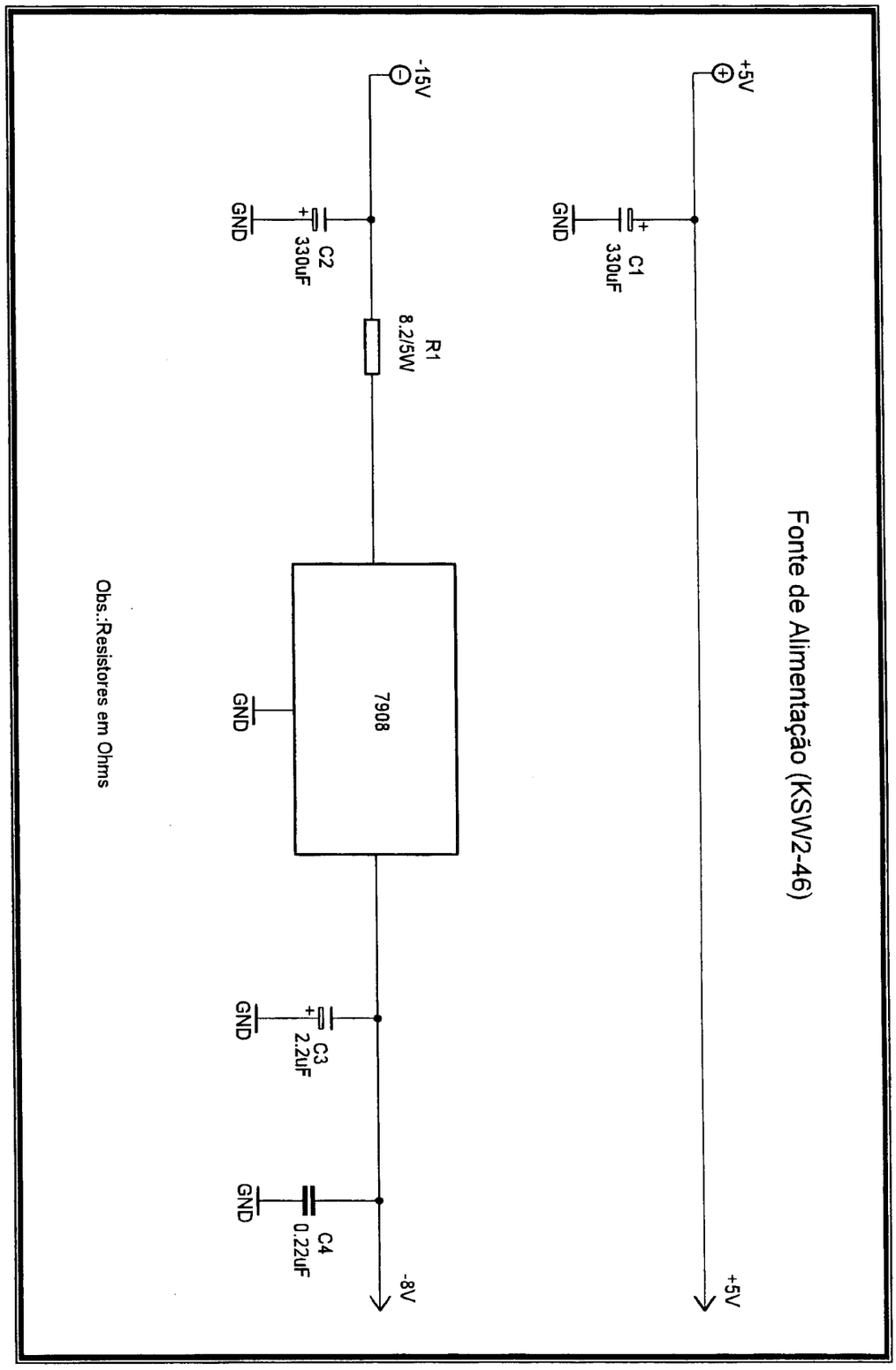


Figura 61 – Esquema eletrônico da fonte de alimentação dos chaveadores de rf.

Foram construídos quatro chaveadores idênticos e independentes, que podem ser utilizados simultaneamente para gerar os pulsos de RF necessários nas diversas aplicações. Cada chaveador é constituído, essencialmente, do circuito integrado: KSW2-46, fabricado pela "Mini-Circuits". Este CI possui internamente duas chaves independentes de RF que podem ser acionadas através de tensões de controle, cujo tempo de chaveamento é da ordem de alguns nanosegundos. A isolação nominal entre entrada e saída de RF, é de cerca de 60 dB, muito próximo do valor obtido na montagem efetuada. O esquema equivalente do chaveador está mostrado na figura menor em destaque da Figura 60. Para garantir uma perfeita terminação da RF durante o chaveamento, os dois canais de cada CI são utilizados em contra-fase, de tal forma que a RF de entrada está conectada a uma terminação de 50 Ω (no estado de isolamento) ou na linha de transmissão conectada na saída (no estado de transmissão).

Cada chaveador é controlado por uma tensão externa e os níveis de chaveamento obedecem à lógica ECL (estado isolado: 0 V, estado de transmissão: -8 V). Entretanto, a lógica de controle utilizada pelo restante do espectrômetro é TTL (0 V e +5 V). Por este motivo, foi necessário construir o conversor TTL-ECL que está esquematizado na Figura 60. Este conversor possuí um primeiro estágio formado por dois Schimtt Trigger, cuja função é conformar os pulsos de entrada. Em seguida, um circuito chaveador transistorizado, formado por dois estágios faz a conversão dos níveis lógicos.

2. Características gerais da relaxação quadrupolar

Núcleos com spin I = 3/2 submetidos a um campo magnético estático B_o mostram que a evolução de suas populações até os valores de equilíbrio não segue necessariamente o comportamento de uma exponencial simples quando as interações quadrupolares estão envolvidas, significando que um único tempo de relaxação T_1 não pode, em geral, ser definido. Tal comportamento é facilmente visualizado considerando a variação temporal das populações de spin entre os níveis Zeeman, expressa por dN_m/dt (m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2), e as probabilidades de transição induzidas pelo campo de r.f. ($w_{1/2 \leftrightarrow -1/2}$) e pela hamiltoniana quadrupolar (W_{mn}, onde **m** é o estado inicial e **n** o estado final).

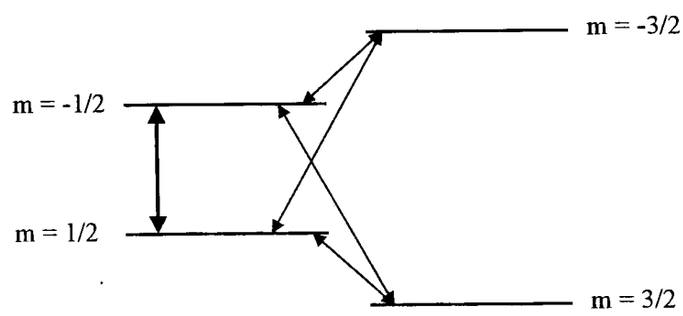


Figura 62 – Ilustração do processo de relaxação entre os níveis de energia Zeeman para núcleos com spin I = 3/2. A seta mais grossa indica as transições de spin 1/2 ↔ -1/2 produzidas pelo campo de r.f. e está relacionada com a componente central do espectro. As demais setas mostram as transições causadas pelo mecanismo quadrupolar.

O primeiro fato que deve ser destacado para o caso de núcleos com spin I = 3/2 (caso do ^7Li), é que H_Q induz transições entre todos os níveis de energia para os quais $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ (Figura 62), *exceto* entre os níveis 1/2 e –1/2 (eq. 60) nos quais as

transições são induzidas apenas pelo campo de r.f. [23]. As quatro equações que determinam a dependência temporal de N_m para cada um dos quatro estados de energia **m** podem ser resumidas através da seguinte somatória:

eq. 23
$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_{m \neq n} \{ -N_m (W_{mn} + w_{mn}) + N_n (W_{nm} + w_{nm}) \}$$

onde $w_{mn} = 0$, exceto para $w_{1/2,-1/2} = w_{-1/2,1/2} = w$.

Uma vez que $W_{nm} \sim |\langle n|H_Q|m\rangle|^2$, pode-se utilizar os resultados da eq. 60 para expressar as probabilidades de transição *para cima* da seguinte forma:

eq. 24
$$W_{1/2,-1/2} = 0$$
$$W_{3/2,1/2} = W_{-1/2,-3/2} \equiv W_1$$
$$W_{3/2,-1/2} = W_{1/2,-3/2} \equiv W_2$$

onde as quantidades W_1 e W_2 representam as probabilidades de transição entre os níveis de energia separados por $\hbar\omega_o$ e $2\,\hbar\omega_o$, respectivamente. A partir de princípios gerais da mecânica estatística (balanceamento energético segundo a distribuição de Boltzmann), sabe-se que a razão entre as probabilidades W_{nm} e W_{mn} relacionadas a um estado inicial de energia E_m para um estado final de energia E_n, é dada segundo a relação [134]:

eq. 25
$$\frac{W_{nm}}{W_{mn}} = \exp\left[-\frac{(E_m - E_n)}{k_B T} \right]$$

[23] Neste exemplo em particular, não está sendo considerada a interação dipolar magnética direta entre os spins que poderia afetar tais transições.

Assumindo que $\Delta = \hbar\omega_o/k_BT << 1$, pode-se então escrever as probabilidades de transição *para baixo* da seguinte forma:

eq. 26
$$W_{-1/2,1/2} = 0$$
$$W_{1/2,3/2} = W_{-3/2,-1/2} = W_1(1+\Delta)$$
$$W_{-1/2,3/2} = W_{-3/2,1/2} = W_2(1+2\Delta)$$

Utilizando as probabilidades de transição resumidas pelas eq. 24 e eq. 26 na somatória dada por eq. 23, pode-se encontrar as taxas de variação temporal das populações de spin (dN/dt) em cada um dos níveis de energia Zeeman. As equações seguintes resumem os resultados obtidos.

eq. 27
$$\frac{dN_{-3/2}}{dt} = N_{-1/2}W_1 + N_{1/2}W_2 - N_{-3/2}W_1(1+\Delta) - N_{-3/2}W_2(1+2\Delta)$$

eq. 28
$$\frac{dN_{-1/2}}{dt} = N_{-3/2}W_1(1+\Delta) + N_{3/2}W_2 - w\left(N_{1/2} - N_{-1/2}\right) - N_{-1/2}\left[W_1 + W_2(1+2\Delta)\right]$$

eq. 29
$$\frac{dN_{1/2}}{dt} = N_{-3/2}W_2(1+2\Delta) + N_{3/2}W_1 + w\left(N_{-1/2} - N_{1/2}\right) - N_{1/2}\left[W_2 + W_1(1+\Delta)\right]$$

eq. 30
$$\frac{dN_{3/2}}{dt} = N_{-1/2}W_2(1+2\Delta) + N_{1/2}W_1(1+\Delta) - N_{3/2}(W_1 + W_2)$$

Definindo as quantidades $n_{1/2}$ e $n_{3/2}$ através das relações:

eq. 31
$$n_{1/2} \equiv N_{1/2} - N_{-1/2}$$
$$n_{3/2} \equiv N_{3/2} - N_{-3/2}$$

e usando o fato de que **N** representa o número total da população de spins dos níveis de energia ($N_{-3/2}$, $N_{-1/2}$, $N_{1/2}$ e $N_{3/2}$), pode-se simplificar a eq. 29 e a eq. 30 a fim de obter a taxa de variação temporal das diferenças de populações de spins (dn/dt) entre estes níveis.

eq. 32
$$\frac{dn_{1/2}}{dt} = -n_{1/2}(W_1 + W_2 + 2w) + n_{3/2}(W_1 - W_2) + N\Delta\left(W_2 - \tfrac{1}{2}W_1\right)$$

eq. 33
$$\frac{dn_{3/2}}{dt} = -n_{3/2}(W_1 + W_2) + n_{1/2}(W_1 - W_2) + N\Delta\left(W_2 + \tfrac{1}{2}W_1\right)$$

Imediatamente após a aplicação do pulso de r.f., quando w = 0, a recuperação da diferença de populações entre os níveis m = 1/2 e –1/2, representada por $n_{1/2}$, ao seu valor de equilíbrio termodinâmico $n_{1/2}^{(0)}$ se comporta da maneira descrita pela solução da equação diferencial dada pela eq. 32, ou seja:

eq. 34
$$n_{1/2} = n_{1/2}^{(0)} + A\exp(-2W_1 t) + B\exp(-2W_2 t)$$

onde A e B são constantes que dependem das condições iniciais. Desta forma, o comportamento temporal da magnetização $M_z(t)$ associada a transição central quando a interação quadrupolar está envolvida, é ditada por uma dupla exponencial.

3. Espectro de RMN de núcleos quadrupolares

Núcleos com spin maior que 1/2, como é o caso do ^7Li (I = 3/2), apresentam além do seu momento de dipolo magnético característico, momento de quadrupolo elétrico devido a uma distribuição não esférica de carga elétrica (Figura 63).

(a) (b)

Figura 63 – Visão clássica da densidade de carga dos núcleos quadrupolares: distribuição elipsoidal (prolata (a) e oblata (b)) de carga.

O momento de quadrupolo do núcleo é sensível ao ambiente eletrônico que o circunda devido ao acoplamento entre este momento com o Gradiente de Campo Elétrico ("*Eletric Field Gradient*" - EFG) local no sítio do núcleo. Como resultado, são detectadas pequenas alterações (ou perturbações) nos níveis de energia Zeeman quando o núcleo se encontra sob um campo magnético estático B_o relativamente intenso (1 – 10 T). Tal perturbação dos níveis Zeeman, pode levar a um desdobramento da linha de ressonância em mais de uma componente, conforme o spin nuclear **I**. Desta forma, pode-se obter o valor do spin nuclear a partir do número de tais componentes, bem

como estimar a intensidade do acoplamento entre o núcleo quadrupolar com os EFG através da separação em freqüência das componentes.

Considerando inicialmente a expressão clássica para a energia de interação **E** entre uma distribuição de cargas nucleares com densidade **ρ** e um potencial elétrico **V** criado por fontes externas ao núcleo, dada por:

eq. 35
$$E = \int_{\substack{\text{todo o}\\ \text{espaço}}} \rho(\vec{r})V(\vec{r})d^3r$$

pode-se expandir V(**r**) em séries de Taylor em torno da origem para obter:

eq. 36
$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{\alpha=1}^{3} \tau_\alpha \left(\frac{\partial V}{\partial \tau_\alpha}\right)_{r=0} + \frac{1}{2!}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3} \tau_\alpha \tau_\beta \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau_\alpha \partial \tau_\beta}\right)_{r=0} + \ldots$$

onde τ_α e τ_β (α e β = 1, 2, 3) significa respectivamente **x**, **y** e **z**. Definindo o "Tensor Gradiente de Campo Elétrico" em termos das derivadas do potencial elétrico [24], segundo as relações abaixo:

eq. 37
$$V_\alpha \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \tau_\alpha}\right)_{r=0} \quad \text{e} \quad V_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau_\alpha \partial \tau_\beta}\right)_{r=0}$$

---

24) Do eletromagnetismo clássico, o vetor campo elétrico **E** é definido segundo a relação $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ (gradiente do potencial escalar), e o tensor gradiente de campo elétrico como sendo igual a $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$, e portanto, este tensor pode ser expresso em termos do potencial elétrico.

pode-se encontrar finalmente a seguinte expressão para a energia de interação (representação clássica):

eq. 38
$$E = V(0)\int \varrho(\vec{r})d^3r + \sum_{\alpha=1}^{3} V_\alpha \int \tau_\alpha \varrho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2!}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3} V_{\alpha\beta}\int \tau_\alpha \tau_\beta \varrho(\vec{r})d^3r + \ldots$$

Na representação quântica do sistema, $\rho(r)$ da eq. 38 corresponde ao operador $\hat{\rho}(r)$ que depende dos vetores posição $\mathbf{r_1}$, $\mathbf{r_2}$, $\mathbf{r_3}$, ... , $\mathbf{r_A}$ relativos aos "nucleons" (prótons) que compõem o núcleo. Uma vez que a separação de energia entre o estado fundamental e os estados excitados dos núcleos é muito grande quando comparadas a magnitude de $\mathbf{H_Z}$ e $\mathbf{H_Q}$, considera-se uma boa aproximação para o cálculo dos espectros de RMN, as energias corrigidas em primeira e segunda ordem resultantes dos elementos da matriz diagonal $\langle I,m_I|H_Q|I,m_I'\rangle$ na qual **I** (Momento Angular Total de Spin) caracteriza os (2I+1) autoestados dos núcleos e $\mathbf{m_I}$ representa as componentes destes autoestados.

Adotando a origem do sistema de coordenadas como sendo coincidente ao centro de massa do núcleo, a primeira integral da eq. 38 corresponde a *energia eletrostática* desse núcleo computada como se ele fosse uma carga puntual, sendo independente do tamanho, forma e orientação nuclear e portanto pode ser desprezada.

A segunda integral envolve o *momento de dipolo elétrico* do núcleo e é igual a zero em virtude do fato de que o estado fundamental, exceto para $\mathbf{m_I}$, é não-degenerado e muito abaixo dos estados excitados. A prova da mecânica quântica de que o momento de dipolo se anula está baseada na premissa que a função de onda do núcleo no estado fundamental, $\psi_{I,m}$, possuí paridade bem definida (função pár), isto é, o produto das funções $\psi_{I,m}^*\psi_{I,m}$ não tem seu sinal trocado quando todas as coordenadas nucleares são

invertidas [25]. Uma vez que o fator τ_α (α = x, y, z) no integrando da eq. 38 corresponde a uma função ímpar, o resultado da integração no primeiro octante tem sinal oposto no octante oposto, e portanto o resultado final se anula.

O terceiro termo da eq. 38 é denominado como *termo quadrupolar elétrico*, cujo tensor Momento de Quadrupolo, $\mathbf{Q}'_{\alpha\beta}$, é convenientemente definido por:

eq. 39
$$Q'_{\alpha\beta} \equiv \int \tau_\alpha \tau_\beta \varrho(\vec{r}) d^3 r$$

O sistema de eixos principais do potencial elétrico, dado em termos do centro de massa da distribuição de cargas elétricas, pode ser escolhido de forma que $V_{\alpha\beta} = 0$ para $\alpha \neq \beta$. Além disto, como não existem fontes do potencial elétrico **V** na posição do núcleo, este potencial deve satisfazer a equação de Laplace, $\nabla^2 V = 0$, resultando em:

eq. 40
$$\sum_{\alpha=1}^{3} V_{\alpha\alpha} = 0$$

quando as derivadas do laplaciano são calculadas na origem. Deve-se notar que esta condição torna o termo quadrupolar elétrico igual a zero quando todos os $V_{\alpha\alpha}$ são iguais, isto é, $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$. Este é o caso específico de um núcleo num sítio de simetria cúbica, como por exemplo, o ^{27}Al em uma estrutura tetragonal perfeita de oxigênios [135].

---

25) Recordando que os elementos de matriz relativos ao operador densidade de carga nuclear no estado fundamental descrito em termos das (2I +1) funções de onda $\psi_{Im}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_A)$, é expresso segundo a relação [137] $\varrho_{mn}(\vec{r}) = \int \psi^*_{I,m}\, \hat{\varrho}\, \psi_{I,n} d^3\vec{r}_1\, d^3\vec{r}_2\, d^3\vec{r}_3 \ldots d^3\vec{r}_A$.

O cálculo da hamiltoniana quadrupolar pode ser simplificado consideravelmente, assumindo um tensor $Q_{\alpha\beta}$ simétrico e de traço nulo ($Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$). Isto pode ser feito facilmente através da seguinte definição:

eq. 41
$$Q_{\alpha\beta} = 3Q'_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}\sum_{\alpha=1}^{3} Q'_{\alpha\alpha}$$

onde $\delta_{\alpha\beta} = 1$ quando $\alpha = \beta$ e zero em caso contrário. Utilizando a eq. 41 na eq. 38, obtêm-se a seguinte expressão para a energia de interação entre os tensores momento de quadrupolo e gradiente de campo elétrico:

eq. 42
$$E = \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3} V_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{3} V_{\alpha\alpha}\sum_{\alpha=1}^{3} Q_{\alpha\alpha}$$

Uma vez que **V** satisfaz a equação de Laplace, o segundo termo a direita da eq. 42 se anula, restando como resultado a seguinte relação:

eq. 43
$$E = \frac{1}{6}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3} V_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}$$

A fim de obter a expressão da mecânica quântica para o operador momento de quadrupolo elétrico, substitui-se na expressão clássica da densidade de cargas ρ, o seu operador equivalente, resultando na seguinte equação:

eq. 44 $$\hat{\varrho}(\vec{r}) = e \sum_{\text{prótons}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$$

onde a somatória ocorre sobre todos os prótons de carga **e**, e cujos vetores de posição $\mathbf{r_k}$ estão associados aos seus respectivos operadores de posição $\hat{\mathbf{r}}_\mathbf{k}$.

Utilizando a eq. 44 na eq. 39, e o resultado na eq. 41, encontra-se a hamiltoniana de interação quadrupolar $\mathbf{H_Q}$, através da eq. 43, expressa pela seguinte relação:

eq. 45 $$\hat{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} V_{\alpha\beta} \hat{Q}_{\alpha\beta}$$

Neste instante, pode-se utilizar o teorema de Wigner-Eckart [134] para expressar o tensor **Q** em termos dos operadores de spin **I** que são bem conhecidos [26]. Aplicando este teorema encontra-se a relação seguinte [137]:

eq. 46 $$\langle I, m' \,|\, \hat{Q}_{\alpha\beta} \,|\, I, m \rangle = C \langle I, m' \,|\, \tfrac{3}{2}\left(\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha\right) - \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 \,|\, I, m \rangle$$

onde **C** não depende de **m** e **m'**, e $\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2$. Portanto, todas as componentes do novo tensor **Q** podem ser efetivamente expressas em termos de um <u>único</u> parâmetro - **C**. Esta constante pode ser relacionada com a grandeza denominada "Momento de Quadrupolo Nuclear Elétrico", denotado simplesmente pela letra $\mathcal{Q}$. Adotando que o spin do núcleo é quantizado ao longo do eixo-**z** do laboratório, defini-se a quantidade $\mathcal{Q}$

26) Deve-se recordar que sob condições normais (baixas energias) os núcleos encontram-se no estado fundamental, com número quântico total **I** constante, o que permite o uso do teorema de Wigner-Eckart.

como sendo o valor esperado, medido em unidades de carga dos prótons, de $\mathbf{Q}_{zz}$ no estado no qual a componente de **I** ao longo do eixo-**z** é máxima, isto é:

eq. 47
$$eQ \equiv \langle I, m = I \,|\, \hat{Q}_{zz} \,|\, I, m = I \rangle$$

Lembrando que para efeitos de simplificação foi assumido que o tensor $Q_{\alpha\beta}$ é simétrico e com traço nulo, pode-se utilizar a eq. 39 na eq. 41, para encontrar que:

eq. 48
$$Q_{zz} = \int \left(3z^2 - r^2\right) \varrho(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

portanto, aplicando o resultado da eq. 48 na eq. 47, obtêm-se a seguinte expressão para o momento de quadrupolo nuclear elétrico:

eq. 49
$$eQ = \int \left(3z^2 - r^2\right) \varrho_{II}(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

onde ρ_{II} denota o valor esperado da densidade de carga nuclear no estado onde m = I.

Para determinar a constante de proporcionalidade **C** na eq. 46, utiliza-se a eq. 47 e a definição de Q_{zz} (eq. 48):

eq. 50
$$eQ = C\langle I, I \,|\, 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \,|\, I, I \rangle = C\left[3I^2 - I(I+1)\right]$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Portanto, todas as componentes do tensor $Q_{\alpha\beta}$ estão relacionadas por uma única quantidade escalar Q – *Momento de Quadrupolo Elétrico* [27].

Finalmente, a expressão do hamiltoniano de interação quadrupolar torna-se através da eq. 45 e eq. 46 igual a:

eq. 51
$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} \left(\hat{I}_\alpha \hat{I}_\beta + \hat{I}_\beta \hat{I}_\alpha \right) - \delta_{\alpha\beta} \hat{I}^2 \right]$$

A eq. 51 se aplica a um sistema arbitrário de coordenadas retangulares x, y e z. Pode-se, no entanto, escolher o sistema de eixos principais (SEP) do gradiente de campo elétrico, de tal forma que $V_{\alpha\beta} = 0$ para $\alpha \neq \beta$. Em termos desse sistema de eixos, a hamiltoniana de interação, H_Q, é expressa por:

eq. 52
$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[V_{xx} \left(3\hat{I}_x^2 - \hat{I}^2 \right) + V_{yy} \left(3\hat{I}_y^2 - \hat{I}^2 \right) + V_{zz} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) \right]$$

Uma vez que o potencial elétrico satisfaz a equação de Laplace (eq. 40), a expressão anterior pode ser re-escrita como:

eq. 53
$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) + \left(V_{xx} - V_{yy} \right) \left(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2 \right) \right]$$

---

27) O momento de quadrupolo Q tem dimensões de área, sendo da ordem da magnitude r^2_n (raio nuclear, $r_n \sim 10^{-13} - 10^{-12}$ cm). Este parâmetro é convenientemente medido em unidades de 10^{-24} cm^2, sendo em geral, maior para núcleos mais pesados do que os mais leves. Seu valor é nulo quando a disposição de cargas nucleares, expressa por ρ, é esfericamente simétrica. Por outro lado, se a disposição de cargas é alongada na direção do sistema de eixos de spin (prolata), como um cigarro, Q é positivo; se no entanto essa disposição é achatada ao longo desse eixo (oblata), como uma panqueca, Q é negativo.

onde por convenção, adotou-se que o eixo principal, ou eixo-**z**, aponta ao longo da direção em que o gradiente de campo elétrico é máximo e o eixo-**x** ao longo da direção em que o gradiente é mínimo, ou seja, $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$.

Portanto, apenas dois parâmetros são necessários para caracterizar as derivadas do potencial elétrico: $\mathbf{V_{zz}}$ e $\mathbf{V_{xx}}$ - $\mathbf{V_{yy}}$. Estes parâmetros são definidos através dos símbolos η e **q**, chamados respectivamente como *parâmetro de assimetria* e *gradiente de campo*, relacionados pelas equações:

eq. 54

$$eq = V_{zz}$$
$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

A fim de ilustrar o efeito das interações quadrupolares num espectro de RMN do ^{7}Li, será assumido a título de simplificação, uma simetria cilíndrica para o gradiente de campo elétrico, ou seja, $V_{xx} = V_{yy}$. Considerando ainda que o campo estático B_o é aplicado ao longo da direção **z'** (sistema de eixos do laboratório) onde em geral os eixos **z** (gradiente de campo elétrico) e **z'** podem não ser paralelos, a hamiltoniana do sistema é escrita como [134]:

eq. 55

$$\hat{H}_{TOTAL} = -\gamma \hbar B_o \cdot \hat{I}_{z'} + \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2\right)$$

Definindo um ângulo θ como sendo o ângulo formado entre os eixos-**z** e **z'**, é possível relacionar a componente $\mathbf{I_z}$ do SEP em função das componentes $\mathbf{I_{z'}}$ e $\mathbf{I_{x'}}$ do referencial do laboratório, para o caso em que $\eta = 0$, da seguinte forma:

eq. 56 $$I_z = I_{z'}\cos\theta + I_{x'}\sin\theta$$

Substituindo o resultado da eq. 56 na eq. 55, encontra-se o hamiltoniano total (Zeeman e Quadrupolar) expresso em termo do sistema de eixos do laboratório na seguinte forma:

eq. 57 $$\hat{H}_{TOTAL} = -\gamma\hbar B_o \cdot \hat{I}_{z'} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\begin{bmatrix} 3\hat{I}_{z'}^2\cos^2\theta + 3\hat{I}_{x'}^2\sin^2\theta \\ +3(I_{z'}I_{x'} + I_{x'}I_{z'})\sin\theta\cos\theta - I^2 \end{bmatrix}$$

Usando teoria de perturbações independentes do tempo, pode-se obter as correções em primeira ordem para as energias dos níveis Zeeman de núcleos quadrupolares, calculando os elementos da matriz diagonal $\langle I,m|H_Q|I,m\rangle$ com base na expressão anterior.

Lembrando que o operador $\hat{\mathbf{I}}_{z'}$ corresponde a uma matriz diagonal, e o operador $\hat{\mathbf{I}}_{x'}$ uma matriz cujos elementos da diagonal principal são nulos, não haverá contribuição entre os termos $\hat{I}_{z'}\hat{I}_{x'}$ da eq. 57. Por outro lado, os elementos da diagonal principal da matriz associada ao operador $\hat{\mathbf{I}}_{x'}^2$ são diferentes de zero, uma vez que envolve o produto de elementos fora da diagonal. Expressando os operadores $\hat{\mathbf{I}}_{x'}$ e $\hat{\mathbf{I}}_{y'}$ em termos dos operadores $\hat{\mathbf{I}}^+$ e $\hat{\mathbf{I}}^-$, pode-se provar que os elementos diagonais das matrizes associadas aos operadores $\hat{\mathbf{I}}_{x'}^2$ e $\hat{\mathbf{I}}_{y'}^2$ são idênticos. A equação seguinte resume este resultado.

eq. 58 $$\langle I,m|\hat{I}_{x'}^2|I,m\rangle = \langle I,m|\hat{I}_{y'}^2|I,m\rangle = \frac{1}{2}\langle I,m|\hat{I}^2 - \hat{I}_{y'}^2|I,m\rangle = \frac{1}{2}\left[I(I+1) - m^2\right]$$

Finalmente, sabendo como atuam cada um dos operadores de (H_Z + H_Q) nas auto-funções de spin nuclear, pode-se obter as expressões para as correções em primeira ordem da energia total num sistema com spin I = 3/2:

eq. 59
$$E^{(1)}_{I,m} = \chi h \frac{\left[3m^2 - I(I+1)\right]\left(3\cos^2\theta - 1\right)}{8I(2I-1)}$$

onde $\chi = (e^2qQ)/h$, e lembrando que θ é o ângulo entre **z** e **z'**, isto é, entre B_o e V_{zz}.

A Figura 64 mostra o efeito em primeira ordem do desdobramento dos níveis de energia Zeeman sob efeito da interação quadrupolar, bem como as transições induzidas pelo campo de r.f. entre estes níveis, regidas pela regra de seleção Δm = ± 1.

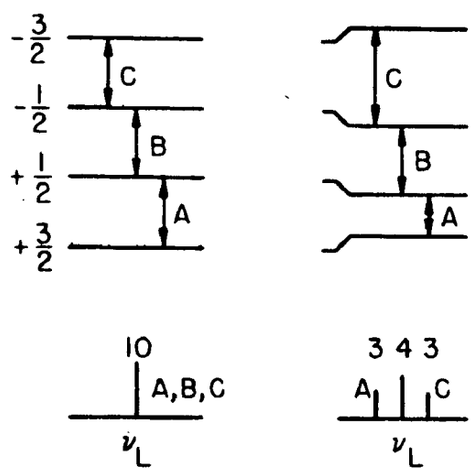


Figura 64 – Desdobramentos dos níveis Zeeman e espectros correspondentes para um núcleo de ^{7}Li (I = 3/2) sem efeito de interação quadrupolar (a esquerda) e sob efeito em primeira ordem (a direita) da interação. ν_L representa a freqüência de Larmor.

Para o caso do espectro de ressonância do ^{7}Li, as transições em primeira ordem são dadas por [136]:

eq. 60

$$\nu^{(1)}_{-3/2\leftrightarrow 1/2} = -\frac{\chi}{4}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$$\nu^{(1)}_{-1/2\leftrightarrow 1/2} = 0$$

$$\nu^{(1)}_{1/2\leftrightarrow 3/2} = +\frac{\chi}{4}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

cujas intensidades relativas as transições m ↔ m – 1 induzidas pelo campo de r.f. são proporcionais a [137] I(I + 1) - m(m - 1).

A Figura 65 mostra um espectro de pó típico dos núcleos com spin $I = 3/2$ (caso do ^{7}Li). Nela, pode-se obsevar a superposição de uma componente estreita devido às transições de spin 1/2 ↔ -1/2 (não afetada pelo acoplamento quadrupolar), e um par de componentes dispostas simetricamente em torno da central que são associadas a dupletos devido às transições 3/2 ↔ 1/2 e -3/2 ↔ -1/2 [40] (caráter quadrupolar), podendo ou não haver boa definição (duas linhas ou apenas uma linha mais alargada).

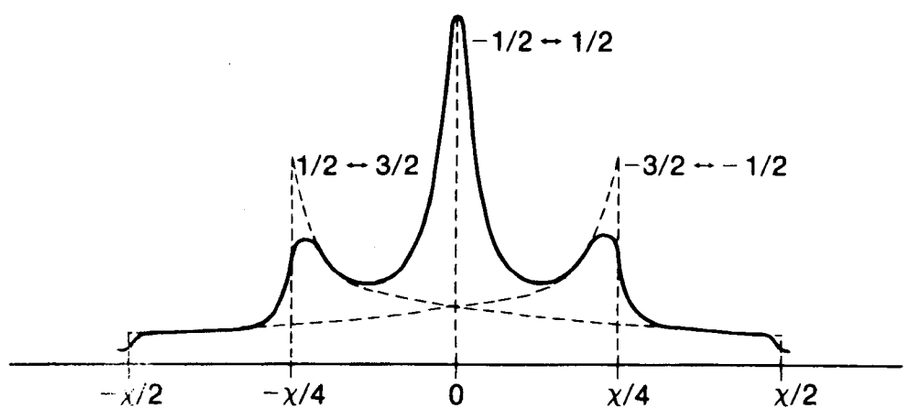


Figura 65 – Espectro de pó de RMN (linhas tracejadas) para um núcleo com I = 3/2 considerando efeitos quadrupolares. Neste espectro é mostrado uma transição central (m = 1/2 ↔ -1/2) sobreposta ao espectro das outras transições 1/2 ↔ 3/2 e -3/2 ↔ -1/2. A linha sólida representa o processo de convolução gaussiana do espectro de pó devido, por exemplo, a interação dipolar ou a uma distribuição de constantes de acoplamento quadrupolar, responsáveis por alargar a linha de ressonância.

4. Software de ajuste dos dupletos e tripletos de Pake

O estudo das formas de linha observadas em experimentos de RMN em sistemas sólidos se mostra particularmente interessante uma vez que é possível obter informações estruturais a respeito dos grupos nuclerares que compõem estes sólidos. O primeiro exemplo de um método de estudo foi propostos por Pake et al. [138] que mediu a separação e a orientação do pár de prótons na molécula de água do cristal $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Gutowsky e Pake [139] também propuseram um método de estudo de formas de linha de ressonância provenientes de sistemas sólidos contendo arranjos triangulares de núcleos.

Nesta seção, serão apresentados os modelos propostos por Pake para o cálculo dos espectros de pó relativos a estrutura de dupletos e tripletos, utilizados para ajustar as linhas de ^1H dos compostos de intercalação e dos compósitos poliméricos. Também será apresentado o método de convolução por funções gaussianas empregado na correção das descontinuidades dos espectros de pó devido ao alargamento dipolar das linhas de ressonância causado pela interação entre grupos nucleares vizinhos. Em seguida, serão apresentadas as partes do programa que desenvolvi utilizando a linguagem de programação Pascal, relacionadas ao cálculo dos espectros de pó e ao processo de convolução gaussiano destes espectros para o caso dos dupletos e tripletos de Pake.

4.1. Interação dipolar magnética – *Dupletos de Pake*

A interação dipolar magnética corresponde à interação direta entre momentos de dipolos magnéticos nucleares. Estes momentos de dipolo magnético irão gerar um

pequeno campo magnético que tende a alterar o campo magnético local sentido por outros núcleos presentes nas vizinhanças.

eq. 61 $$B_{local} = B_o + B_D$$

O campo dipolar depende dos momentos de dipolos magnéticos dos núcleos μ_i, das distâncias internucleares $\mathbf{r}_{ij}$ e dos ângulos que os vetores internucleares fazem com o campo externo $\mathbf{B}_o$.

A Figura 66 ilustra o caso de um par de núcleos ^1H e X separados por uma distância r_{12} e inclinada de um ângulo θ em relação ao campo magnético externo.

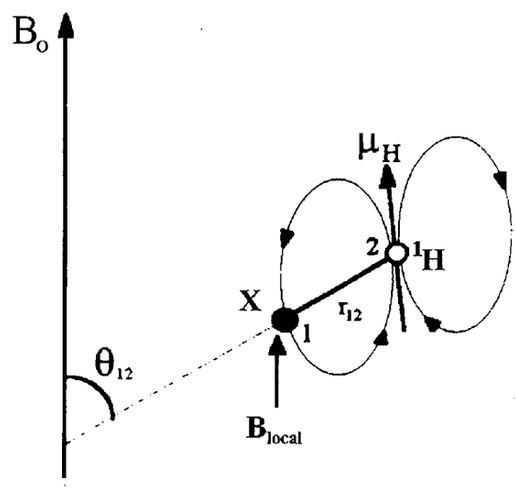


Figura 66 – Modificações na intensidade do campo local (B_{local}) do núcleo X induzidas pelas presença de um núcleo de ^1H.

O campo local sentido pelo núcleo X devido ao núcleo de ^1H pode ser expresso segundo a equação:

eq. 62

$$B_X = B_O \pm \frac{\mu_H}{r_{12}^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

onde o sinal ± depende da situação de spin do núcleo (*spin up / down*).

Ao considerar a interação dipolar magnética entre os núcleos X e ^1H, a freqüência de ressonância será dada em termos do campo local sentido pelo primeiro núcleo.

eq. 63

$$\omega_O = \gamma_X B_X = \gamma_X\left(B_O \pm B_{dipolar}\right)$$

Desta forma, ocorre um desdobramento da linha de ressonância (correspondendo às duas situações de spins do ^1H) em torno da freqüência ω_o que o núcleo X teria se não estivesse interagindo dipolarmente com outros núcleos.

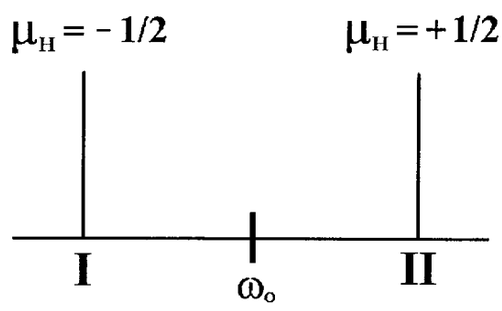


Figura 67 – Desdobramento da freqüência de ressonância do núcleo X devido ao acoplamento dipolar com o núcleo ^1H que apresenta as duas situações de spin nuclear (paralelo e anti-paralelo ao campo estático B_o).

Para o caso de uma amostra líquida, o espectro apresenta uma única linha estreita e bem definida conhecido por espectro de alta resolução. Para uma amostra

sólida, o espectro possui uma forma mais alargada, característico de interações dipolares magnética (spin 1/2).

A eq. 62 revela algumas situações interessantes no que diz respeito a posição das linhas. Se por exemplo for mantido fixo o valor de r_{ij} mas variar o ângulo θ, é possível verificar a dependência das posições das linhas de ressonância em função deste ângulo:

a) Quando θ = 0°, o termo ($3\cos^2\theta$ - 1), será igual a 2, o que levará a maior separação possível entre as linhas.

b) Quando θ = 90°, o termo ($3\cos^2\theta$ - 1), será igual à -1, invertendo a posição das linhas em relação à freqüência ω_o.

c) Quando θ é igual a 54°74', o termo ($3\cos^2\theta$ - 1) será nulo, fazendo com que as duas linhas se sobre ponham, formando um espectro semelhante de uma amostra líquida. Esta situação é conhecida como <u>condição de ângulo mágico</u>.

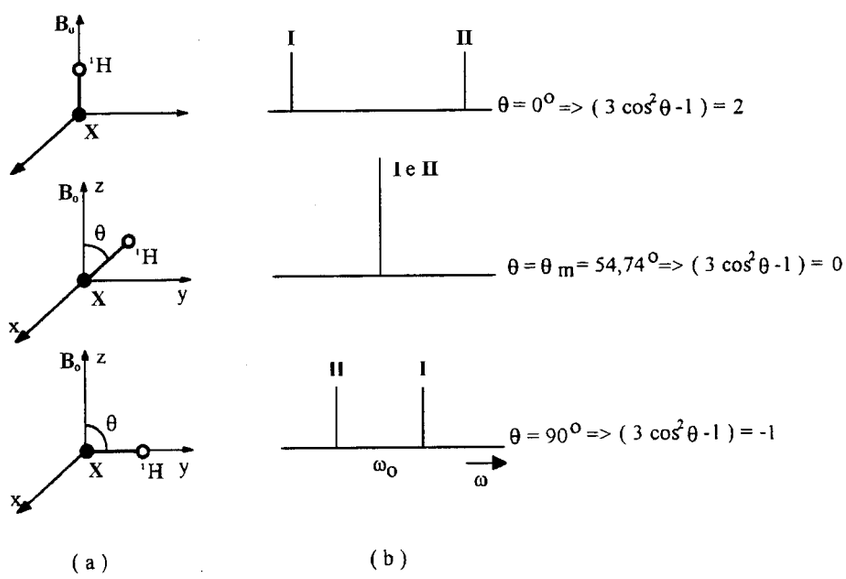


Figura 68 – (a) Orientação do vetor internuclear em relação ao campo B_o e o resultado produzido nas linhas de ressonância segundo a orientação deste vetor.

Em uma amostra policristalina, todas as possíveis orientações de θ são igualmente prováveis, resultando numa distribuição contínua de linhas no intervalo de freqüência dado por θ = [0°, 90°] com diferentes amplitudes. Este fato pode ser facilmente visualizado considerando uma esfera de raio r que tem ao centro um núcleo X e em toda a sua superfície núcleos de ^1H distribuídos aleatoriamente. Tomando o eixo-z como referência, haveria nesta esfera somente 2 núcleos de ^1H em cada um dos polos, enquanto que no plano perpendicular a ao eixo de referência, o número de ^1H seria muito maior. Isto significa uma maior contribuição do campo dipolar quando θ = 90° e uma menor contribuição quando θ = 0°. Esta situação encontra-se ilustrada na figura abaixo.

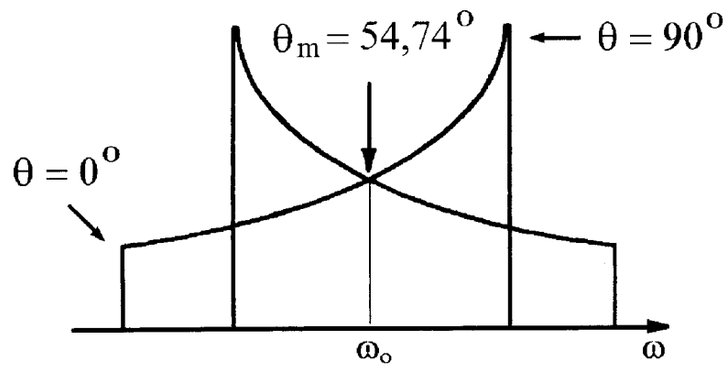


Figura 69 – Espectro resultante da interação dipolar de uma amostra policristalina.

4.1.1. Interação dipolar - formalismo quântico

A expressão para a energia magnética entre dois núcleos A e X cujos momentos de dipolos magnéticos são $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ é dada segundo a equação:

eq. 64
$$E = \frac{\mu_o}{4\pi}\left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3\frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}\right]$$

A expressão quântica para a hamiltoniana de interação dipolar é obtida utilizando $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$.

eq. 65
$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}\left[\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3\frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}\right]$$

Utilizando o sistema de coordenadas esféricas polares, pode-se expandir os produtos escalares em termos dos esféricos harmônicos, de maneira a obter a seguinte equação:

eq. 66
$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_o}{4\pi}\right)\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3}\left[\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}\right]$$

onde os operadores da eq. 66, relacionados abaixo, constituem o "Alfabeto Dipolar".

$$\hat{A} = -\hat{I}_{1z}\,\hat{I}_{2z}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{4}\left[\hat{I}_{1+}\,\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\,\hat{I}_{2+}\right]\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$$\hat{C} = \frac{3}{2}\left[\hat{I}_{1z}\,\hat{I}_{2+} + \hat{I}_{1+}\,\hat{I}_{2z}\right]\mathrm{sen}\theta\,\cos\theta\,e^{-i\phi}$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2}\left[\hat{I}_{1z}\,\hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-}\,\hat{I}_{2z}\right]\mathrm{sen}\theta\,\cos\theta\,e^{i\phi}$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{1+}\,\hat{I}_{2+}\,\mathrm{sen}^2\theta\, e^{-2i\phi}$$

$$\hat{F} = -\frac{3}{4}\hat{I}_{1-}\,\hat{I}_{2-}\,\mathrm{sen}^2\theta\, e^{2i\phi}$$

O fator comum da hamiltoniana dipolar, $R = (\mu_o/4\pi)\cdot(\gamma_1\gamma_2\hbar^2/r^3)$, responsável pelo grande alargamento observados em espectros de RMN em sólidos, é denominada *constante de acoplamento dipolar.*

O diagrama de níveis de energia da Figura 70 mostra as possíveis transições relacionadas por todos os termos do alfabeto dipolar para o caso heteronuclear.

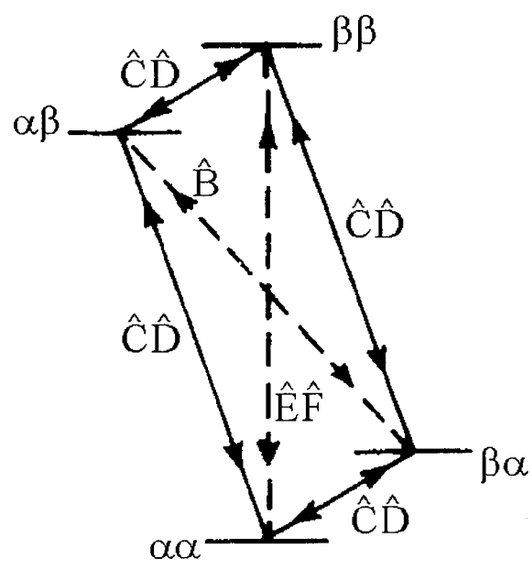


Figura 70 – Diagrama de níveis dos níveis de energia e de transições de spin nuclear relacionadas pelo alfabeto dipolar.

Não obstante, é fácil verificar que os termos $\hat{A}$ e $\hat{B}$ apresentam $\Delta m = 0$. O termo $\hat{A}$ mantém o sistema no mesmo estado, enquanto que o termo $\hat{B}$ realiza uma troca entre os estados de spin $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ por conter os operadores I_+ e I_-. Os termos $\hat{C}$ e

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

$\hat{D}$ são responsáveis pelas transições de spin que envolvem $\Delta m = \pm 1$, e os termos $\hat{E}$ e $\hat{F}$ envolvem as transições $\Delta m = \pm 2$.

O Hamiltoniano total para um sistema com dois núcleos de spin 1/2 pode ser escrito da seguinte maneira:

eq. 67
$$\hat{H}_{TOTAL} = \hat{H}_Z + \hat{H}_D = -\gamma \hbar B_o \left(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}\right) - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3}\left(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}\right)$$

Na presença de um campo magnético externo forte ($B_o \sim 1 - 10$ Tesla), o primeiro termo, ou o termo Zeeman, da eq. 67 é muito mais significativo que o termo dipolar que é considerado apenas como uma perturbação ao sistema de spins nucleares.

Lembrando que $\alpha = 1/2$ e $\beta = -1/2$ (auto-funções de spin), então pode-se tomar a base $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\} \rightarrow \{|\alpha,\alpha\rangle, |\alpha,\beta\rangle, |\beta,\alpha\rangle, |\beta,\beta\rangle\}$ para se obter, a partir das combinações lineares dos auto-vetores dessa base, três estados tripletos e um estado singleto. A seguir, é descrito o método para a obtenção desses estados.

O operador momento angular total de spin para os dois núcleos de spin 1/2, dado por:

eq. 68
$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \Rightarrow \hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$$

onde

eq. 69

$$\hat{S}_1 = \hat{S}_{1x} + \hat{S}_{1y} + \hat{S}_{1z}$$
$$\hat{S}_2 = \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{2y} + \hat{S}_{2z}$$

e

eq. 70

$$\hat{S}_x = \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}$$
$$\hat{S}_y = \frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}$$

pode ser simplificado em

eq. 71

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2.\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}$$

Aplicando esse operador momento angular total nas auto-funções da base $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2\rangle\}$, encontra-se:

eq. 72

$$\hat{S}^2|\alpha,\alpha\rangle = 2\hbar^2|\alpha,\alpha\rangle$$
$$\hat{S}^2|\beta,\beta\rangle = 2\hbar^2|\beta,\beta\rangle$$
$$\hat{S}^2|\alpha,\beta\rangle = 1\hbar^2[|\alpha,\beta\rangle + |\beta,\alpha\rangle]$$
$$\hat{S}^2|\beta,\alpha\rangle = 1\hbar^2[|\beta,\alpha\rangle + |\alpha,\beta\rangle]$$

Deve-se notar que as duas últimas relações da eq. 72 não constitui uma equação de auto-valores, sendo portanto necessário uma combinação linear apropriada das

funções $|\alpha,\beta\rangle$ e $|\beta,\alpha\rangle$ afim de se obter a equação de auto-valores desejada. Isto é feito a seguir.

Inicialmente, representa-se o operador $\hat{S}^2$ em sua forma matricial, segundo a matriz quadrada dada abaixo:

eq. 73

$$\hat{S}^2 = \hbar^2 \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} \langle\alpha,\alpha| & \langle\alpha,\beta| & \langle\beta,\alpha| & \langle\beta,\beta| \end{array} \\ \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \\ |\alpha,\alpha\rangle \\ |\alpha,\beta\rangle \\ |\beta,\alpha\rangle \\ |\beta,\beta\rangle \end{array}$$

A fim de se obter os autovalores associados a uma matriz quadrada **A** (representando um operador) de ordem **n**, utiliza-se à chamada *equação característica* dada segundo a relação:

eq. 74

$$\det(A_{ij} - \delta_{ij}\cdot\lambda) = 0$$

Fazendo $\mathbf{A}_{ij} = \mathbf{S}^2_{ij}$, pode-se encontrar os auto-valores associados ao operador S^2 relativos as duas últimas relações da eq. 72. Isto é feito utilizando a eq. 74 na matriz $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$, resultando em:

eq. 75

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 1 \\ 1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (1-\lambda)^2 - 1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} \lambda_1 = 0 \\ \lambda_2 = 2 \end{cases}$$

Portanto, a equação de autovalores representada na forma matricial, torna-se igual a:

eq. 76
$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \lambda . \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

onde $\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ é o auto-vetor a ser determinado.

Resolvendo a equação matricial dada por eq. 76, encontra-se o seguinte sistema de equações:

eq. 77
$$\begin{cases} a + b = \lambda . a \\ a + b = \lambda . b \end{cases}$$

cuja solução correspondendo ao auto-valor $\lambda = 0$ (obtido na eq. 75) é a = -b. Portanto, o auto-vetor torna-se igual a:

eq. 78
$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ -a \end{bmatrix}$$

Através da condição de normalização, dada por $\sum_{i=1}^{n} |c_i|^2 = 1$, encontra-se o seguinte auto-vetor normalizado:

eq. 79 $$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}\begin{matrix}|\alpha,\beta\rangle\\|\beta,\alpha\rangle\end{matrix}$$

que representado na notação usual torna-se igual a:

eq. 80 $$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\alpha,\beta\rangle-|\beta,\alpha\rangle\right]$$

e cujo autovalor é igual a zero. Este mesmo auto-valor é encontrado quando aplica-se $\hat{S}^2$ diretamente sobre a eq. 80, confirmando o fato que o auto-vetor encontrado acima satisfaz a uma equação de auto-valores do operador $\hat{S}^2$.

O auto-valor λ = 2 obtido na eq. 75, corresponde aos auto-vetores $|\alpha,\alpha\rangle$, $|\beta,\beta\rangle$ e $\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\alpha,\beta\rangle+|\beta,\alpha\rangle\right]$. Este último formado por uma outra combinação linear possível dos auto-vetores da base $\{|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle\}$. A confirmação do auto-valor λ = 2 neste último auto-vetor pode ser feita atuando $\hat{S}^2$ diretamente sobre ele.

Assim sendo, a partir da base $\{|\varepsilon_1,\varepsilon_2\rangle\}$ e de suas combinações lineares, três estados tripletos e um estado singleto foram obtidos:

$$\text{Tripleto}\begin{cases}|1\rangle=|\alpha,\alpha\rangle & E_1^{(0)}=\langle 1|\hat{H}_Z|1\rangle=-\gamma\hbar B_o=\hbar\omega\\ |0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\alpha,\beta\rangle+|\beta,\alpha\rangle\right) & E_0^{(0)}=\langle 0|\hat{H}_Z|0\rangle=0\\ |-1\rangle=|\beta,\beta\rangle & E_{-1}^{(0)}=\langle -1|\hat{H}_Z|-1\rangle=\gamma\hbar B_o=-\hbar\omega\end{cases}$$

$$\text{Singleto}\left\{|0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\alpha,\beta\rangle-|\beta,\alpha\rangle\right)\right. \qquad E_0^{(0)}=\langle 0|\hat{H}_Z|0\rangle=0$$

onde $\hat{S} = \hbar\hat{I}$. A correção em primeira ordem para os níveis de energia do sistema de spins é dada segundo as equações abaixo:

eq. 81 $$E_1^{(1)} = \langle 1|\hat{H}_D|1\rangle = \hbar\Omega$$

eq. 82 $$E_0^{(1)} = \langle 0|\hat{H}_D|0\rangle = -2\hbar\Omega$$

eq. 83 $$E_{-1}^{(1)} = \langle -1|\hat{H}_D|-1\rangle = \hbar\Omega$$

onde $\Omega = \frac{\gamma^2\hbar}{4r^3}\left(1 - 3\cos^2\theta\right)$ e a hamiltoniana dipolar utilizada possuí apenas o termo **A** do "Alfabeto Dipolar" (termo secular que contém o operador $\mathbf{I}_z$ responsável pela variação das energias entre os níveis Zeeman). Finalmente, encontram-se as energias totais do sistema de spins (E_{Zeeman} e $E_{Dipolar}$) relativas aos estados tripletos e singletos.

eq. 84 $$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \hbar\omega + \hbar\Omega$$

eq. 85 $$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -2\hbar\Omega$$

eq. 86 $$E_{-1} = E_{-1}^{(0)} + E_{-1}^{(1)} = -\hbar\omega + \hbar\Omega$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A Figura 71 ilustra o esquema de energia de um sistema de dois spins sob atuação dos hamiltonianos Zeeman e Dipolar, e as transições entre os níveis permitidas pela regra de seleção $\Delta M = \pm 1$.

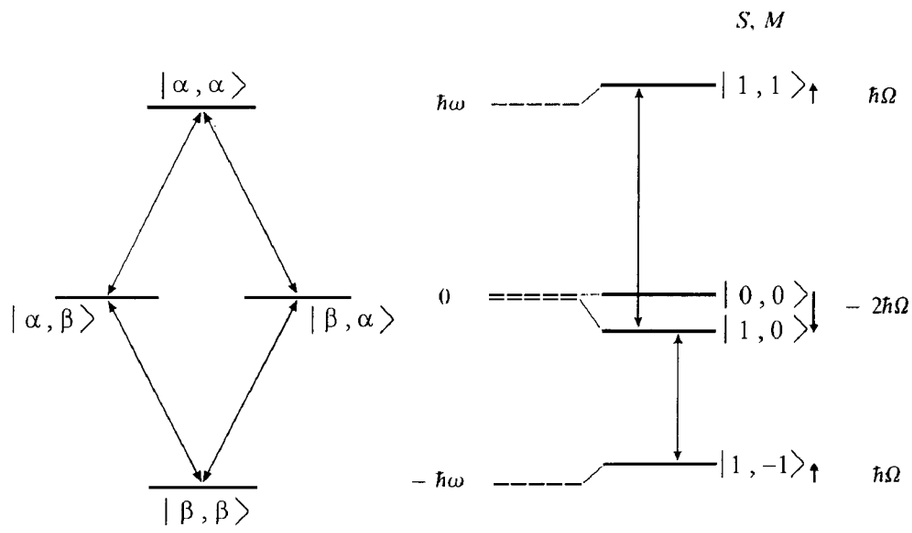


Figura 71 – Diagrama esquemático dos níveis de energia de um sistema de dois spins.

Pode-se verificar a presença de duas freqüências de ressonância ω' e ω'', relacionadas respectivamente as transições $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$ e $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$, dadas por

eq. 87 $$\hbar\omega' = E_1 - E_0 = \hbar\omega + 3\hbar\Omega$$

eq. 88 $$\hbar\omega'' = E_0 - E_{-1} = \hbar\omega - 3\hbar\Omega$$

Portanto, o campo local sentido pelo spin nuclear devido à presença de um campo magnético estático B_o e ao campo dipolar gerado por outro spin, pode ser expresso em termos de unidades de campo magnético como:

eq. 89 $$B_{local} = B_o \pm \frac{3\Omega}{\gamma} = B_o \pm \frac{3\gamma\hbar}{4r^3}\left(1 - 3\cos^2\theta\right)$$

Assim, o desdobramento espectral conhecido como "**Dupleto de Pake**" é dado segundo a equação abaixo:

eq. 90 $$\Delta B = \frac{6\Omega}{\gamma} = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

Portanto, o estudo de espectros de RMN de núcleos com spin I = 1/2 (caso do ^1H) permite determinar a orientação do vetor internuclear e o parâmetro estrutural **r**.

A fim de fazer a simulação dos espectros de pó das amostras deste trabalho, deve-se complementar o estudo dos Dupletos de Pake determinando agora a forma espectral de uma amostra policristalina na presença da interação dipolar. Neste caso, tem-se todas as orientações possíveis, e igualmente prováveis dos ângulos θ e φ.

A dependência orientacional das freqüências relativas as duas transições de spin devido à interação dipolar, em termos dos eixos principais, é dada por:

eq. 91 $$\omega = \frac{\gamma^2\hbar}{4r^3}\left(1 - 3\cos^2\theta\right)$$

Como se pode verificar na equação acima, a freqüência de ressonância para a interação dipolar não depende explicitamente do ângulo φ, pois se trata de uma simetria axial. Ao representar graficamente a dependência orientacional da posição da linha $\omega = \omega(\theta)$, será fornecida uma distribuição uniforme de pontos (spins nucleares) que irão

contribuir com diferentes intensidades para o cálculo do espectro de ressonância. A figura abaixo ilustrada este caso.

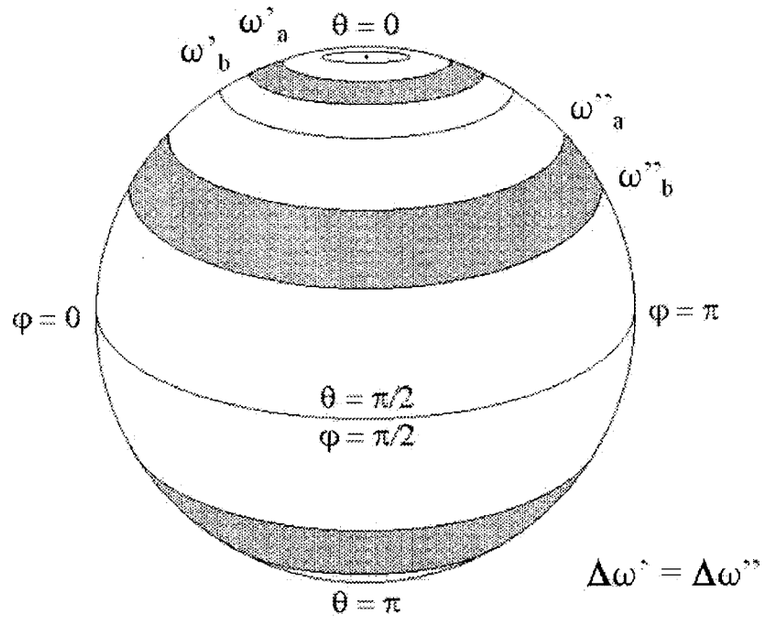


Figura 72 – Dependência angular da freqüência ω representada por uma superfície esférica imaginária contendo uma distribuição uniforme de pontos (ou spins nucleares).

Se for tomada sobre a superfície da esfera uma pequena casca esférica (hachurados da Figura 72), obtida variando φ entre 0 e 2π e mantendo θ constante (valor fixo de ω), e em seguida somar todos os pontos (spins) contidos na casca, então é possível obter a intensidade I(ω) do espectro para uma determinada freqüência ω. Entre duas freqüências ω_a' e ω_b' próximas aos polos da esfera (θ próximo a 0), existem menos pontos uniformemente distribuídos pela casca esférica, entretanto, entre as freqüências ω_a'' e ω_b'', próximas ao meridiano da esfera (θ próximo a π/2), encontra-se uma maior quantidade de pontos distribuídos uniformemente. Portanto, pode-se concluir que a intensidade é maior nas regiões próximas ao meridiano e menor nas regiões próximas aos polos.

Tratando-se de uma distribuição uniforme de pontos (núcleos imaginários), a intensidade $I(\omega)$ do espectro quando integrada em um intervalo de ω_a a ω_b será proporcional à área sobre a esfera, ou seja,

eq. 92
$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega)\, d\omega = N \int dS$$

onde $dS = r^2 sen\theta\ d\theta\ d\varphi$ representa o elemento de área da superfície esférica. Substituindo este elemento de área na eq. 92, obtêm-se:

eq. 93
$$\int_{\omega_a}^{\omega_b} I(\omega)\, d\omega = r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \operatorname{sen}\theta\, d\theta = 2\pi r^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d(-\cos\theta)$$

Através da eq. 91, pode-se calcular a derivada $d(-cos\theta)$ e em seguida resolver a integral. Como resultado, tem-se a seguinte expressão para a intensidade do espectro de ressonância em função da freqüência ω:

eq. 94
$$I(\omega) = \frac{2\pi r^2}{\sqrt{12\alpha}\,[1 + (\omega/\alpha)]^{\frac{1}{2}}}$$

calculada para o intervalo entre $-\alpha < \omega < 2\alpha$, com $\alpha = \gamma^2\hbar/4r^3$. O gráfico da Figura 73 representa o resultado do cálculo de $I(\omega)$ neste intervalo de freqüências.

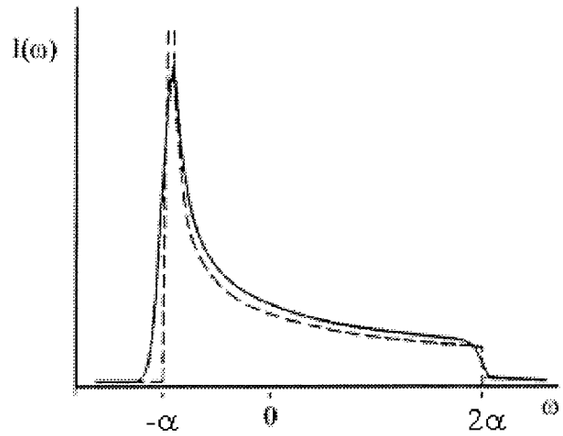


Figura 73 – Espectro de ressonância calculado através da eq. 94 e que leva em consideração a contribuição de metade dos spins nucleares (ou pontos) da esfera imaginária proposta na Figura 72.

Analizando a Figura 73 e a Figura 69, percebe-se que a contribuição na intensidade do sinal de ressonância entre o intervalo $-\alpha < \omega < 2\alpha$ reflete a transição de spin $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ (metade superior da esfera imaginária), enquanto que no intervalo simetricamente oposto $-2\alpha < \omega < \alpha$, este reflete a transição $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$ (metade inferior da esfera imaginária). Além disto, entre $-\alpha < \omega < \alpha$, há contribuição na intensidade do espectro de ambas as transições de spin nuclear. Resumindo, o espectro total pode ser definido, em unidades de campo magnético, pelo seguinte conjunto de 3 equações:

eq. 95
$$f(h) = \left(-\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} \quad (-2\alpha < h < -\alpha)$$

eq. 96
$$f(h) = \left(-\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} + \left(\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} \quad (-\alpha < h < \alpha)$$

eq. 97 $$f(h) = \left(\frac{h}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} \quad (\alpha < h < 2\alpha)$$

onde **h** representa a diferença B_o – B. A Figura 74 abaixo mostra o espectro de pó calculado através das equações eq. 95, eq. 96 e eq. 97, relacionado ao "Dupleto de Pake". Deve-se observar nesta figura, que a escala de campo magnético encontra-se normalizada pelo parâmetro α, cujo valor corresponde a $\Delta B/2$. Este espectro foi gerado através do programa que desenvolvi.

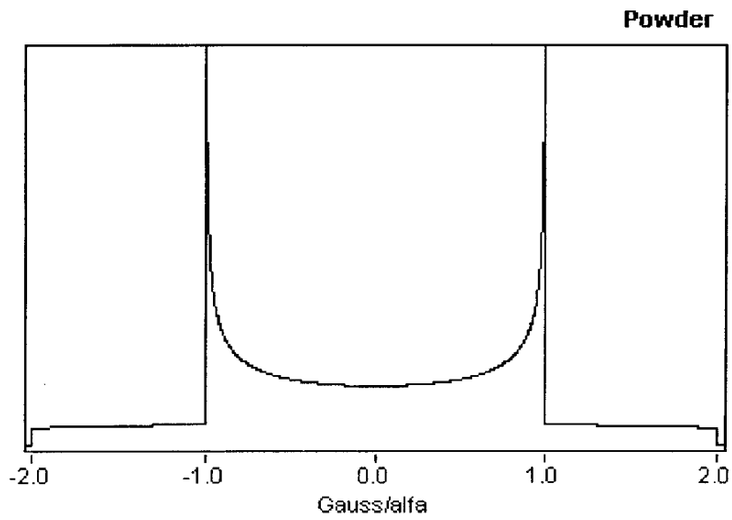


Figura 74 – Espectro de pó calculado utilizando a teoria de dupletos, relativo a um par de spins com I = 1/2 (caso do ^1H).

O espectro acima refere-se a um grupo isolado de dois spins nucleares. Outros grupos vizinhos tendem a alargar a linha, suavizando as descontinuidades do espectro de pó. Desta forma, o uso do método da convolução gaussiana torna-se adequado uma vez que este é uma aproximação simples, mas que leva em conta os efeitos de alargamento da linha devido a interação entre todos os outros grupos vizinhos. Portanto, o espectro resultante pode ser escrito como:

eq. 98

$$F(H) = \int_{-\infty}^{\infty} f(h)\, S(H-h)\, dh$$

onde $S(H - h)$ corresponde a função gaussiana calculada de maneira acumulativa para cada um dos pontos do espectro de pó, sendo dada por:

eq. 99

$$S(H) = \frac{1}{\beta\pi\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{(H-h)^2}{2\beta^2} \right]$$

A Figura 75 mostra o resultado final do processo de convolução gaussiano num espectro de pó relativo ao Dupleto de Pake da Figura 74.

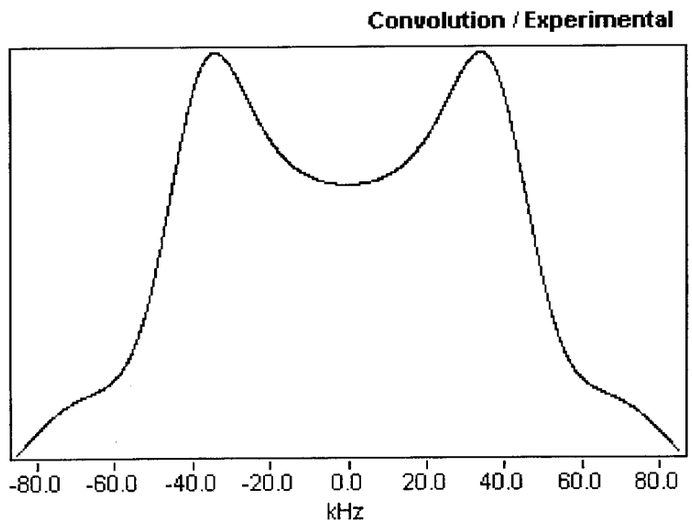


Figura 75 – Espectro de pó convoluído através de uma função gaussiana, relativo a um par de spins com I = 1/2 (caso do ^1H).

4.2. *Tripletos de Pake*

O cálculo do espectro de pó contendo núcleos dispostos em estruturas triangulares equiláteras relativamente isoladas, é similar ao caso apresentado anteriormente para os dupletos. Incialmente, através da halmitoniana de interação de três núcleos com spin idênticos, dada pela eq. 100, pode-se obter o diagrama de níveis de energias Zeeman (Figura 76) para em seguida encontrar as transições permitidas pela regra de seleção, as quais por sua vez são responsáveis pelo desdobramento de freqüências apresentados pelo espectro de pó relativo ao Tripleto de Pake. O hamiltoniano de interação é dado segundo a equação:

eq. 100
$$\hat{H} = -\gamma\hbar B_o\left(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{3z}\right) + \sum\left(\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j - 3\hat{I}_{zi}\hat{I}_{zj}\right)A_{ij}$$

onde $A_{ij} = (\gamma^2/2r_{ij}^3)(3\cos^2\theta_{ij} - 1)$, θ_{ij} é o ângulo entre o campo externo aplicado B_o e o vetor internuclear r_{ij} que conecta os núcleos **i** e **j**.

Os valores característicos da energia dipolo-dipolo, calculados a partir da eq. 100 e dos auto-estados de spin nuclear com I = 1/2, são iguais a –2x, 0, x + y e x – y, conforme esta ilustrado na figura abaixo.

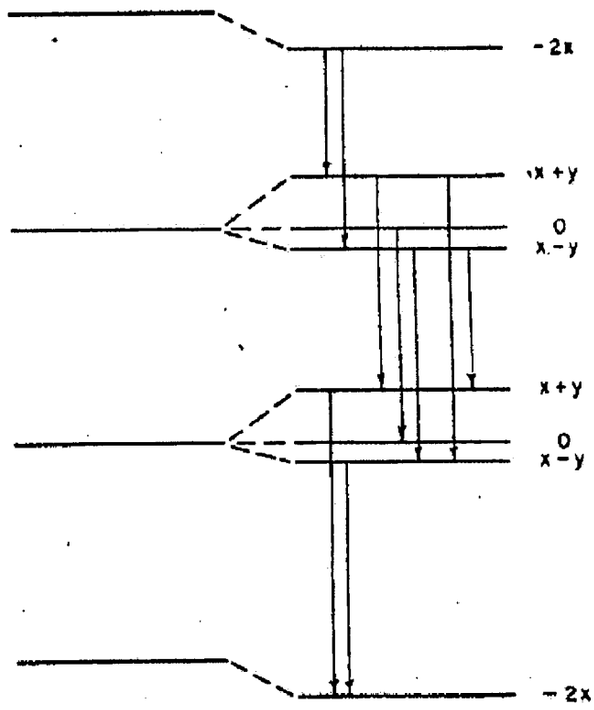


Figura 76 – Diagrama esquemático dos níveis de energia de um sistema de três spins.

Para o caso específico de um triângulo equilátero, os valores de x e y tornam-se iguais a:

eq. 101 $$x = \mu\alpha\left(\frac{1}{2} - \frac{3}{2}\cos^2\psi\right)$$

eq. 102 $$y = \mu\alpha\left[\frac{27}{4}\sin^4\psi - 3\sin^2\psi + 1\right]^{\frac{1}{2}}$$

onde $\alpha = 3/2\mu R^3$, μ é o momento de dipolo nuclear magnético, R é o lado do triângulo equilátero e ψ é o ângulo formado entre o eixo normal ao plano do triângulo com o campo magnético externo B_o.

Definindo **h** como sendo a diferença (B_o - B), onde B é igual ao campo resonante sentido pelo núcleo, então a estrutura fina do espectro de ressonância de um cristal simples consiste em uma linha central **h = 0**, e três pares de linha em **h = ±y/μ**, **h = ±(2x + y)/2μ** e **h = ±(3x - y)/2μ**.

Como os cristais estão distribuídos uniformemente sobre todas as direções possíveis, a fração de grupos triangulares para a qual o ângulo ψ toma no intervalo $d\psi$ é $d(\cos\psi)$. Para um cristal simples onde a componente de linha $h(\psi)$ tem probabilidade $p(\psi)$, a forma de linha do espectro de pó $F(h)$ é igual a $p(\psi)d(\cos\psi)/dh$. Desta forma, pode-se chegar aos seguintes resultados:

1) A componente em h = 0 de um cristal simples permanece inalterada.

2) Para a componente em h = y/μ:

eq. 103
$$F(h) = \frac{h}{72\alpha^2\gamma_1}\left[1 - \frac{\alpha^2}{4h^2}\left(\frac{4}{3} - 3\gamma_1\right)\right]\left(\frac{7}{9} - \gamma_1\right)^{-1/2}$$

onde

eq. 104
$$\gamma_1 = \frac{2}{9}\left(\frac{3h^2}{\alpha^2} - 2\right)^{1/2}$$

calculada no intervalo $(2/3)^{1/2}\,\alpha < h < (19)^{1/2}/2\alpha$.

3) Para a componente h = (3x ± y)/2μ:

eq. 105
$$F(h) = -\frac{1}{24\alpha}\left[\frac{1}{9}\left(1-\frac{6h}{\alpha}\right)\pm\gamma_2\right]^{-1/2}\left[\frac{2}{9\gamma_2}\left(1+\frac{h}{\alpha}\right)\mp 1\right]\left[\frac{1-2\varrho}{1-3\varrho}\right]$$

onde

eq. 106
$$\gamma_2 = \frac{2}{9}\left(\frac{3h^2}{\alpha^2}+\frac{6h}{\alpha}+4\right)^{1/2}$$

eq. 107
$$\varrho = \frac{\alpha}{4h}\left(\frac{2}{3}+\frac{2h}{\alpha}\mp 3\gamma_2\right)$$

com o sinal superior tomado no intervalo $-\alpha < h < \alpha/4((19)^{1/2} + 3)$, e o sinal inferior tomado no intervalo $-2\alpha < h < -\alpha/4((19)^{1/2} - 3)$.

4) Para a componente h = -y/μ e -(3x ± y)/2μ, somente é necessário substituir **h** por **-h** nas equações eq. 103 e eq. 105.

Combinando todos estes resultados, obtêm-se a forma de linha para o espectro de pó de um grupo triangular de núcleos com I = 1/2. Este espectro encontra-se ilustrado pela Figura 77, e foi gerado pelo software que desenvolvi.

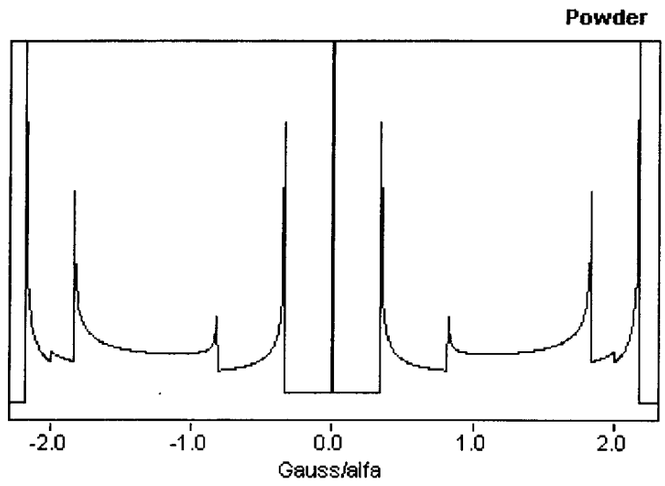


Figura 77 – Espectro de pó calculado utilizando a teoria de tripletos, relativo a uma estrutura triangular de spins com I = 1/2 (caso do ^1H).

Uma vez que os outros grupos vizinhos tendem a alargar a linha, suavizando as descontinuidades do espectro de pó relativo a um grupo isolado, é conveniente utilizar o método da convolução gaussiana a fim de levar em consideração os efeitos de alargamento da linha devido a interação entre todos os outros grupos vizinhos. O resultado do processo de convolução encontra-se ilustrado na Figura 78 e é extamente o mesmo que foi aplicado para o caso dos dupletos, resumido pelas eq. 98 e eq. 99.

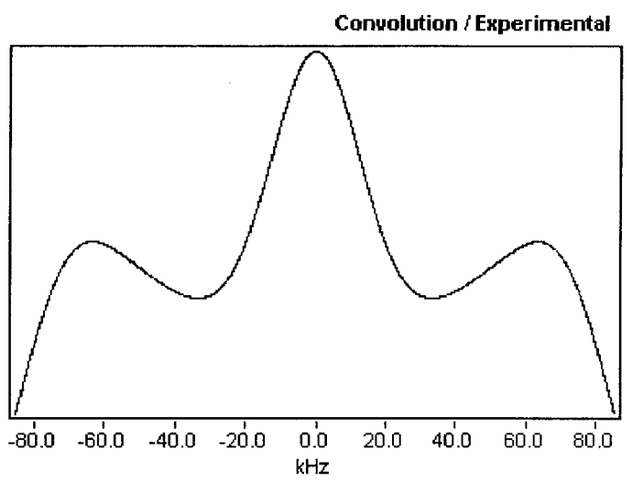
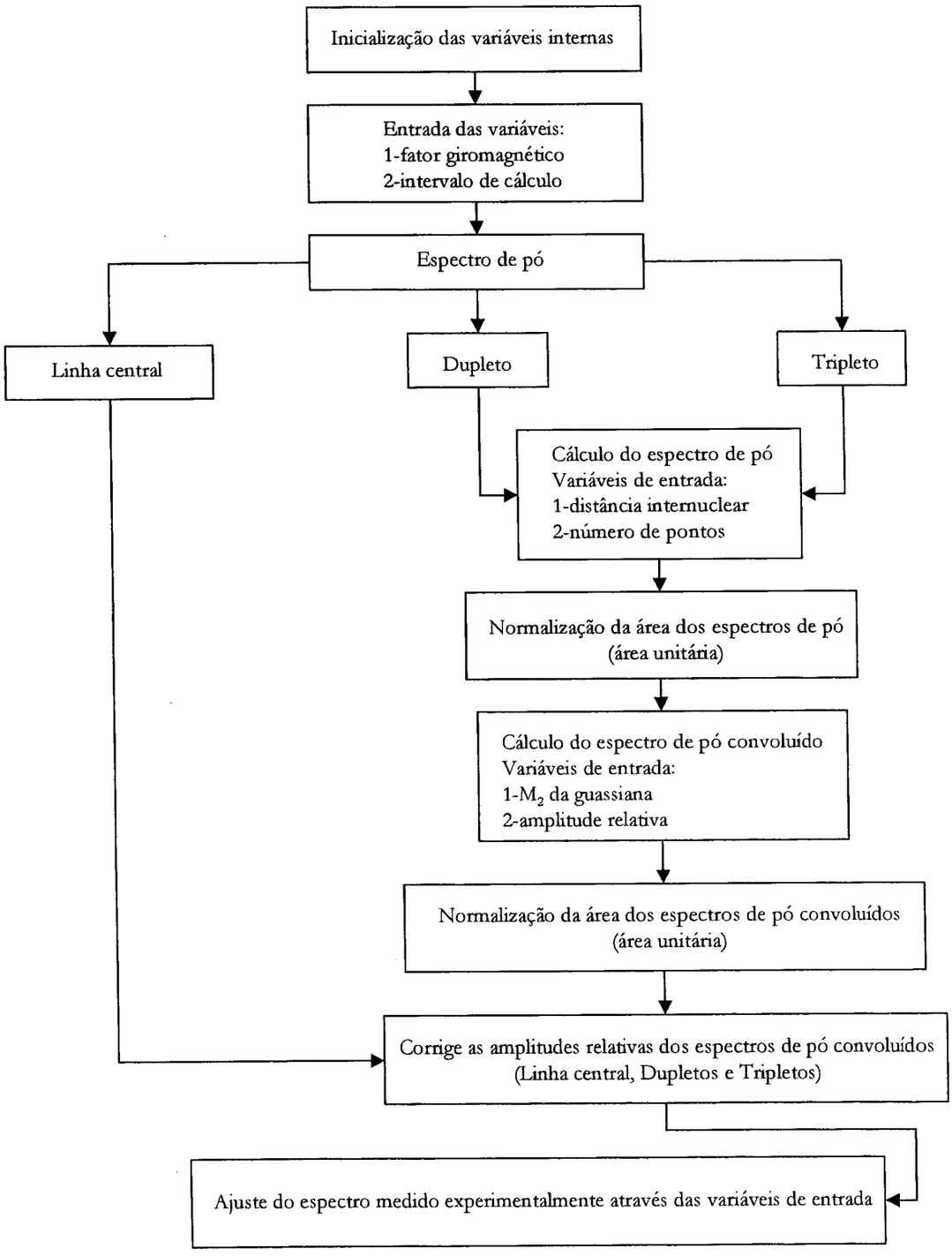


Figura 78 – Espectro de pó convoluído através de uma função gaussiana, relativo a uma estrutura triangular de spins com I = 1/2 (caso do ^1H).

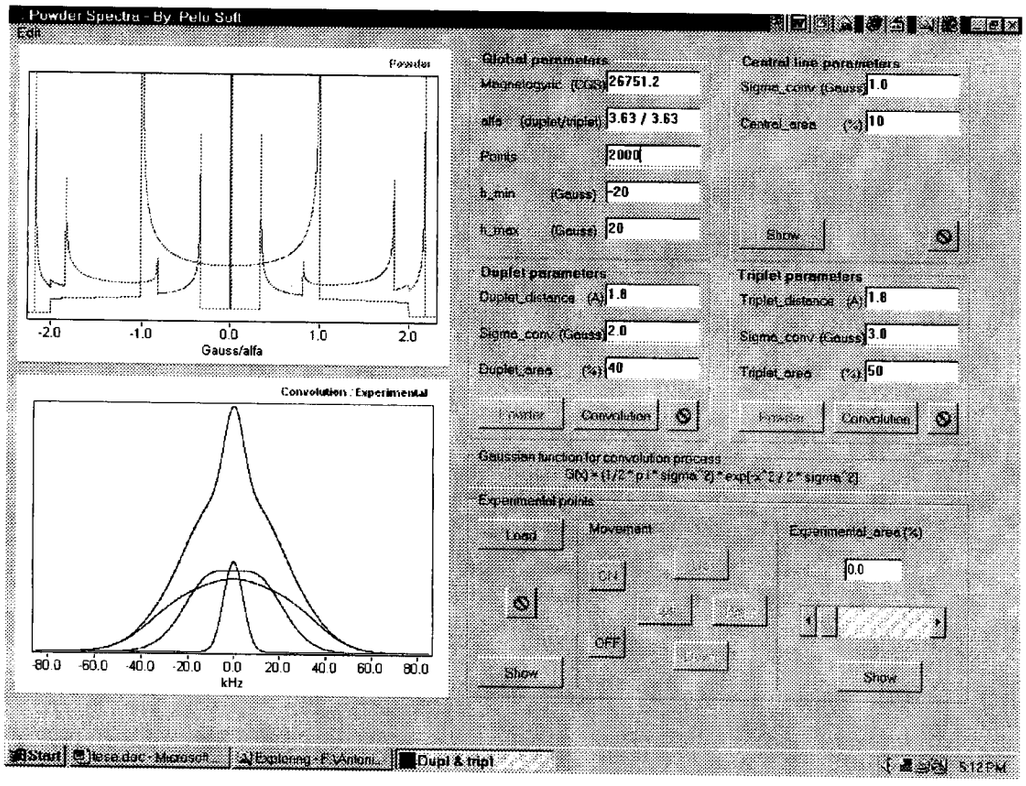
4.3. Software de ajuste

As páginas seguintes mostram o fluxograma, a interface gráfica e as partes do programa que desenvolvi, utilizando a linguagem de programação Pascal, para o ajuste dos espectros de ressonância do ^{1}H dos compostos de intercalação e dos compósitos poliméricos.

Fluxograma


Inicialização das variáveis internas
Entrada das variáveis:
1-fator giromagnético
2-intervalo de cálculo
Espectro de pó
Linha central
Dupleto
Tripleto
Cálculo do espectro de pó
Variáveis de entrada:
1-distância internuclear
2-número de pontos
Normalização da área dos espectros de pó
(área unitária)
Cálculo do espectro de pó convoluído
Variáveis de entrada:
1-M_2 da guassiana
2-amplitude relativa
Normalização da área dos espectros de pó convoluídos
(área unitária)
Corrige as amplitudes relativas dos espectros de pó convoluídos
(Linha central, Dupletos e Tripletos)
Ajuste do espectro medido experimentalmente através das variáveis de entrada

Interface gráfica do programa de ajustes



Cálculo do espectro de pó do Dupleto de Pake

```
{-----------------------------------------------------}
{Dupleto - pó}
procedure TForm1.SpeedButton1Click(Sender: TObject);

begin

  iniciar();
  FLAG1      :=1;
  distance   :=1e-8*(StrToFloat(Edit1.Text));
  alfa1      :=((3/4)*gama*hbar)/Power(distance,3);
  campo      :=xmin;
  i          :=0;
  Edit7.Text:=FormatFloat('0.00',alfa1)+' /
'+FormatFloat('0.00',alfa2);
  {Zera matrizes}
  for j:=0 to points do
  begin
    x[j,0]:=0;
    y[j,0]:=0;
  end;
  Repeat
  begin
    x[i,0]:=campo/alfa1;
    {h < -2alfa}
    if (campo<=-2*alfa1) then
    begin
      y[i,0]:=0;
    end;
    {-2alfa < h <= -alfa}
    if (campo>=-2*alfa1) and (campo<=-alfa1) then
    begin
      y[i,0]:=1/Sqrt(-x[i,0]+1);
    end;
    {-alfa < h < alfa}
    if (campo>=-alfa1) and (campo<=alfa1) then
    begin
      y[i,0]:=(1/Sqrt(-x[i,0]+1))+(1/Sqrt(x[i,0]+1));
    end;
    {alfa <= h < 2alfa}
    if (campo>=alfa1) and (campo<=2*alfa1) then
    begin
      y[i,0]:=1/Sqrt(x[i,0]+1);
    end;
    {h > 2alfa}
    if (campo>=2*alfa1) then
    begin
      y[i,0]:=0;
    end;
```

```
    campo:=campo+inc;
    i     :=i+1;
  end;
  Until i > points;

  {Normalização da área do dupleto do espectro de pó}
  area :=0;
  for j:=0 to points do area:=area+inc*y[j,0];
  for j:=0 to points do y[j,0]:=y[j,0]/area;

  Chart1.Series[0].Clear;
  desenhar(1,0,0,0,0);

end;
{-----------------------------------------------------}
```

Convolução gaussiana do espectro de pó do Dupleto de Pake

```
{-----------------------------------------------------}
{Dupleto - convolução}
procedure TForm1.SpeedButton2Click(Sender: TObject);

begin

  if FLAG1=0 then exit;

  {Convolução}
  a     :=2*Power((sigma1/alfa1),2);
  b     :=a*pi;
  for i:=0 to points do gau[i]:=exp(-Power((x[i,0]-
xmin/alfa1),2)/a)/Sqrt(b);
  for j:=0 to points do
  begin
    y[j,2]:=0;
    for k:=0 to points do
y[j,2]:=y[j,2]+y[k,0]*gau[Abs(j-k)];
  end;
  FLAG_D:=1;

  {Normalização da área do dupleto convoluído}
  area :=0;
  for j:=0 to points do area:=area+inc*y[j,2];
  for j:=0 to points do y[j,2]:=y[j,2]/area;

  {Amplitude relativa}
  for j:=0 to points do y[j,2]:=(ampl2/ampls)*y[j,2];

  Chart2.Series[0].Clear;
  desenhar(0,0,1,0,0);
```

```
  FLAG1      :=0;

end;
{-----------------------------------------------------}
```

Cálculo do espectro de pó do Tripleto de Pake

```
{-----------------------------------------------------}
{Tripleto - pó}
procedure TForm1.SpeedButton3Click(Sender: TObject);

begin

  iniciar();
  FLAG2      :=1;
  distance   :=1e-8*(StrToFloat(Edit2.Text));
  alfa2      :=((3/4)*gama*hbar)/Power(distance,3);
  campo      :=xmin;
  i          :=0;
  Edit7.Text:=FormatFloat('0.00',alfa1)+' /
'+FormatFloat('0.00',alfa2);
  {Zera matrizes}
  for j:=0 to points do
  begin
    x[j,1]:=0;
    y[j,1]:=0;
    z[j]  :=0;
  end;
  Repeat
  begin
    camp_norm:=campo/alfa2;
    x[i,1]    :=camp_norm;
    y[i,1]    :=0;
    {Transição h=y/u}
    if (camp_norm>=Sqrt(2/3)) and
(camp_norm<=Sqrt(19)/2) then
    begin
      gama1 :=2/9*Sqrt(3*Power(x[i,1],2)-2);
      a     :=x[i,1]*(1-(4/3-
3*gama1)/(4*Power(x[i,1],2)));
      b     :=72*gama1*Sqrt(7/9-gama1);
      y[i,1]:=y[i,1]+a/b;
    end;
    {Transição h=(3x+y)/2u}
    if (camp_norm>=-1) and (camp_norm<=(Sqrt(19)+3)/4)
then
    begin
      gama2 :=2*Sqrt(3*Power(x[i,1],2)+6*x[i,1]+4)/9;
      rho   :=(2/3+2*x[i,1]-3*gama2)/4;
```

```
      a      :=(2*(1+x[i,1])/(9*gama2)-1)*(x[i,1]-
2*rho)/(x[i,1]-3*rho);
      b      :=Sqrt((1-6*x[i,1])/9+gama2)*24;
      y[i,1]:=y[i,1]-a/b;
    end;
    {Transição h=(3x-y)/2u}
    if (camp_norm>=-2) and (camp_norm<=-(Sqrt(19)-3)/4)
then
    begin
      gama2 :=2*Sqrt(3*Power(x[i,1],2)+6*x[i,1]+4)/9;
      rho   :=(2/3+2*x[i,1]+3*gama2)/(4*x[i,1]);
      a     :=(2*(1+x[i,1])/(9*gama2)+1)*(1-2*rho)/(1-
3*rho);
      b     :=Sqrt((1-6*x[i,1])/9-gama2)*24;
      y[i,1]:=y[i,1]+a/b;
    end;
    campo:=campo+inc;
    i    :=i+1;
  end;
  Until i > points;
  {Transições (espelho) h=-y/u, h=-(3x+y)/2u e h=-(3x-
y)/2u}
  for j:=0 to points do z[points-j]:=y[j,1];
  for j:=0 to points do y[j,1]     :=y[j,1]+z[j];
  {Transição central em h=0}
  area  :=0;
  a     :=points/2;
  for j:=0 to points do
  begin
    area:=area+y[j,1];
  end;
  y[Round(a),1]:=y[Round(a),1]+0.19*area/0.81;
  {Normalização da área do tripleto do espectro de pó}
  area :=0;
  for j:=0 to points do area:=area+inc*y[j,1];
  for j:=0 to points do y[j,1]:=y[j,1]/area;

  Chart1.Series[1].Clear;
  desenhar(0,1,0,0,0);

end;
{-----------------------------------------------------}
```

Convolução gaussiana do espectro de pó do Tripleto de Pake

```
{-----------------------------------------------------}
{Tripleto - convolução}
procedure TForm1.SpeedButton4Click(Sender: TObject);
```

```
begin

  if FLAG2=0 then exit;

  {Convolução}
  a     :=2*Power((sigma2/alfa2),2);
  b     :=a*pi;
  for i:=0 to points do gau[i]:=exp(-Power((x[i,1]-
xmin/alfa2),2)/a)/Sqrt(b);
  for j:=0 to points do
  begin
    y[j,3]:=0;
    for k:=0 to points do
y[j,3]:=y[j,3]+y[k,1]*gau[Abs(j-k)];
  end;
  FLAG_T:=1;

  {Normalização da área do tripleto convoluído}
  area :=0;
  for j:=0 to points do area:=area+inc*y[j,3];
  for j:=0 to points do y[j,3]:=y[j,3]/area;

  {Amplitude relativa}
  for j:=0 to points do y[j,3]:=(ampl3/ampls)*y[j,3];

  Chart2.Series[1].Clear;
  desenhar(0,0,0,1,0);
  FLAG2     :=0;

end;
{-----------------------------------------------------}
```

ANEXO

Relação de Trabalhos Publicados em Periódicos:

1 BLOISE JUNIOR, Antonio Carlos, BENAVENTE, Eglantina, SANCHEZ, Victor, ANA, Maria Angelica Santa, GONZALEZ, Guillermo, DONOSO, José Pedro, MAGON, Cláudio José, SCHNEIDER, José. "*NMR Study on Lithium Dynamics and Molecular Motions in a Diethylamine-Molybdenum Disulfide Intercalation Compound*". Journal of Physical Chemistry B 106 (44): 11698-11707, 2002.

Neste trabalho, foram realizadas medidas de RMN dos núcleos de ^{7}Li, ^{1}H e ^{13}C nos compostos de intercalação de lítio e dietilamina no dissulfeto de molibdênio. Os resultados das medidas de ^{7}Li indicam que as interações Li-Li são bastante intensas, sugerindo a formação de "clusters" de lítio. As restrições dimensionais impostas pela matriz de intercalação aos hóspedes, suporta a hipótese da formação de "clusters" triangulares de lítio (Li_3) estabilizados por ligações com moléculas de dietilamina. Foi observado ainda que, o mecanismo de relaxação dominante para o núcleo de ^{7}Li corresponde ao acoplamento entre os momentos de quadrupolo desse núcleo com os gradientes de campos elétricos gerados em sua vizinhança. Os parâmetros dinâmicos extraídos do estudo da relaxação do lítio, indicam uma alta taxa de mobilidade do íon, a qual foi atribuída ao rápido processo de "exchange" do lítio entre os sítios de coordenação no agregado Li_3. Estudos do espectro de rede rígida do ^{1}H revelaram que o alargamento observado nas linhas de ressonância se deve basicamente as interações dipolares entre os agregados Li_3 (inter-"cluster"). Em relação ao comportamento da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H, foi observado que esta é governada basicamente pelos

hidrogênios menos móveis (grupo CH_2) e mais móveis (grupo CH_3) pertencentes as moléculas de dietilamina.

2 BLOISE JUNIOR, Antonio Carlos, DONOSO, José Pedro, MAGON, Cláudio José, ROSÁRIO, Adriane, PEREIRA, Ernesto Chaves. "*NMR and conductivity study of PEO-based composite polymer electrolytes*" Electrochimica Acta, 2002.

Neste trabalho foi investigado a influência da região de carga espacial, criado pela presença de nanopartículas de TiO_2, sobre as dinâmicas iônica e macromolecular nos compósitos baseados nos eletrólitos POE:$LiClO_4$, usando basicamente as técnicas de RMN e Impedâncias Complexas (condutividade AC). Foram feitas medidas de RMN e condutividade numa série de compósitos com áreas superficiais totais constantes, a fim de se tentar obter um critério para a reprodutibilidade de resultados. As medidas de RMN relativas ao desacoplamento de ^1H no espectro de lítio, indicam que as interações Li-Li são mais intensas nos compósitos quando comparadas ao eletrólito puro, sugerindo que os íons de lítio podem estar formando agregados em torno das partículas de dióxido de titânio.

3 TAMBELLI, Cássio de Campos, BLOISE JUNIOR, Antonio Carlos, ROSÁRIO, Adriane, PEREIRA, Ernesto Chaves, MAGON, Cláudio José, DONOSO, José Pedro. "*Characterisation of PEO-Al_2O_3 composite polymer electroltytes*". Electrochimica Acta, 2002, Vol.47, pp. 1677-1682.

4 BLOISE JUNIOR, Antonio Carlos, TAMBELLI, Cássio de Campos, FRANCO, Roberto Weider de Assis, MAGON, Cláudio José, DONOSO, José

Pedro, SOUZA, Milton, ROSÁRIO, Adriane, PEREIRA, Ernesto Chaves. "*Nuclear magnetic resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes*". Electrochimica Acta, 2001, Vol.46, pp. 1571-1579.

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de partículas de carbono (*Carbon Black*) e aluminas (α-Al_2O_3 e β- Al_2O_3) sobre as dinâmicas iônica e macromolecular dos compósitos baseados no POE e nos sais $LiClO_4$ e $LiBF_4$, utilizando a técnica de RMN. Foram feitas medidas de largura de linha e relaxação spin-rede dos núcleos de ^7Li e ^1H, em função da temperatura a fim de estudar os comportamentos dinâmicos (iônico e macromolecular), bem como os mecanismos que causam os processos de relaxação observados experimentalmente. Os dados obtidos para o núcleo de lítio indicam que o mecanismo dominante para as formas de linha e os tempos de relaxação encontrados, se deve basicamente as interações do tipo quadrupolares. Os resultados mostram ainda que a adição das partículas de α-Al_2O_3 afetam consideravelmente as dinâmicas iônica e macromolecular tornando-as mais rápidas quando comparada aos outros compósitos e aos eletrólitos puros (sem partículas). As energias de ativação encontradas do estudo do núcleo de ^7Li estão entre 0.20 e 0.25 eV.

5 BLOISE JUNIOR, Antonio Carlos, BENAVENTE, Eglantina, SANCHEZ, Victor, ANA, Maria Angelica Santa, GONZALEZ, Guillermo, DONOSO, José Pedro, MAGON, Cláudio José, SCHNEIDER, José. "*NMR Study of Lithium Dybutilamine Molybdenum Disulfide Nanocomposite*". Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2002, Vol. 374, pp. 147-152.

Neste trabalho foram realizadas medidas de RMN dos núcleos de ^{1}H e ^{7}Li em compostos de intercalação de lítio e dibutilamina no dissulfeto de molibdênio. A dependência encontrada com a temperatura para as larguras de linha e taxas de relaxação em ambos os núcleos, indicam processos dinâmicos mais lentos que os encontrados para o intercalado com dietilamina. Em geral, foi encontrado que o comportamento das curvas de recuperação da magnetização de equilíbrio, $M_z(t)$, é do tipo não-exponencial, sendo necessários ajustes por funções do tipo "stretched exponential". Este fato sugere uma distribuição de tempos de correlação onde processos rápidos e lentos poderiam estar ocorrendo ao mesmo tempo ou em série.

6 BLOISE JUNIOR, Antonio Carlos, BENAVENTE, Eglantina, SANCHEZ, Victor, ANA, Maria Angelica Santa, GONZALEZ, Guillermo, DONOSO, José Pedro, MAGON, Cláudio José, SCHNEIDER, José. "*Self-assembled lithium-amine aggregates in the intercalation of diethylamine in molybdenum disulfide*". Chemistry of Materials, 2002 (artigo submetido).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Kanatzidis, M. G.; Bissessur, R.; Degroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; **Chem. Mater. 1993**, 5, 595.

[2] Wang, L.; Schindler, J. L.; Thomas, J. A.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G.; **Chem. Mater. 1995**, 7, 1753.

[3] Ibrahim, M. A.; Lee, G. B.; Park, N. G.; Pugh, J. R.; Eberl, D. D.; Frank, A. J.; **Synthetic Metals 1999**, 105, 35.

[4] Alexiev, V.; Meyer zu Alteschildesche, H.; Prins, R.; Weber, Th.; **Chem. Mater. 1999**, 11, 1742-1746.

[5] Hitzky, E. R.; González, G.; **Adv. Mater. (1993)**, 5 (10) 738.

[6] González, G.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Donoso, J. P.; Bonagamba, T. J.; Mello, N. C.; Panepucci, H.; **Solid State Ionics 1996**, 85, 225.

[7] Golub, A. S.; Shumilova, I. B.; Novikov, Y. N.; Mansot, J. L.; Danot, M.; **Solid State Ionics 1996**, 91, 307-314.

[8] Wein, E.; Müller-Warmuth, W.; Schöllhorn; **Solid State Ionics 1987**, 22, 231.

[9] González, G.; Santa Ana, M. A.; Benavente, E.; Sanchez, V.; **Second Chilean Lithium Symposium** – Chilean Nuclear Energy Commission, 143.

[10] Benavente, E.; Santa Ana, M. A.; Mendizábal, F.; Gonzalez, G.; **Coordination Chemistry Reviews 2002**, 224, 87-109.

[11] Guedes, F. B.; **Dissertação de Mestrado** IFSC/USP (dez. 1997).

[12] Brohan, L.; Marchand, R.; **Solid State Ionics 1983**, 9/10, 419.

[13] Hardwick, A.; Dickens, P. G.; Slade, R. C. T.; **Solid State Communications 1984**, 50 (8), 705.

[14] Matsumoto, K.; Nagai, R.; Asai, T.; Kawai, S.; **Solid State Ionics 1987**, 25, 233.

[15] Asai, T.; Sugimoto, S.; Kawai, S.; Okada, Sh.; Yamaki, J.; **Mat. Res. Bull. 1989**, 24, 75.

[16] Cocciantelli, J. M.; Suh, K. S.; Sénégas, J.; Doumerc, J. P.; Pouchard, M.; **J. Phys. Chem. Solids 1992**, 53 (1) 57.

[17] Wang, G.; Roos, J.; Brinckmann, D.; Pasquali, M.; Pistoia, G.; **J. Phys. Chem. Solids 1993**, 54 (7) 851.

[18] Prigge, C.; Muller-Warmuth, W.; Gocke, E.; Schollhorn, R.; **Solid State Ionics 1993**, 62, 143.

[19] Kuchler, W.; Heitjans, P.; Payer, A.; Schollhorn, R.; **Solid State Ionics 1994**, 70/71, 434.

[20] Nazar, L. F.; Wu, H.; Power, W. P.; **Mater. Chem. 1995**, 5 (11), 1985-1993.

[21] Liu, Y. J.; Schindler, L.; DeGroot, D. C.; Kannewurf, C. R.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M.G.; **Chem. Mater. 1996**, 8, 525-534.

[22] Ogata, H.; Fujimori, H.; Miyajima, S.; Kobashi, K.; Chiba, T.; Taylor, R.E.; Endo, K.; **J. Phys. Chem. Solids 1997**, Vol. 58, No. 5, pp. 701-710.

[23] Pietras, T.; Taulelle, F.; Lavela, P.; Oliver-Fourcade, J.; Jumas, J. Steuernagel, S.; **J. Phys. Chem. B 1997**, 101, 6715.

[24] Bertermann, R.; Müller-Warmuth, W.; Jansen, C.; Hiltmann, F.; Krebs, B.; **Solid State Ionics 1999**, 117, 245-255.

[25] Bork, Detlef; Heitjans, P.; **J. Phys. Chem. B 2001**, 105, 9162-9170.

[26] Winter, R.; Heitjans, P.; **J. Phys. Chem. B 2001**, 105, 6108.

[27] Becker, G. F.; Mello, N. C.; Donoso, J. P.; Benavente, E.; Santa Ana, M; Romero, C.; Gonzales, G.; Panepucci, H.; Bonagamba, T. J. (até o momento, artigo ainda não publicado).

[28] Sanches, V.; Benavente, E.; Santa Ana, M.A.; Gonzalez, G.; **Chemistry of Materials 1999**, 11, 2296.

[29] Deroide, B.; Belougne, P.; Zanchetta, J. V.; **J. Phys. Chem. Solids 1987**, Vol. 48, No. 12, pp. 1197-1205.

[30] Bension, Y.; Belougn, P.; Deroide, P.; Zanchetta, J. V.; Giuntini, J. C.; Henn, F.; **J. Non-Crystalline Solids 1992**, 149, 218.

[31] ACD/CNMR Version 1.1, Copyright © 1994, 1995, Advanced Chemistry – Development Inc. – Toronto, Ontario / Canadá M5H3L5.

[32] Stallworth, P. E.; Kòstov, S.; denBoer, M. L.; Greenbaum, S. G.; Lampe-Onnerud, C.; **J. Applied Physics 1998**, 83, 1247.

[33] León, C.; Lucía, M. L.; Santamaría, J.; París, M.A.; Sanz, J.; Várez, A.; **Physical Review B 1996**, Vol. 54, No. 1, pp. 184.

[34] Wong, S.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; Zax, D. B.; **Solid State Ionics 1996**, 86-88, 547.

[35] Lecavelier des Etangs-Levallois; **These de docteur 1986**, Université Scientifique Technologiquet et Medicale de Grenoble.

[36] Donoso, J. P.; Bonagamba, T. J.; Frare, P. L.; Mello, N. C.; Panepucci, H. C.; **Electrochimica Acta 1995**, 40, 2361.

[37] Gonzalez-Moraga G.; **Cluster Chemistry 1993**, Springer Verlag: Berlin.

[38] Weiss, E.; Henchen, G.; **J. Organomet. Chem. 1970**, 21 pp. 265.

[39] Köster, H.; Thoennes, D.; Weiss, E.; **J. Organomet. Chem. 1978**, 160 pp. 1.

[40] Abragam, A.; **Principles of Nuclear Magnetism 1961**, Oxford University, London.

[41] Bechtold-Schweckert, E.; Mali, M.; Roos, J.; Brinkmann, D.; **Physical Review B 1984**, 30, 2891.

[42] Bader, B.; Heitjans, P.; Stockmann, H. J.; Ackermann, H.; Buttler, W.; Freiländer, P.; Kiese, G.; Van der Marel, C.; Schirmer, A.; **J. Phys Condens. Matter 1992**, 4, 4779.

[43] Bonera, G.; Borsa, F.; Rigamonti, A.; **Phys. Rev. B 1970**, 2, 2784.

[44] Bloise, A. C.; **Apostila feita para o Laboratório Avançado de Física – Prática: Ressonância Magnética Nuclear - RMN 1999**, São Carlos/SP.

[45] Richards, P. M.; **Physics of Superionic Conductor - Topics in Current Physics 1979**, M. B. Salamon Springer Verlag, Berlin.

[46] O'Bannon, G. W.; McKelvy, M. J.; Glaunsinger, W. S.; Marzke, R. F.; **Solid State Ionics 1989**, 32-33, 167.

[47] Prigge, C.; Muller-Warmuth, W.; Gocke, E.; Schollhorn, R.; **Z. Phys. Chemie 1995,** 189,4 bn 153.

[48] Silbernagel, B. G.; **Solid State Communications 1975**, 17, 361.

[49] León, C.; Santa Maria, J.; París, M. A.; Sanz, J.; Ibarra, J.; Várez, A.; **J. Non-Crystalline Solids 1998,** 235-237, 753.

[50] Vanhoorne, P.; Grandjean, J.; Jérôme, R.; **Macromolecules 1995**, 28, 3553.

[51] Penner, G. H.; Chang, Y. C. P.; **Chem. Commun. 2000**, 1803-1804.

[52] Andrew, E. R.; Bersohn, R; **The Journal of Chemical Physics 1950,** Volume 18, Number 2, pp. 159.

[53] Lecavelier des Etangs-Levallois; **These de docteur 1986**, Université Scientifique Technologiquet et Medicale de Grenoble.

[54] Slade, R. C. T.; Fridd, P. F.; Halstead, T. K.; McGeehin, P.; **J.Solid State Chem. 1980**, 32, 87.

[55] Benavente, E.; Sanches, V.; Santa Ana, M.A.; Gonzalez, G.; **Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2000**, 354, 457-462.

[56] Chung, S. H. ; Stevens, J. R.; **Am. J. Phys. 1991**, 59 (11) 1024.

[57] Narayanan, A. ; Hartman, J. S. ; Bain, A. D.; **J. Mag. Resonance A 1995**, 112, 58.

[58] Laviolette, M.; Auger, M.; Désilets, S.; **Macromolecules 1999**, 32, 1602.

[59] León, C.; Lucía, M.L.; Santamaría, J.; París, M.A.; Sanz, J.; Várez, A.; **Chem. Mater. 2000**, 12, 1694.

[60] Bruce, P. G.; **Solid State Electrochemistry** 1995 (Cambridge).

[61] Julien, C.; Nazri, G. A.; **Solid State Batteries 1994**, Kluwer Academic (New York).

[62] Kudo, T.; Fueki, K.; **Solid State Ionics 1990**, Kodansha (Tokyo) & VCH (New York).

[63] Agrawall, R. C., Gupta, R. K.; *Superionic solids: an overview.* - **J. Materials Science 1999**, 34 (6) 1131.

[64] Meyer, W. H.; *Polymer electrolytes for lithium-ion batteries.* - **Advanced Materials 1998**, 10, 439.

[65] MacFarlane, D. R.; Huang, J.; Forsyth, M.; *Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries* - **Nature 1999**, 402, 792.

[66] MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G.; *Structure of the Polymer Electrolyte poly(ethylene oxide):LiAsF6* - **Nature 1999**, 398, 792.

[67] Gadjourova, Z.; *Ion conductivity in polymer electrolytes* - **Nature 2001**, 412, 520.

[68] Mao, G.; *Relaxation in polymer electrolytes on nsec timescale* - **Nature 2000**, 405, 163.

[69] **Electrochimica Acta 1999**, 45, 3 - Special Issue: *Li insertion into host materials.*

[70] **Chem. of Materials. 2001**, 13 (10) 3059 - Special Issue: *Organic-inorganic nanocomposite materials.*

[71] Mastragostino, M.; *Polymer based supercapacitors.* - **Journal of Power Sources 2001**, 97, 812.

[72] Gray, F. M.; **Solid Polymer Electrolytes 1991**, VCH Publisher.

[73] Donoso, J. P.; Bonagamba, T. J.; Panepucci, H.; Oliveira, A. L.; Gorecki, W.; Berthier, C.; Armand, M.; **J. Chemical Physics 1993**, 98 (12) 10026.

[74] Minier, M.; Berthier, C.; Gorecki, W.; **J. Physique 1984**, 45, 739-744.

[75] Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M.; **Solid State Ionics 1983**, 11, 91-95.

[76] Bruce, P. G.; *Phil. Trans.* - **Royal Society of London A 1996**, 415.

[77] Ries, M. E.; Brereton, M. G.; Cruickshank, J. M.; Klein, P. G.; **Macromolecules 1995**, 28, 3282.

[78] Shriver, D. F.; Bruce, P. G.; **Polymer Electrolytes I: General Principes; in Solid State Electrochemistry 1995**, Cambridge University Press, pp. 95 - 118.

[79] Armand, M.; **Solid State Ionics 1994**, 69, 309.

[80] Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M.; **Solid State Ionics 1991**, 11, 83.

[81] Asano, K.; Takegoshi, K.; Hikichi, **Polymer Journal 1999**, 31 (7) 602.

[82] Christel Faure-Roux "*Synthese de poly(oxypropylene) et etude electrochimique des Electrolytes Polymeres PPO-LiTFSI. Anayse de leurs proprietes physiques par RMN*" - **Institut National Polytechnique de Grenoble 1996**, INPG, France.

[83] Mani, R.; Mani, T.; Stevens, J. R.; **J. Polymer Science A 1992**, 30, 2025.

[84] Morales, E.; Acosta, J. L.; **Solid State Ionics 1997**, 96, 99.

[85] Forsyth, M.; Garcia, M.; MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; Smith, M. E.; **Solid State Ionics 1996**, 85, 209.

[86] Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Meakin, P.; **J. Mater. Chem. 1997**, 7, 193.

[87] Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; **Solid State Ionics 1998**, 110, 1.

[88] Croce, F.; Apetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B.; **Nature 1998**, 394, 456.

[89] Capuano, F.; Croce, F.; Scrosati, B.; **J. Electrochem. Soc. 1991**, 139, 1918.

[90] Chandra, A.; Srivastava, P. C.; Chandra, S.; **J. Materials Science 1995**, 30, 3633.

[91] Matsuo, Y.; Kuwano, J.; **Solid State Ionics 1995**, 79, 295.

[92] Wieczorek, W.; Florjanczyk, Z.; Stevens, J. R.; **Electrochim Acta 1995**, 40, 2251.

[93] Choi, B. K.; Shin, K. H.; **Solid State Ionics 1996**, 86-88, 303.

[94] Stevens, J. R.; Wieczorek, W.; **Canadian Journal Chem. 1996**, 74, 2106.

[95] Plocharski, J.; Wieczoreck, W.; **Solid State Ionics 1998**, 28-30, 979.

[96] Wieczorek, W.; Stevens, J. R.; Florjanczyk, Z.; **Solid State Ionics 1996**, 85, 67.

[97] Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L. & Scrosati, B.; **Nature 1998**, Vol. 394, pp. 456-458.

[98] Siekierski, M.; Wieczorek, W.; Przyluski, J.; **Electrochimica Acta 1998**, 43, 1339.

[99] Wieczorek, W.; Zalewska, A.; Raducha, D.; Florjanczyk, Z.; Stevens, J. R.; **J. Phys. Chem. B 1998**, 102, 352.

[100] Wieczorek, W.; Raducha, D.; Zalewska, A.; Stevens, J. R.; **J. Phys. Chem. B 1998**, 102, 8725.

[101] Best, A. S.; Ferry, A.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; **Solid State Ionics 1999**, 126, 269.

[102] Kumar, B.; Scanlon, L. G. ; **Solid State Ionics 1999**, 124, 239.

[103] Xiong, H. M.; Zhao, X.; Chen, J. S.; **J. Phys. Chem. B 2001**, 105, 10169-10174.

[104] Gang, W.; Roos, J.; Brinkmann, D.; Capuano, F.; Croce, F.; Scosati, B.; **Solid State Ionics 1992**, 53-56, 1102.

[105] Dai, Y.; Greenbaum, S.; Golodnitsky, D.; Ardel, G.; Strauss, E.; Peled, E.; Rosenberg, Yu; **Solid State Ionics 1998**, 106, 25.

[106] Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Tomasi, C.; Magistris, A.; **J. Phys. Chem. B 1998**, 102, 9610.

[107] Mustarelli, P.; Capiglia, C.; Quartarone, E.; Tomasi, C.; Ferloni, P.; Linati, L.; **Physical Review B 1999**, 60 (10), 7228.

[108] Chung, S. H.; Wang, W.; Persi, L.; Croce, F.; Greenbaum, S. G.; Scrosati, B.; Plichta, E.; **Journal of Power Sources 2001**, 97-98, 644-648.

[109] Morita, M.; Fujisaki, T.; Yoshimoto, N.; Ishikawa, M.; **Electrochimica Acta 2001**, 46, 1565-1569.

[110] Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Best, A.; Adebahr, J.; Jacobsson, P.; Hill, A. J.; **Solid State Ionics 2002**, 147, 203-211.

[111] Ferloni, P.; Chiodelli, G.; Magistris, A.; Sanesi, M.; **Solid State Ionics 1986**, 18 & 19, 265-270.

[112] Pechini, P. M.; "*Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*", **Unites States Patent Office 1967**, 3:697.

[113] Leite, E. R.; Nobre, M. A. L. ; Cerqueira, M.; Longo, E.; **J. Am. Ceram. Soc. 1997**, 80 [10], 2649-2657.

[114] Panero, S.; Scrosati, B.; Greenbaum, S. G.; **Electrochimica Acta 1992**, 37, 9, 1533-1538.

[115] Franco, R. W. A.; **Tese de Doutorado** IFSC/USP (1999).

[116] Chung, S. H.; Jeffrey, K. R.; Stevens, J. R.; **J. Chem. Phys. 1991**, 94, 3, 1803-1811.

[117] Ng, S. T. C.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; Garcia, M; Smith, M. E.; Strange, J. H.; **Polymer 1998**, 39, 6261.

[118] Souza, P. H.; Bianchi, R. F.; Dahmouche, K.; Judeinstein, P.; Faria, R. M.; Bonagamba, T. J.; **Chem. Mater. 2001**, 13, 3685-3692.

[119] Johansson, P.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F.; **J. Phys. Chem. B 2001**, 105, 9016-9021.

[120] Faure-Roux, C.; These 1996; Institut National Polytechnique de Grenoble, França.

[121] Kumar, B.; Scanlon, L. G.; Spry, R. J.; **Journal Power Sources 2001**, 96, 337.

[122] Kumar, B.; Scanlon, L. G.; Marsh, R.; Manson, R.; Higgins, R.; Baldwin, R.; **Electrochimica Acta 2001**, 46, 1515.

[123] Dai, Y.; Wang, Y.; Greenbaum, S. G.; Bajue, S. A.; Golodnitsky, D.; Ardel, G.; Strauss, E.; Peled, E.; **Electrochimica Acta 1998**, 43, 10-11, 1557-1561.

[124] Chung, S. H.; Wang, Y.; Greenbaun, S. G.; Golodnitsky, D.; Peled, R.; **Eletrochemical and Solid-State Letters 1999**, 2 (11), 553-555.

[125] Golodnitsky, D.; Livshits, E.; Rosenber, Yu.; Peled, E.; Chung, S. H.; Wang, Y.; Bajue, S.; Greenbaum, S. G.; **Journal of Electroanalytical Chemistry 2000**, 495, 203.

[126] Kasemagi, H.; Klintenberg, .; Aabloo, A.; Thomas, J.O.; **Solid Statre Ionics 2002**, 147, 367.

[127] Tambelli, C. C.; **Dissertação de Mestrado** IFSC/USP (2000).

[128] Chung, S. H.; Jeffrey, K. R.; Stevens, J. R.; **J. Chem. Phys. 1991**, 94, 3, 1803-1811.

[129] Bloise, A. C.; Tambelli, C. C.; Franco, R. W. A.; Donoso, J. P.; Magon, C. J.;Souza, M. F.; Rosario, A. V.; Pereira, E. C.; **Electrochimica Acta 2001**, 46, 1571-1579.

[130] Fyfe, C. A.; **Solid State NMR For Chemists 1983**, C. F. C. Press, Guelph, Ontário, Canadá.

[131] Mello, N. C.; Bonagamba, T. J.; Panepucci, H.; Dahmouche, K.; Judeinstein, P.; Aegerter, M. A.; **Macromolecules 2000**, 33, 1280-1288.

[132] Franco, R. W. A.; Donoso, J. P.; Magon, C. J.; Rodella, C. B.; Florentino, A. O.; Saeki, M. J.; Pernaut, J. M.; Oliveira, A. L.; **Solid State Ionics 1998**, 113-115, 149-160.

[133] Fuckushima, E.; Roeder, S. B. W.; **Experimental Pulse NMR - A nuts and bolts 1981,** Ed. Addison-Wesley, Publishing Company, Inc.

[134] Slichter, C. P.; **Principles of Magnetic Resonance 1963**, Third Enlarged and Update Edition.

[135] Gerstein, B. C.; Dybowski, C. R.; **Transient Techniques in NMR of Solids** – An Introduction of Theory and Practice 1985, Academic Press, Inc.

[136] Gil, V. M. S.; Geraldes, C. F. G. C.; **Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações 1987**, Fundação Caloustre Gulbenkian.

[137] Seitz, F.; Turnbull, D.; **Solid State Physics – Advanced in Research and Applications 1957**, Vol. 5.

[138] Pake, G. E.; **J. Chem. Phys. 1948**, 16, 327.

[139] Gutowsky, H. S.; Pake, G. E.; **J. Chem. Phys. 1950**, 18, 162.