

Estudo de RMN dos mecanismos de transporte iônico de vidros e vitro-cerâmicas de $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ e de blendas poliméricas de peo: $\text{LiClO}_4/\text{POMA}$

Cássio de Campos Tambelli

USP/IFSC/SBI



8-2-001665

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

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

São Carlos – 2005

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASSE.....
CUTTER.....
TOMBO 12.1665.....

Tambelli, Cássio de Campos

“Estudo de RMN dos mecanismos de transporte iônico de vidros e vitrocerâmicas de $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ e de blendas poliméricas de $\text{peo: LiClO}_4/\text{POMA}$.”

Cássio de Campos Tambelli – São Carlos, 2005

Tese (Doutorado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

2005 - Páginas: 199

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez
RMN, Transporte iônico, Oxifluoretos, blandas mistas.

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CÁSSIO DE CAMPOS TABELLI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02/05/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani – IF/USP

Dr. Luiz Alberto Colnago – EMBRAPA

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez – IFSC/USP

Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda – IFSC/USP

“Dedico este trabalho à Karine, Leticia e Hellen.”

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez, por sua dedicação e otimismo constantes na orientação deste trabalho e pela grande amizade.

Ao prof. Dr. Cláudio José Magon pelas valiosas discussões, pelo frequente apoio e também por sua imensa amizade.

Ao Dr. José Sheneider por toda instrução e auxílio dispensado.

Ao prof. Dr. Ernesto C. Pereira pela colaboração com neste trabalho e pela grande amizade.

Ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, ao Prof. Dr. Younes Messadeqq e ao Dr. Luciano A. Bueno do Instituto de Química de Araraquara pelo apoio, amizade e colaboração científica.

Ao prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci pelas sugestões e amizade (*in memoriam*).

Ao prof. Dr. Tito José Bonagamba, pelo incentivo.

Ao prof. Dr. Alberto Tannús pela amizade e companheirismo.

Ao meu irmão Caio quem tanto me ajudou neste trabalho e por sua amizade.

Aos amigos do laboratório Antonio, J. Fernando, Leandro e os demais que aqui já trabalharam, pelas boas e interessantes discussões, pelo convívio e pelas agradáveis e divertidas conversas.

Ao Engenheiro Edson L. G. Vidoto pela grande ajuda com os equipamentos e pela amizade.

Aos técnicos João G. Silva, Odir Canvarollo e José Carlos Gazziro pelo grande apoio e amizade.

Aos técnicos da oficina mecânica por toda atenção e amizade dispensada.

Ao pessoal do setor de compras do IFSC pela seriedade e compromisso.

À secretária do grupo Isabel Ap. Rossato, pela ajuda e colaboração.

À amiga Débora L. Makino, que mesmo de longe sempre deu apoio e amizade.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Aos meus pais João R. C. Tambelli e Márcia R. C. Tambelli pelo eterno carinho e apoio.

À minha esposa Karine e às minhas filhas Letícia e Hellen, que tanto amo, pelo carinho diário.

Índice

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	x
Resumo	xi
Abstract	xiii
1 Introdução	1
1.1 Sistemas vítreos de oxifluoretos.....	3
1.2 Sistemas vítro-cerâmicos oxifluoretos.....	9
1.3 Sistemas poliméricos	12
1.4 Desenvolvimento da Tese	18
1.5 Referências bibliográficas.....	20
2 Ressonância Magnética Nuclear	22
2.1 O experimento de RMN.....	22
2.2 Interações do spin-nuclear.....	24
2.3 Interação dipolar magnética	26
2.4 Interação Quadrupolar	27
2.5 Relaxação Magnética Nuclear.....	32
2.5.1 Relaxação dipolar	32
2.5.2 Relaxação quadrupolar.....	34
2.5.3 Relaxação spin-rede no referencial rotante	34
2.6 Segundo momento	38
2.7 Motional Narrowing	39
2.8 Referências bibliográficas.....	41
3 Métodos experimentais	42
3.1 Equipamentos utilizados	42
3.1.1 Análise térmica por DSC.....	42
3.1.2 Impedância Complexa.....	44

3.1.3 Ressonância Magnética Nuclear	46
3.1.3.a Espectrômetro de RMN de baixa resolução (wide line).....	47
3.1.3.b Espectrômetro de RMN de alto campo (9,4 Teslas)	49
3.2 Medidas de Ressonância Magnética.....	50
3.2.1 Forma de linha de RMN	50
3.2.2 Medidas do tempo de relaxação spin-rede (T_1)	51
3.2.3 Medidas do tempo de relaxação spin-rede no referencial rotativo ($T_{1\rho}$)..	53
3.3 Referências bibliográficas.....	55
4 Vidros Fluorgermanatos de Cádmio e Chumbo	56
4.1 Introdução	56
4.1.1 Estudos de RMN em vidros condutores iônicos.....	57
4.2 Experimental	61
4.3 Resultados e discussões	62
4.3.1 DSC e difração de raio-X	62
4.3.2 Condutividade ac.....	65
4.3.3 RMN do ^{19}F	67
4.3.3.a Espectro estático do ^{19}F	67
4.3.3.b Dependência do espectro estático do ^{19}F com a temperatura	73
4.3.3.c Relaxação spin rede	76
4.4 Referências bibliográficas.....	96
5 Vitro-cerâmicas de Fluorgermanatos de Cádmio e Chumbo.....	99
5.1 Introdução	99
5.1.1 Estudos de RMN de vitro-cerâmicas de oxifluoretos.....	100
5.2 Experimental	101
5.3 Resultados e discussões	102
5.3.1 DSC e difração de raio-X	102
5.3.2 Condutividade ac.....	105
5.3.3 RMN do ^{19}F	106
5.3.3.a Espectro estático do ^{19}F	106
5.3.3.b Dependência do espectro estático do ^{19}F com a temperatura	110
5.3.3.c Relaxação spin rede	111

5.4 Referências bibliográficas.....	124
6 Blendas POMA/PEO:LiClO₄.....	125
6.1 Introdução	125
6.1.1 Estudos de Ressonância Magnética em blendas de condução mista.....	126
6.2 Preparação das amostras de POMA/PEO:LiClO ₄	127
6.3 Caracterização das amostras.....	136
6.3.1 Análise térmica por DSC.....	137
6.3.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica	138
6.4 Ressonância Magnética Nuclear	141
6.4.1 RMN do ¹ H.....	141
6.4.1.a Espectro estático do ¹ H.....	141
6.4.1.b Dependência do espectro estático do ¹ H com a temperatura	142
6.4.1.c Relaxação spin-rede.....	149
6.4.2 RMN do ⁷ Li	154
6.4.2.a Espectro estático do ⁷ Li	154
6.4.2.b Dependência do espectro estático do ⁷ Li com a temperatura	166
6.4.2.c Relaxação spin-rede.....	172
6.5 Referências bibliográficas.....	184
7 Conclusões	185
7.1 Vidros de PbGeO ₃ – PbF ₂ – CdF ₂	186
7.2 Vítro-cerâmicas de PbGeO ₃ – PbF ₂ – CdF ₂	189
7.3 Blendas de PEO:LiClO ₄ /POMA.....	191
7.4 Referências bibliográficas.....	193
Anexo – Instrumentação: Sonda de RMN para altas temperaturas	194

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Monômero orto metoxi anilina.....	15
FIGURA 2.1 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de \vec{B}_0	26
FIGURA 2.2 - Visão clássica de núcleos quadropulares: distribuição elipsoidal de carga.....	28
FIGURA 2.3 - Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadropulares de 1 ^a e 2 ^a ordem.	30
FIGURA 2.4 - Espectros esperados para um spin 3/2 de uma amostra policristalina: (a) em primeira ordem; (b) componente central para segunda ordem.....	31
FIGURA 2.5 - Evolução da magnetização $M_z(t)$ no referencial rotativo.....	36
FIGURA 2.6 - Logarímetro das taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$, em função de $\ln(\omega_0\tau_c) \approx 1/T$	37
FIGURA 3.1 - Secção transversal da célula DSC.....	43
FIGURA 3.2 - Diagrama de Nyquist mostrando o primeiro semi-círculo fechado de impedância utilizado no processo de ajuste para o cálculo do valor da condutividade	45
FIGURA 3.3 - <i>Probe</i> de baixas temperaturas – sistema de aquecimento	47
FIGURA 3.4 - <i>Probe</i> de baixas temperaturas – sistema de resfriamento.	48
FIGURA 3.5 - <i>Probe</i> de altas temperaturas	49
FIGURA 3.6 - Seqüência eco quadropolar.....	51
FIGURA 3.7 - Seqüência de inversão-recuperação.	52
FIGURA 3.8 - Seqüência de pulsos utilizada na medida de $T_{1\rho}$	54
FIGURA 4.1 - DSC dos vidros de fluorgermanatos nas concentrações: (a) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; (b) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$; (c) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$	63
FIGURA 4.2 Gráfico da condutividade iônica em função da temperatura para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$	66
FIGURA 4.3 - Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 173\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano.....	68

- FIGURA 4.4** - Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 173\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano69
- FIGURA 4.5** - Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 173\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano69
- FIGURA 4.6** - Espectros de RMN do ^{19}F do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ obtidos nas temperaturas indicadas na figura.....74
- FIGURA 4.7** - Gráfico da largura de linha de RMN do ^{19}F à meia altura em função da temperatura para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$. Círculos pretos mostram larguras resultantes de um ajuste Gaussiana da linha de RMN. Triângulos são provenientes de um ajuste Lorentziano.....75
- FIGURA 4.8** - Dependência da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F com a temperatura para os vidros: (a) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; (b) $60\text{PbGeO}_3 - 10\text{CdF}_2 - 30\text{PbF}_2$; (c) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$; (d) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$. As setas indicam da esquerda para a direita a temperatura ambiente, T_g e T_x respectivamente. As linhas tracejadas delimitam as regiões I,II,III e IV.79
- FIGURA 4.9** - Dependência da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F no referencial rotante com a temperatura para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$. As setas indicam da esquerda para a direita a temperatura ambiente, T_g e T_x respectivamente. As linhas tracejadas delimitam as regiões I,II,III e IV86
- FIGURA 4.10** - Correlação entre as taxas de relaxação spin-rede ($1/T_1$ a 20 kHz e $1/T_1$ a 36 MHz) e a condutividade elétrica dc, $\sigma_{DC}T$, para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{PbF}_2 - 20\text{CdF}_2$. Para comparação, os dados do $\beta\text{-PbF}_2$, relatados na literatura [Boyce (1979)] foram juntamente graficados. As linhas retas são apenas para facilitar a visão.90
- FIGURA 5.1** - Resultados de DSC das amostras (a) vítrea, (b) tratada em 633K e (c) 736K do $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$102
- FIGURA 5.2** - Difratoogramas das amostras tratadas termicamente: (a) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$ ($T = 647\text{K}$); (b) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$ ($T = 613\text{K}$); (c) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}$); (d) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 633\text{K}$). 104

FIGURA 5.3 - Gráfico da condutividade iônica ac em função do inverso da temperatura das amostras vítrea e tratada em 633K do $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$	105
FIGURA 5.4 - Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 113\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratado termicamente em $T = 736\text{K}/2\text{h}$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste de três linhas Gaussianas (azul, verde e lilás).....	107
FIGURA 5.5 - Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 113\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratado termicamente em $T = 633\text{K}/4\text{h}$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste de três linhas Gaussianas (azul e verde).....	109
FIGURA 5.6 - Espectros de RMN do ^{19}F da vitro-cerâmica $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratada em $T = 736\text{K}/2\text{h}$, obtidos nas temperaturas indicadas na figura.....	110
FIGURA 5.7 - Taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F versus a temperatura das vitro-cerâmicas $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}/2\text{h}$) e $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$. Linhas azul e vermelha indicam os resultados dos ajustes BPP para os processos 1 e 2 respectivamente.....	112
FIGURA 5.8 - Ajuste bi-exponencial da recuperação de $M_z(t)$ ao seu ponto de equilíbrio M_{z0} da amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}/2\text{h}$) em $T = 300\text{K}$	113
FIGURA 5.9 - Taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F versus a temperatura da vitro-cerâmica $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 633\text{K}/4\text{h}$). Linha preta indica o resultado do ajuste BPP.....	116
FIGURA 6.1 - Aparato utilizado para a destilação da o-anisidina.....	128
FIGURA 6.2 - Aparato utilizado para a síntese da POMA.....	130
FIGURA 6.3 - Monômero à esquerda e formula de polimerização da orto metoxi anilina à direita.....	131
FIGURA 6.4 - Câmara de vácuo para secagem das blendas.....	133
FIGURA 6.5 - Aparato utilizado para secagem das blendas.....	134
FIGURA 6.6 - Fotografias das blendas $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4/\text{POMA}$. Acima amostra em estado reduzido (condutor). Abaixo amostra em estado oxidado (não condutor).....	135

FIGURA 6.7 - Termogramas por DSC obtidos a taxa de 5°C/min dos compostos: Preto – PEO ₈ :LiClO ₄ ; Vermelho – PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA deprotonada; Verde – PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA protonada.....	137
FIGURA 6.8 - Espectro de RPE em temperatura ambiente da blenda PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA (não protonada).....	139
FIGURA 6.9 - Espectro de RPE em temperatura ambiente da blenda PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA (protonada)	140
FIGURA 6.10 - Espectro de RMN do ¹ H em T = -196°C da blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA. Os pontos e a linha preta denotam os dados experimentais, as curvas verde, lilás de azul são formas Gaussianas utilizadas para o ajuste, a curva vermelha é o resultado da deconvolução.....	142
FIGURA 6.11 - Espectro de RMN do ¹ H em T = -196°C da blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA ⁺ . Os pontos e a linha preta denotam os dados experimentais, as curvas verde, lilás de azul são formas Gaussianas utilizadas para o ajuste, a curva vermelha é o resultado da deconvolução.....	143
FIGURA 6.12 - Espectro de RMN do ¹ H em T = -196°C do eletrólito PEO ₈ LiClO ₄ . Os pontos e a linha preta denotam os dados experimentais, as curvas verde, lilás de azul são formas Gaussianas utilizadas para o ajuste, a curva vermelha é o resultado da deconvolução	144
FIGURA 6.13 - Espectros de RMN do ¹ H obtidos da blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA, nas temperaturas indicadas na figura.....	146
FIGURA 6.14 - Gráfico da largura da linha central à meia altura dos espectros de RMN, em função da temperatura para os sistemas poliméricos: ■ PEO ₈ :LiClO ₄ ; • PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA e PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA ⁺	148
FIGURA 6.15 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ¹ H em função da temperatura para a blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA	149
FIGURA 6.16 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ¹ H em função da temperatura para a blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA ⁺	152
FIGURA 6.17 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ¹ H em função da temperatura para o eletrólito PEO ₈ LiClO ₄	153
FIGURA 6.18 - Espectro de RMN do ⁷ Li da blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA (estado não condutor) em T = -100°C. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas	

Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste	156
FIGURA 6.19 - Espectro de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$ em $T = -100^\circ\text{C}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste	157
FIGURA 6.20 - Espectro de RMN do ^7Li do eletrólito $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ em $T = -100^\circ\text{C}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste	158
FIGURA 6.21 - Espectros de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ em $T = -100^\circ\text{C}$. Em cima espectro padrão. Em baixo espectro com desacoplamento $^7\text{L} - ^1\text{H}$	159
FIGURA 6.22 - Espectro de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ no estado não condutor em $T = -100^\circ\text{C}$ com desacoplamento $^7\text{Li} - ^1\text{H}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.....	160
FIGURA 6.23 - Espectros de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$ em $T = -100^\circ\text{C}$. Em cima espectro padrão. Em baixo espectro com desacoplamento $^7\text{L} - ^1\text{H}$	162
FIGURA 6.24 - Espectro de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$ em $T = -100^\circ\text{C}$ com desacoplamento $^7\text{Li} - ^1\text{H}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.....	163
FIGURA 6.25 - Espectros de RMN do ^7Li do eletrólito $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ em $T = -100^\circ\text{C}$. Em cima espectro padrão. Em baixo espectro com desacoplamento $^7\text{L} - ^1\text{H}$	164
FIGURA 6.26 - Espectro de RMN do ^7Li do eletrólito $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ em $T = -100^\circ\text{C}$ com desacoplamento $^7\text{Li} - ^1\text{H}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste	165
FIGURA 6.27 Espectros de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ no estado não condutor, medidos em temperaturas ilustradas na figura.....	167
FIGURA 6.28 - Espectros de RMN do ^7Li da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$, medidos em temperaturas ilustradas na figura.....	168

FIGURA 6.29 - Espectros de RMN do ^7Li do eletrólito puro $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$, medidos em temperaturas ilustradas na figura	169
FIGURA 6.30 Gráfico da largura de linha a meia altura da linha dipolar dos espectros de RMN do ^7Li em função da temperatura para as blendas: ■ $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$; • $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$; e para o eletrólito puro: $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$	170
FIGURA 6.31 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$	172
FIGURA 6.32 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$	173
FIGURA 6.33 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para o eletrólito puro $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$	175
FIGURA 6.34 - Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li em função da temperatura para: ■ $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$; • $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ e $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$	176
FIGURA 6.35 Gráfico do tempo de correlação τ_c em função do inverso da temperatura para: $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$; $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ e $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$	179
FIGURA 6.36 - Superposição dos gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li e do ^1H em função da temperatura para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$	180
FIGURA 6.37 Superposição dos gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li e do ^1H em função da temperatura para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ deprotonada.....	181
FIGURA 6.38 - Superposição dos gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li e do ^1H em função da temperatura para o eletrólito puro $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$	182

Lista de Tabelas

TABELA 4.1 - Resultados dos valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea (T_g), do início dos picos exotérmicos (T_x) e dos máximos dos picos exotérmicos (T_p). ρ é a densidade do material.	64
TABELA 4.2 - Valores estimados para o segundo momento M_2 de Van Vleck em $T = 173K$. ΔH é a largura da linha a meia altura resultante do ajuste Gaussiano. ..	71
TABELA 4.3 - Sumario dos parâmetros obtidos de: (a) EXAFS: N é o número de coordenação a uma distância média R ; (b) RMN do ^{19}F : E_a é a energia de ativação obtida de $1/T_1$ nas regiões II e III.	84
TABELA 5.1 - Temperaturas de tratamentos térmicos realizados nas amostras vítreas para obtenção das vitro-cerâmicas.	101
TABELA 5.2 - Resultados dos ajustes Gaussianos da figura 5.4.	108
TABELA 5.3 - Resumo dos parâmetros obtidos através da deconvolução das curvas de relaxação da figura 5.8 utilizando o modelo de BPP	115
TABELA 6.1 - Resultados obtidos dos termogramas por DSC. Os símbolos POMA e POMA ⁺ indicam POMA deprotonada e POMA protonada respectivamente	138
TABELA 6.2 - Resultados obtidos dos ajustes dos espectros de RMN do 1H dos sistemas estudados. ΔH indica a largura da linha a meia altura.	145
TABELA 6.3 - Resultados de parâmetros obtidos através da RMN do PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA	151
TABELA 6.4 - Resultados de parâmetros obtidos através da RMN do PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA ⁺	153
TABELA 6.5 - Resumo dos resultados das medidas da largura da linha dipolar e do segundo momento calculado para a blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA no estado não condutor em $T = -100^\circ C$	161
TABELA 6.6 - Resumo dos resultados das medidas da largura da linha dipolar e do segundo momento calculado para a blenda PEO ₈ LiClO ₄ /POMA ⁺ em $T = -100^\circ C$	163
TABELA 6.7 - Resumo dos resultados das medidas da largura da linha dipolar e do segundo momento calculado para a blenda POMA/PEO ₈ LiClO ₄ no estado condutor em $T = -100^\circ C$	165

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de vidros e vitro-cerâmicas oxifluoretos de composição $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ (Fluorgermanatos de cádmio e chumbo) e de blendas poliméricas formadas entre o eletrólito polimérico PEO: LiClO_4 (Poli-óxido de etileno com perclorato de lítio) e o polímero condutor POMA (Poli-orto metoxianilina). Foram utilizadas as técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e impedância complexa. Dentre várias aplicações, estes materiais são importantes devido ao grande potencial como eletrólitos sólidos. Este estudo tem como principal objetivo esclarecer os mecanismos de transporte iônico do flúor e do lítio. Os resultados mostraram que os mecanismos da condução iônica nos vítreos oxifluoretos são caracterizados diferentemente em cada região de temperatura estudada. Em baixas temperaturas ($T < 300\text{K}$), o processo de relaxação foi atribuído às excitações de baixas-freqüências dos modos desordenados. Acima de 300K , porém abaixo da temperatura de transição vítrea, os movimentos do flúor modulam as interações dipolares F-F. As vitro-cerâmicas, obtidas através de tratamentos térmicos dos vidros de oxifluoretos, são materiais compósitos onde nano ou micro-cristais estão dispersos na matriz vítrea. Os resultados de RMN mostraram no intervalo $100 - 800\text{K}$, pelo menos três processos de relaxação, que foram associados com (i) movimentos difusionais dos íons de flúor nos cristais de $\beta\text{-PbF}_2$, (ii) mobilidade iônica na matriz vítrea e (iii) íons de flúor de baixa mobilidade (provavelmente $\text{PbGeO}_{3-x}\text{F}_x$). Os resultados de RMN ^1H mostraram que os tempos de correlação associados aos movimentos das macromoléculas nas blendas poliméricas

são comparáveis aos encontrados na literatura para o PEO/PMMA. A fim de se garantir resultados reprodutíveis, um cuidadoso método de preparação deve ser seguido, assegurando a estabilidade química e a homogeneidade da blenda.

ABSTRACT

This work reports the study of oxifluorides glasses and glass-ceramics of composition $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ (Lead cadmium fluorgermanate) and blends formed by the polymer electrolyte PEO: LiClO_4 (poly ethylene oxide and lithium perchlorate) and the conducting polymer POMA (poly ortho methox aniline). Nuclear magnetic resonance (NMR), electron paramagnetic resonance (EPR), differential scanning calorimetry (DSC) and complex impedance techniques were used. Among several applications, these materials are important as solid electrolytes. The main objective of this work is to study the fluor or lithium ionic transport mechanisms. Results show that the ionic conduction mechanism in oxifluoride glass systems is characteristic of each temperature region. In low temperatures ($T < 300\text{K}$), the relaxation processes were attributed to low-frequency excitations of disorder modes intrinsic to the glassy state of mater. Above 300 K and below of the glass transition temperature the fluorine motions modulate the dipolar F-F interactions. The glass-ceramics, produced from their respective glasses, are composite materials where nano- or micro-crystals are dispersed on the glassy matrix. The NMR results, in the range 100-800 K, evidenced three separate relaxation process: (i) diffusional motions of fluorine ions in $\beta\text{-PbF}_2$ crystals; (ii) fluorine mobility in the glass matrix and (iii) fluorine ions of low mobility (probably $\text{PbGeO}_{3-x}\text{F}_x$). The ^1H NMR results shown that the correlation time values, associated to the polymeric chains motion in polymer blends, are comparable to those found for PEO/PMMA. In order to get reproducible results, a careful sample preparation process must be undertaken to ensure chemical stability and blend homogeneity.

1 – Introdução

No início dos anos 80, a busca por novos materiais sólidos com propriedades de condução iônica e/ou eletrônica foi intensificada pelo surgimento dos aparelhos “miniaturizados”, que por sua vez necessitavam de uma fonte de energia com dimensões bastante reduzidas, formatos planos e uma maior capacidade de armazenamento de carga. As baterias, os sensores de estado sólido, os dispositivos eletrocrômicos e os músculos artificiais são os maiores motivadores para as pesquisas de novos materiais sólidos com propriedades de condução iônica e/ou eletrônica. Dentre os mais diversos tipos de materiais desenvolvidos, alguns deles mostraram-se mais promissores até o momento e tiveram uma vantagem em seus desenvolvimentos científicos. Como exemplo é possível citar os eletrólitos poliméricos, que nos dias de hoje possuem sua própria linha de pesquisa com suas próprias revistas e encontros internacionais. Como consequência disto, uma infinidade de aditivos estão sendo utilizados nos eletrólitos com o objetivo de

promover, ainda mais, as propriedades de condução iônica, formando com isto, novos sistemas poliméricos tais como compósitos, blendas poliméricas, etc. Outros exemplos que merecem destaque são os vidros e vitro-cerâmicas condutores iônicos, que em geral possuem uma série de outras propriedades com grande potencial de aplicação tecnológica, tais como as propriedades ópticas (fibras ópticas, lasers e amplificadores ópticos entre outros). A descoberta destes materiais data da mesma época que os eletrólitos poliméricos, porém somente nos anos noventa é que o interesse por suas propriedades de condução iônica tornou-se mais expressivo. Hoje, a busca pela compreensão dos mecanismos de condução nestes materiais é bastante intensa. No entanto, os trabalhos relatados na literatura até o momento mostram que pouco se conhece a respeito do processo dinâmico iônico. O esclarecimento dos mecanismos envolvidos nos processos de condução iônica é de extrema importância para a escolha do eletrólito mais adequado para uma dada aplicação. O trabalho proposto para este doutoramento teve como principal objetivo estudar sistemas cujos processos de condução iônica ainda são muito pouco compreendidos, ou seja estudar os mecanismos de transporte iônicos em diferentes materiais. Foram realizadas pesquisas em sistemas vítreos, vitro-cerâmicos e em sistemas poliméricos, que embora se cruzarem em suas aplicações estes são materiais bastantes distintos e serão discutidos separadamente. Os dois primeiros estudos, que surgiram como fruto de uma sólida colaboração com os pesquisadores do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, são estudos de materiais vítreos e vitro-cerâmicos com base de fluorgemanatos de cádmio e chumbo. O terceiro estudo relata pesquisas em uma blenda polimérica formada entre o polímero condutor eletrônico Poli(orto-metoxi anilina) (POMA) e o complexo Poli(óxido de etileno) (PEO) com LiClO_4 (perclorato

de lítio). Este último surgiu da colaboração com Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

Para a realização dos estudos propostos, foram utilizadas técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Impedância Complexa (IC). Através da RMN foi possível estudar seletivamente a dinâmica dos íons envolvidos na condução iônica e também dos átomos de hidrogênio pertencentes às cadeias poliméricas, para o caso de dinâmicas moleculares dos polímeros. A RPE forneceu o respaldo necessário para classificar as blendas e identificar o mecanismo de transporte eletrônico. As medidas de Impedância complexa permitiram obter informações a respeito da condutividade iônica ac dos materiais estudados. O cruzamento das informações macroscópicas obtidas pela IC com as informações microscópicas obtidas através da RMN, permitiu caracterizar profundamente os mecanismos envolvidos no processo de condução e em alguns casos propor modelos para estes processos.

1.1 - Sistemas vítreos de oxifluoretos

Sistemas vítreos de oxifluoretos são vidros que possuem em sua composição nominal pelo menos um óxido e um fluoreto, sendo o primeiro a base da matriz vítrea e o segundo, geralmente disperso na primeira, é o responsável pela condução iônica presente nestes materiais. Esta introdução de íons de fluoretos em vidros óxidos faz com que o material resultante, denominado oxifluoreto, possua uma metodologia de preparação relativamente simples (semelhante aos óxidos) e

quando dopados com íons de Terras Raras, podem apresentar características de emissão, semelhantemente as observadas nos vidros de fluoretos comuns. Assim, estes vidros com propriedades de condução iônica vêm despertando grande interesse por parte da comunidade científica, devido ao seu potencial em aplicações tecnológicas como eletrólitos sólidos em dispositivos eletroquímicos (baterias de estado sólido, sensores, *smart windows*, etc.) e dispositivos ópticos (fibras e amplificadores) [Ingram (1989), Julien (1994), Adam (2000), Roling (2001) Mustarelli (2001), Silva (2002), Ribeiro (2004)]. Os eletrólitos sólidos, cristalinos, vítreos ou poliméricos, são considerados atualmente a base para novos tipos de fontes de energia que estejam livres dos problemas associados com a emissão de substâncias corrosivas, inflamáveis ou tóxicas ao meio ambiente. A necessidade de controle ambiental nas áreas urbanas densamente povoadas tem levado a uma busca por novos materiais com alta condutividade iônica, alta mobilidade iônica, boas propriedades mecânicas e que possam formar bons contatos e interfaces com eletrodos. Os vidros de oxifluoretos estão sendo considerados por alguns pesquisadores como um dos materiais bastante adequados para estas aplicações, devido a sua facilidade de preparação, estabilidade química, ausência de problemas ligados a interfaces (como nos grãos dos condutores iônicos cerâmicos), as suas propriedades de condução serem isotrópicas e a ausência de emissões gasosas. Muitos trabalhos estão sendo realizados com o objetivo de esclarecer quais aspectos da estrutura vítrea são relevantes no processo de condução. Um conhecimento adequado da estrutura destes sistemas desordenados é importante para poder compreender as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas e, conseqüentemente, poder desenvolver novos materiais.

Mecanismos de transporte iônico

As altas condutividades iônicas observadas nos sólidos cristalinos, considerados "condutores superiônicos", estão associadas à existência de condições estruturais específicas do cristal. Estes condutores iônicos rápidos estão classificados em três grupos: (i) os cerâmicos (Na- β -alumina); (ii) os superiônico de AgI; e (iii) os aniônicos (com fluoretos). No caso de Na- β -alumina, por exemplo, a migração dos íons Na^+ está restrita ao movimento bidimensional entre os planos de condução. Os cátions se movimentam através de trajetórias nas estruturas hexagonais com um parâmetro de conectividade dada pela teoria de percolação. No caso do condutor superiônico α -AgI, os íons de iodo formam uma rede com estrutura BCC enquanto a sub-rede de Ag é desordenada, constituindo uma sub-rede quase-líquida de íons Ag^+ , os quais são responsáveis pelas altas condutividades iônicas observadas ($\sigma \approx 1 \text{ S/cm}$ acima de 420 K). No caso dos condutores aniônicos, como os cristais de fluoretos (PbF_2 , por exemplo), as posições não ocupadas de corpo centrado servem como posições intersticiais, fornecendo a estrutura um grande número de sítios para serem ocupados. À medida que a temperatura aumenta, os ânions populam os sítios intersticiais octaédricos, deixando vacâncias nos sítios tetraédricos da sub-rede aniônica (desordem anti-Frenkel). Esta propriedade faz com que as fluoritas sejam bons condutores iônicos ($\sigma \approx 1 \text{ S/cm}$ a 800 K) [Boyce (1979), Ingram (1989), Kudo (1990)].

Nos materiais vítreos o transporte iônico também é um processo termicamente ativado, porém devido à desordem estrutural inerente à matriz amorfa, a sua interpretação é um problema complexo. O processo de transporte iônico ocorre

num sistema não periódico e pode ser influenciado por efeitos de correlação de movimentos entre íons móveis. A natureza da dinâmica em curtas escalas de distâncias – ou seja, os movimentos locais dos íons, como também a dinâmica de longa distâncias ou as propriedades das trajetórias – são pouco compreendidas. Vários modelos de transporte têm sido propostos na tentativa de explicar a alta condutividade iônica ($\sigma \geq 10^{-2}$ S/cm a temperatura ambiente) nos condutores iônicos vítreos (*fast ion conducting glasses*). Eles abrangem desde modelos termodinâmicos oriundos de modelos para eletrólitos líquidos, como é o caso do modelo do eletrólito fraco [Ravaine (1977), Ravaine (1978)] a modelos baseados em conceitos de estado sólido, tais como os modelos do salto (*jump diffusion model*) [Funke (1993)], do eletrólito forte [Anderson (1954)], e o da estrutura dinâmica microscópica [Maass (1992), Bunde (1991), Bunde (1994)]. Em geral, estes modelos assumem que o agente modificador (por exemplo, o AgI, o NaF, o CdF₂, o PbF₂ etc.) se encontra homoganeamente distribuído na matriz vítrea. Apesar de todos estes modelos fazer a mesma suposição estrutural, eles tem diferenças significativas. O modelo da estrutura dinâmica, assim como o modelo de sítio aleatório [Glass (1980)], assume que todos os cátions contribuem para a condutividade, enquanto que o modelo de eletrólito fraco assume que apenas uma fração dos cátions contribui para a condução.

Com relação aos movimentos locais dos íons, têm sido propostos modelos baseados em mecanismos de saltos “para frente – para trás” (*forward–backward hopping mechanism*) [Funke (1990)] ou processos de saltos envolvendo barreiras de potencial aleatórias [Röling (2000)]. A desordem da matriz vítrea pode levar a grandes flutuações nas barreiras de potencial que os portadores de carga tem

que vencer no processo de difusão, e estas flutuações podem causar fortes correlações para trás nos movimentos iônicos (*backward correlations*) [Roling (2001)]. Também tem sido sugerido que a combinação de desordem e de interações coulombianas de longo alcance entre os íons podem dar lugar a um forte efeito de correlação de movimentos entre íons móveis, o que seria responsável pela resposta dielétrica nestes materiais, que se afasta do comportamento tipo Debye [Maass (1991)].

Observando a dinâmica iônica em grande escala, o modelo proposto a mais de dez anos por M.D. Ingram [Ingram (1989)], baseado nas chamadas trajetórias preferenciais, continua sendo muito popular [Kahnt (1996)]. Estudos recentes de simulação por dinâmica molecular em vidros de sílica reforçam a idéia levantada por Greaves, de que micro-aglomerados de íons alcalinos definem as trajetórias para a difusão iônica, se a concentração de íons for maior que o limite de percolação dada pela composição [Greaves (1985), Oviedo (1998)]. Greaves sugeriu o modelo chamado *modified random network* para vidros silicatos a partir dos estudos de *XAFS* (*X-Ray Absorption Fine Structure*). Segundo este modelo, há um processo de micro-segregação no vidro e os cátions modificadores formam aglomerados (*clusters*) na matriz vítrea. Em concentrações suficientemente altas, os aglomerados percolam através do vidro produzindo as trajetórias para a condução [Ingram (1989)].

Outros modelos consideram que a condutividade iônica ocorre em uma matriz vítrea inhomogênea, entre os *micro-clusters* do agente modificador [Fontana (1987), Malugani (1987), Rrousselot (1995)]. Estes modelos têm sido utilizados para explicar a alta condutividade iônica observada nos vidros dopados

com AgI. Estes modelos assumem que o sal, introduzido na matriz amorfa, forma *clusters* ou micro-domínios de até 10 Å. A estrutura interna destes micro-domínios seria semelhante a do sal dopante, e entre eles as barreiras de energia para condução são baixas, porém as barreiras entre os *clusters* são relativamente altas [Fontana (1987), Rrousselot (1995)]. No caso dos vidros baseados em AgI, o modelo de domínios de [Malugani (1987)] estabelece a formação de micro-domínios de AgI na matriz e supõem que os íons Ag^+ localizados nesses *clusters* têm maior mobilidade que aqueles localizados em outras regiões do vidro. Enquanto a concentração de AgI aumenta, os íons percolam mais facilmente de *cluster* para *cluster* produzindo um aumento na condutividade iônica.

O modelo *cluster bypass* [Ingram (1989)] considera o processo de vitrificação como um congelamento de micro-domínios ordenados ou *clusters* formando uma matriz com seus espaços preenchidos. Não se sabe quais unidades estruturais estão presentes nesses *clusters*, mas o importante é que o transporte iônico se dá nos espaços intersticiais (ou seja, entre os clusters). A idéia central do modelo é que as trajetórias para a migração iônica estão dentro da chamada fase conectiva. Num outro tipo de modelo a condutividade iônica ocorre nas trajetórias conectadas de condução de barreiras de potencial relativamente baixas, [Carini (1984), Greaves (1985), Minami (1985), Ingram (1989)]. Esta idéia foi proposta inicialmente para explicar a condutividade de vidros óxidos metálicos, e foi mais tarde estendida para vários tipos de vidros dopados com sais. Supõe-se que as trajetórias são formadas pelos ânions do sal dopante e/ou pelas cargas negativas da matriz (por exemplo, grupos BO_4^- em vidros boratos).

Outra proposta é que o sal dopante simplesmente expande a matriz vítrea, dando como resultado uma estrutura mais aberta que favorece a condução iônica. Assim, a propriedade mais importante para as altas condutividades seriam as estruturas com um grande excesso de volume livre. O aumento de condutividade estaria relacionado a uma expansão da matriz vítrea induzida pelo sal dopante, sendo que a estrutura aberta é essencial para se promover à condutividade iônica feita através de novos caminhos criados entre clusters do modificador [Tuller (1985), Swenson (1996)].

A maioria dos modelos propostos para explicar a alta condutividade observada em condutores iônicos vítreos envolve suposições específicas ou indiretas sobre a estrutura e localização dos íons, de forma que é essencial obter informações sobre a estrutura de curto e médio alcance dos vidros a fim de avaliar os diferentes modelos e compreender as origens dos mecanismos de difusão. As técnicas de espectroscopia, tais como a de impedância complexa e a de RMN, forneceram informações sobre a mobilidade dos íons nas diferentes escalas de tempo e de frequência, assim como informações estruturais fundamentais sobre a organização da matriz vítrea.

1.2 - Sistemas vítro-cerâmicos oxifluoretos

Vitro-cerâmicas transparentes de oxifluoretos que contém nanocristais de PbF_2 , dopadas com íons de terras raras tem atraído grande interesse devido as suas propriedades ópticas, mecânicas e químicas as quais tornam estes materiais passíveis

de muitas de aplicações tecnológicas [Bueno (1999), Kukkonen (2001), Tanabe (2002), Mortier (2002), Mendez-Ramos (2003),]. Em adição a isto, as características associadas com o processo de transporte iônico nas vitro-cerâmicas são também de considerável interesse devido ao potencial de aplicabilidade como eletrólito sólido [Runge (1996), Desanglois (2000), Maier (2003)].

As vitro-cerâmicas que são obtidas através de tratamentos térmicos de vidros oxifluoretos, em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, são sistemas compósitos que podem conter várias fases cristalinas, dispersas ou não, em uma matriz vítrea (que não sofreu cristalização no processo devido a temperatura do tratamento térmico). Por isto, é esperado que estes sistemas heterogêneos possuam uma grande diversidade de espécies iônicas com diferentes mobilidades. De uma maneira geral, as pesquisas realizadas em oxifluoretos dopadas com íons de terras raras estão focadas no processo de cristalização e em espectroscopias de emissão [Guinhos (2001), Kukkonen (2001), Mortier (2002), Tanabe (2002), Goutland (2003), Mendez-Ramos (2003)]. No entanto, há alguns trabalhos bastante relevantes motivados pela condutividade iônica em vitro-cerâmicas de oxifluoretos. Goldammer et al investigaram a mobilidade iônica dos íons de flúor na vitro-cerâmica $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ e discutem o efeito da composição do vidro e do processo de cristalização na condutividade do material [Goldammer (1994)]. Runge e Khant observaram que a condutividade iônica em vitro-cerâmicas depende das condutividades parciais das diferentes fases e da micro-estrutura do material compósito. Désanglois e co-autores relatam um estudo das propriedades elétricas e estruturais da fase recristalizada do sistema oxifluoreto $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{PbF}_2$ e

mostraram que a condutividade das fases recristalizadas é cerca de uma ordem de grandeza menor que do sistema vítreo [Désanglois (2000)].

A dinâmica dos íons móveis em materiais com nano ou micro-cristais constitui um dos problemas mais interessantes no campo dos iônicos do estado sólido e por isso é assunto de intensos estudos cujos objetivos são de esclarecer as propriedades dos processos dinâmicos nestes materiais complexos [Schooman (2003), Maier (2003)].

Mecanismos de transporte iônico

Uma vez que as vitro-cerâmicas são materiais compósitos, ou seja, regiões cristalinas nanométricas estão dispersas em uma matriz vítrea, ou ainda sistemas totalmente cristalizados onde as muitas fases cristalinas presentes estão heterogeneamente distribuídas, o processo de transporte iônico é bastante complexo. Goldammer et al, relata que a condutividade iônica na vitro-cerâmica produzida a partir do $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ aumenta conforme ocorre a cristalização do PbF_2 , atingindo ao final um patamar. Segundo os autores, este comportamento sugere que a condutividade obedece a um limite de percolação [Goldammer (1994)]. A explicação para o processo, é que com o aumento do número de cristais de PbF_2 e também de seus tamanhos, são criados caminhos preferenciais para a dinâmica iônica conhecidos na literatura por *pathways*. O limite de percolação separa o ponto de efetivo de surgimento destes caminhos. Com isto, os autores utilizam o modelo de Bruggman para descrever os dados da condutividade, de forma que através da condutividade da mistura medida estima-se os valores das condutividades das regiões

altamente condutoras (ricas em cristais de β -PbF₂) e nas regiões pouco condutoras (vítreas). Em um outro trabalho, Runge e Kahnt demonstraram que baixas concentrações nominais de PbF₂ ($\leq 15\%$ em mol) na vitro-cerâmica tratada em alta temperatura (acima de T_g) provocam o crescimento de cristais isolados uns dos outros, não havendo, portanto, os caminhos ou *pathways* entre eles, reduzindo fortemente a condutividade iônica da vitro-cerâmica em relação ao vidro [Runge (1996)].

De uma forma geral observa-se que dois principais fatores estão fortemente influenciando a condutividade em sistemas vitro-cerâmicos de oxifluoretos. O primeiro deles é a quantidade de fluoreto disperso na matriz vítrea, estabelecendo um limite de percolação, ou seja, uma concentração mínima necessária para que os *pathways* se tornem efetivos entre os cristais de PbF₂, por exemplo. Em segundo está a temperatura do tratamento térmico, a qual estabelece a quantidade e as fases cristalizadas. Isto porque é necessário que a temperatura em que a fase superiônica se cristaliza seja alcançada para que seja possível verificar melhoras nos valores de condutividade. No entanto, em alguns sistemas, é observado que a cristalização de fases isolantes podem “quebrar” ou bloquear os caminhos existentes na matriz vítrea entre os cristais superiônicos, fazendo com que a condutividade tenha um decréscimo em relação ao sistema vítreo.

1.3 - Sistemas poliméricos

Logo após o surgimento dos eletrólitos sólidos, o mercado tecnológico deu início ao desenvolvimento a uma nova geração de aparelhos e dispositivos

miniaturizados, uma vez que naquele momento tornou-se possível criar eletrólitos com dimensões reduzidas e com qualquer forma que se desejasse. No entanto, esbarrava-se em alguns problemas como a utilização de metais pesados, degradação com o tempo e temperatura, e baixos valores de condutividade. Isto levou, de uma forma generalizada, a indústria tecnológica a buscar por melhorias para estes eletrólitos, uma vez que a concretização da fabricação de muitos dispositivos dependia de inovações, o que motivou a comunidade científica a buscar soluções para os problemas encontrados naquele momento. Com o passar do tempo uma grande quantidade de novos tipos de eletrólitos sólidos passaram a ser motivo de intensa pesquisa, como foi o caso dos eletrólitos poliméricos. Aplicações em baterias de estado sólido, sensores eletroquímicos e outros dispositivos eletrocromáticos são os principais motivadores das pesquisas em eletrólitos poliméricos como pode ser visto nos proceedings das conferências ISPE 2002 e 2004, publicados na revista *Electrochemica Acta*. Este grande potencial de aplicabilidade mostra a necessidade real de se aprimorar os eletrólitos poliméricos, e é isto o que vêm acontecendo fortemente nas duas últimas décadas. Novos sistemas começaram a surgir a partir da inserção de outros materiais nos eletrólitos poliméricos formando o que chamamos de compósitos e blendas poliméricas. Os compósitos são formados através da adição de partículas ou plastificantes ao eletrólito. As blendas poliméricas são formadas através da adição de um ou mais polímeros ao eletrólito. Um caso mais específico de blenda polimérica é quando é adicionado ao eletrólito um polímero condutor intrínseco como a polianilina ou polipirrol. A incorporação de um polímero condutor eletrônico em um eletrólito polimérico produz uma estrutura condutiva única e que exhibe melhora das propriedades mecânicas e um aumento da taxa de transferência de

carga se comparada com os polímeros condutores puros. Do ponto de vista tecnológico, estes materiais são muito interessantes devido à combinação entre a condução eletrônica e a iônica. Em 2000, a concessão do Premio Nobel de Química para os Profs Heeger MacDiarmid e Shirakawa, veio como ponto definitivo para alavancar as pesquisas em sistemas com base de polianilina (PANI), incluindo suas blendas poliméricas e os materiais compósitos [Pud (2003)]. As blendas poliméricas são consideradas uma alternativa rápida e econômica para se conseguir novos materiais com propriedades otimizadas. Entre outras aplicações, os condutores poliméricos mistos formados por blendas de eletrólitos poliméricos e polímeros condutores tem sido propostos para aplicações em células galvânicas [Riess (2000)], anodos ultrafinos [Zhang (2002)] e nanofibras [Kahol (2004)]. Os pesquisadores da Universidade A&M Texas avaliaram as propriedades eletroquímicas das blendas poliméricas formadas por poli(óxido de etileno), POE, e polianilina (Pani). Nestes sistemas mistos o condutor eletrônico fornece os caminhos de condução (*conductive pathways*) ligando as partículas usadas como aditivos (geralmente *carbon black*) com o coletor, enquanto o eletrólito polimérico, geralmente um condutor de lítio, fornece as elevadas áreas de contato entre as partículas e o eletrólito, permitindo uma rápida cinética de inserção / extração do lítio [Zhang (2002)]. Outros grupos têm concentrado seus esforços no estudo das propriedades miscibilidade e das ligações hidrogênio de blendas poliméricas com base de POE [He (2004)].

Nesta Tese de doutoramento, será descrito um estudo preliminar da mobilidade iônica da blenda polimérica formada entre o polímero condutor poli-*o*-metoxianilina (POMA) e o eletrólito polimérico formado pela complexação do

poli(óxido de etileno), $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}]_n$, com o sal perclorato de lítio PEO:LiClO₄. A figura 1.1 ilustra o monômero orto metoxi anilina:

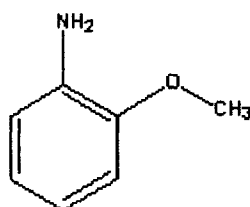


FIGURA 1.1 – Monômero orto metoxi anilina.

As técnicas utilizadas são a RMN, a RPE e a espectroscopia por impedância. O estudo deste material está motivado pelo pouco que se conhece na literatura a respeito dos mecanismos de transporte iônico/eletrônico neste tipo de condutores poliméricos mistos.

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear tem se mostrado especialmente adequada para se estudar as propriedades condutivas destes novos materiais ao investigar os mecanismos de transporte iônico e a mobilidade das macromoléculas poliméricas através das medidas espectrais e de relaxação spin nuclear do ¹H e do ⁷Li. A RPE, por outro lado, permite obter informações sobre as simetrias locais o grau de localização e mobilidade dos portadores de carga (elétrons e polarons, nestes materiais).

O estudo da blenda POMA/PEO:LiClO₄ neste projeto tem como objetivo investigar os mecanismos de condução iônica e eletrônica, assim como o efeito da adição de um polímero condutor em um eletrólito polimérico através da RMN do ¹H e do ⁷Li, da RPE convencional e pulsada e também das caracterizações por DRX, DSC e condutividade iônica/eletrônica.

Mecanismos de transporte

Os condutores iônicos poliméricos, também chamados de *eletrólitos poliméricos*, são complexos entre um sal alcalino e um poliéter, formando filmes sólidos e flexíveis. Nestes eletrólitos a própria macromolécula polimérica atua como um solvente para o sal, o qual fica parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando origem à condutividade iônica. Tanto os cátions (Li^+ , por exemplo) como os ânions (ClO_4^- por exemplo) apresentam mobilidade e contribuem para a condutividade observada [Armand (1978), Vincent (1987), Gray (1991), Armand (1994), Julien (1994), Bruce (1995),].

Para que ocorra o transporte iônico em um polímero sólido, deve haver um permanente processo de solvatação e desolvatação do íon [Donoso (1989)], 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 será a probabilidade de se criar sítios. É por este motivo que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre principalmente na região amorfa dos complexos, acima da temperatura de transição vítrea, T_g [Berthier (1983), Miner (1984), Bruce (1996)]. Assim, nos complexos entre um poliéter e um sal alcalino, a condutividade depende dos movimentos, chamados de *segmentários*, das cadeias poliméricas, resultando numa difusão iônica rápida (tipicamente, condutividades $\sigma \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ S/cm e coeficientes de difusão $D \approx 10^{-8}$ cm²/s a 320 K) [Ries (1995)]. É importante salientar que nos complexos poliméricos baseados no poli(óxido de etileno), (POE), podem coexistir tanto fases cristalinas como fases amorfas, dependendo da composição (razão [O]/[Li]), da temperatura, e do

método de preparação. Os complexos cristalinos apresentam uma condutividade inferior aos dos complexos amorfos, a $T > T_g$ [Shriver (1995)]. Isto mostra a importância dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas no transporte iônico destes materiais. Cabe ainda destacar a contribuição da técnica de RMN para discriminar a mobilidade das diferentes fases do material, bem como correlacionar a sua do material com as propriedades do transporte iônico [Berthier (1991), Armand (1994), Asano (1999)].

A adição de um polímero condutor ao eletrólito pode alterar grandemente as propriedades de condução, principalmente porque agora a condução passa a ser mista, ou seja, parte iônica e parte eletrônica. Muito pouco se conhece até o momento como o polímero condutor atua sobre o eletrólito polimérico. Yano et al fizeram um estudo onde a polianilina na forma não condutora é adicionada ao eletrólito PEO:LiClO₄. Os autores verificaram que a adição da NPANI (Polianilina no estado não condutor eletrônico) ao eletrólito provocou um aumento de quase uma ordem de grandeza na condutividade em relação ao eletrólito puro. Segundo os autores, este aumento da condutividade ocorre pelo fato de a NPANI atrair fracamente o Li⁺, ajudando este a trocar de sítio de coordenação nas cadeias do PEO. Isto porque, os átomos de nitrogênio da NPANI podem fazer ligações do tipo π com o cátion, mas que, no entanto são de menor intensidade que as ligações dativas coordenadas realizadas com os oxigênios das cadeias do poli-óxido de etileno [Yano (1998)]. Neste último caso exposto, a blenda formada possui apenas condução iônica e isto porque o polímero condutor está no estado oxidado, ou seja não conduz eletronicamente. Já no trabalho descrito nesta Tese, algo pouco mais complexo é estudado. Um sistema polimérico onde se misturam as conduções iônica e eletrônica

praticamente não foi abordado até o momento e por isso muito pouco se conhece a respeito das características do processo de condução. Isto tudo mostra a importância deste estudo, que busca trazer novas informações à ciência.

1.4 – Desenvolvimento da Tese

A presente Tese se desenvolve da seguinte maneira:

Capítulo 1 – Introdução: Neste capítulo, como se observou acima, na forma de uma introdução geral à tese de Doutorado, estão apresentados os materiais estudados juntamente com suas justificativas de aplicações e as técnicas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho.

Capítulo 2 – Ressonância Magnética Nuclear: Nesta parte está descrita resumidamente a teoria de RMN envolvida de uma forma geral no trabalho fornecendo ao leitor leigo ao assunto um pequeno subsídio para facilitar a compreensão dos resultados apresentados nas demais seções.

Capítulo 3 – Métodos Experimentais: Aqui são descritas sucintamente as técnicas utilizadas para a realização do trabalho, assim como suas fundamentações práticas.

Capítulo 4 – Vidros Fluorgermanatos de Cádmio e Chumbo: Nas linhas deste capítulo se desenvolve o estudo realizado nos sistemas vítreos oxifluoretos PbGeO_3 –

$\text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$. Partindo de uma breve introdução, segue-se a revisão bibliográfica de estudos de vidros oxifluoretos através da RMN e a descrição dos resultados juntamente com toda a discussão envolvida.

Capítulo 5 – Vitro-cerâmicas de Flourgermanatos de Cádmio e Chumbo: Nesta seção, os sistemas oxifluoretos vitro-cerâmicos $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ são os protagonistas. Também partindo de uma breve introdução, segue a revisão bibliográfica de estudos de RMN em vitro-cerâmicas de oxifluoretos e a descrição e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 6 – Blendas POMA/PEO:LiClO₄: O capítulo 6 é foco do estudo das blendas poliméricas POMA/PEO:LiClO₄. Iniciando-se com uma breve introdução e seguindo com a respectiva revisão bibliográfica dos estudos de RMN em blendas condutoras mistas, neste capítulo uma detalhada descrição dos métodos de preparação destes sistemas poliméricos é realizada. Seguindo, os resultados experimentais são descritos e discutidos.

Capítulo 7 – Conclusões: Neste capítulo estão descritas as conclusões finais do trabalho bem como as perspectivas futuras.

1.5 – Referências bibliográficas

1. Adam S., Swenson J., Phys. Ver B 63, 054201 (2000)
2. Anderson O.L. and Stuart D.A., J. Am. Ceram. Soc. 37, 573 (1954)
3. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, 2nd International Conference on Solid Electrolytes. Abstract 20-22. St Andrews, (1978)
4. Armand M, *Solid State Ionics* 69, 309 (1994)
5. Asano, K. Takegoshi, K. Hikichi, Polymer Journal 31(7) 602 (1999)
6. Berthier C., Gorecki W., Minier M. Armand M.B., *Solid State Ionics* 11, 91-95 (1983)
7. Berthier C., Gorecki W., Minier M., Armand M.B., Chabagno J.M., *Solid State Ionics* 11, 83 (1991)
8. Boyce J.B., Huberman B.A., Physics Reports 51 (4) 189 (1979)
9. Bruce, P.G., Phil. Trans. Royal Society of London, A 415 (1996)
10. Bruce, P.G. (editor), *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, (1995)
11. Bueno L.A., Melnikov P., Messaddeq Y., Ribeiro S.L.J.. J. Non-Crystalline Solids 247, 87 (1999).
12. Bunde A., Ingram M., Maass P., Nagai K., J. Non-Cryst. Solids, 131 1109 (1991)
13. Bunde A., Ingram M., Maass P., Nagai K., J. Non-Cryst. Solids, 172 1222 (1994)
14. Desanglois F., Follet-Houttemane C., Boivin J-C., J. Materials Chemistry 10, 1673 (2000).
15. Donoso J.P., *Estudos de RMN em condutores iônicos poliméricos*. Tese de Livre Docência. IFQSC/USP (1989).
16. Carini G., Cutroni M., Fontana A., Mariotto G. and Rocca F., Phys. Rev. B 29, 3567 (1984)
17. Fontana A., Rocca F. and Fontana M. P., Phys. Rev. Lett. 58, 503 (1987)
18. Funke K., Hoppe R., *Solid State Ionics* 40/41, 200 (1990)
19. Funke K., Prog. Solid State Chem. 22, 11 (1993)
20. Glass A. M. and Nassau K., J. Appl. Phys. 51, 3756 (1980)
21. Goldammer S., Runge A, Kahnt H., *Solid State Ionics* 70-71, 380 (1994).
22. Goutland F., Jander P., Brocklesby W.S., Dai G.J., *Optical Materials* 22 (4) 383 (2003).
23. Gray, F.M., *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publisher (1991)
24. Greaves G.N., J. Non-Crystalline Solids 71, 203 (1985)
25. Guinhos F.C., Nóbrega P.C., Santa-Cruz P.A., J. Alloys and Compounds 323 – 324, 358 (2001)
26. He Y., Zhu B., Inoue Y., Progress Polym Science 29, 1021 (2004)
27. Ingram M.D., Philosophical Magazine B 60, 729 (1989)
28. Julien C., G.A. Nazri, *Solid State Batteries: materials design and optimization*, Kluwer Academic Publ., New York, (1994)
29. Kahnt H., J. Non-Crystalline Solids 203, 225 (1996)
30. Kahol P.K., Pinto N.J., Synthetic Metals 140, 269 (2004)
31. Kudo T., Fueki K., *Solid State Ionics*, Kodansha (Tokyo) & VCH (New York, 1990)

32. Kukkonen L.L., Reaney I.M., Furnis D., Seddon A.B., *Phys. Chem. Glasses* 42 (3) 265 (2001).
33. Maass P., Bunde A. and Ingram M. D., *Phys. Rev. Lett.* 68, 3064 (1992)
34. Maass P., et al, *Physical Review Letters* 66, 52 (1991)
35. Maier J., *Solid State Ionics* 157, 327 (2003).
36. Malugani J. P., Tachez M., Mercier R., Dianoux A. J. et al, *Solid State Ionics* 23, 189 (1987)
37. Méndez-Ramos J., Lahoz F., Martin I.R., Soria A.B., Lozano-Gorrín A.D., Rodríguez V.D., *Molecular Physics* 101 (7) 1057 (2003).
38. Minami T., *J. Non-Cryst. Solids* 73, 273 (1985)
39. Minier M., Berthier C., Gorecki W., *J. Physique* 45, 739-744 (1984)
40. Mortier M., *Philosophical Magazine B* 82(6) 745 (2002).
41. Mustarelli P., Tomasi C., Magistris A., Linati L., *Physical Review B* 63, 144203 (2001)
42. Oviedo J., Sanz J.F., *Physical Review* 58 (14) 9047 (1998)
43. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., *Prog. Polym Science* 28, 1701 (2003).
44. Ravaine D. and Souquet J. L., *Phys. Chem. Glasses* 18, 27 (1977)
45. Ravaine D. and Souquet J. L., *Phys. Chem. Glasses* 19, 115 (1978)
46. Ribeiro SJL, Araujo CC, Bueno LA, Goncalves RR, Messaddeq Y, *Journal of Non-Crystalline Solids* 348, 180 (2004)
47. Ries M.E., Brereton M.G., Cruickshank J.M., Klein P.G., *Macromolecules* 28 3282 (1995)
48. Riess I., *Solid State Ionics* 136 – 137, 1119 (2000)
49. Roling B., *Physical Review B* 61, 5993 (2000)
50. Roling B., Martiny C., Bruckner S., *Phys Rev B* 63, 21 4203 (2001)
51. Rousselot C., Malugani J. P., Mercier R., Ingram M. D., *Solid State Ionics* 78, 211 (1995)
52. Runge A., Kahnt H., Busenges Ber., *Phys. Chem.* 100 (9) 1526 (1996).
53. Schooman J., Ebert L.B., Hsieh C-H., Huggins R., *J. Applied Physics* 46 (7) 2873 (1975).
54. Shriver D.F., Bruce P.G., *Polymer Electrolytes I: General Principles*; in *Solid State Electrochemistry*. Ed. P.G. Bruce. Cambridge University Press, 1995. p. 95 - 118
55. Silva M.A.P., Briois V., Poulain M., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4 (3) 799 (2002).
56. Swenson J., et al, *Phys Rev Letters* 77, 3569 (1996)
57. Tanabe S., Hatashi H., Hanada T.. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (4) 839 (2002).
58. Tuller H.L., Button D.P., *Transport structure relations in fast ion and mixed conductors*. Poulsen, Hessel-Andersen, Clausen, Skaarup, Soerensen Ed (Riso Nat. Lab, Roskilde, Denmark) p. 119, (1985)
59. Vincent C.A., *Progr. Solid State Chem.* 17, 145 (1987)
60. Yano J., Koga T., Yamasaki S., *Journal of Materials Science* 33, 2817 (1998)
61. Zhang X-W, Wang Ch., Appleby A.J., Little F.E., *Solid State Ionics* 150, 383 (2002)

2 – Ressonância Magnética Nuclear

2.1 – O experimento de RMN

Quando uma amostra que contém núcleos com spin diferentes de zero, é colocado num campo magnético uniforme, ocorre um desdobramento dos níveis de energia nucleares. As populações de spin nos níveis de energia seguem uma distribuição de Boltzmann no equilíbrio térmico, resultando numa magnetização macroscópica na direção de B_0 . A fim de retirar o sistema de spins do equilíbrio térmico, é aplicada no sistema uma energia eletromagnética na faixa de rádio frequência (RF), cujo valor da frequência é determinada pela separação dos níveis de energia destes spins. Imediatamente após o processo de excitação dos spins pela RF, estes começam a intercambiar energia entre eles e transferir energia a outros graus de liberdade (a “rede”), ou seja, os spins começam a relaxar. Assim, a mudança na distribuição da população de spin envolve a transferência de energia do sistema de

spins para o meio. O retorno para o equilíbrio térmico pode ser descrito pela constante de tempo T_1 , o tempo de relaxação spin rede. Microscopicamente, a relaxação é causada pelas flutuações de campos magnéticos provocados pela modulação da interação magnética dipolo – dipolo, ou de outras interações magnéticas. Para núcleos quadrupolares, spin $I > \frac{1}{2}$, as flutuações dos gradientes de campo elétrico constituem um eficiente mecanismo de relaxação.

Processos dinâmicos como os movimentos atômicos ou moleculares resultam em flutuações nas interações dipolares ou quadrupolares, dando lugar à relaxação spin-rede. A eficiência da relaxação é determinada pelo grau de semelhança entre o espectro de frequência do processo dinâmico (caracterizado por τ^{-1}) e a frequência de Larmor de RMN (ω_0). Em outras palavras, isto significa que haverá um bom casamento entre a energia fornecida pelo sistema de spins no retorno ao equilíbrio e os quantum de energia que a rede esta apta a acomodar. Este casamento é descrito pela densidade espectral $J(\omega\tau)$ que é a transformada de Fourier da função de correlação que descreve os movimentos. Assim, além de fornecer informações estruturais e sobre grupos químicos, a espectroscopia de RMN também permite fazer estudos dinâmicos em várias escalas temporais [Eckert (1992)].

Os processos de relaxação nuclear dependem da existência de movimentos (iônicos, atômicos, moleculares ou macromoleculares) que geram campos magnéticos (ou elétricos para núcleos quadrupolares) flutuantes no núcleo, constituindo assim um mecanismo de relaxação eficiente. Uma condição essencial para que ocorra relaxação é que os movimentos tenham uma escala temporal adequada, a qual para a RMN é definida pela frequência de Larmor.

Boa parte dos estudos de RMN da mobilidade iônica, atômica ou molecular, é realizada através de medidas dos tempos de relaxação, T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$ em função da temperatura. Estes tempos de relaxação são sensíveis a processos dinâmicos que ocorrem em diferentes frequências. Assim, T_1 mede a relaxação da componente da magnetização paralela ao campo magnético aplicado, que para relaxar requer – como indica a Eq. 2.6 – componentes de Fourier na frequência de Larmor ω_0 . Isto significa que T_1 é sensível a movimentos rápidos, da ordem de MHz. O tempo T_2 mede a relaxação da componente transversal da magnetização a qual é sensível aos movimentos caracterizados por frequências muito baixas (da ordem de alguns Hz). Finalmente, o tempo $T_{1\rho}$ é muito útil para obter informações de movimentos lentos uma vez que $T_{1\rho}^{-1} \propto J(\omega_1)$ onde $\omega_1 = \gamma H_1 \sim 10 - 50$ kHz [Cotts (1978)]. As formas funcionais das taxas de relaxação dependem da natureza dos processos de relaxação dominantes.

2.2 – Interações do spin-nuclear

Existem basicamente dois tipos de interações:

- I. As interações de natureza magnética, que envolvem o acoplamento dos momentos magnéticos nucleares.
- II. As interações de natureza elétrica, que envolvem acoplamentos com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

Algumas das interações magnéticas mais importantes são:

- a) acoplamentos dipolo – dipolo homo e hetero nucleares

- b) acoplamentos dipolar e escalar entre o spin nuclear e spin eletrônico
- c) interação entre o spin nuclear e os elétrons de condução

Dentre estas interações de spin-nuclear é possível destacar as seguintes:

- **Interação Zeeman** – É o acoplamento do momento magnético nuclear com o campo magnético estático externo. É a própria frequência de excitação e portanto é da ordem de MHz.
- **Interação dipolar magnética** – É o acoplamento dipolar magnético entre os momentos magnéticos dos spins nucleares. Pode provocar alargamentos da linha de RMN entre 1 e 100 kHz.
- **Interações de desvio químico** – É o acoplamento entre o spin nuclear e a nuvem eletrônica que o envolve (Efeito de blindagem). Pode provocar alargamentos da linha de RMN entre 1 e 10 kHz.
- **Interação quadrupolar** – Possui momento de quadrupolo elétrico o núcleo que possuir spin nuclear maior que $\frac{1}{2}$. São interações elétricas entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e os gradientes de campo elétrico a seu redor. Pode provocar alargamentos da linha de RMN de 1 kHz a 1 MHz).

As interações podem ser tratadas como perturbações da interação Zeeman. Para núcleos como ^1H e ^2F , cujo spin nuclear é $I = \frac{1}{2}$, as interações perturbadoras dominantes são as dipolares magnéticas. Para núcleos como o ^7Li , por exemplo, onde o spin nuclear é $I = \frac{3}{2}$, então as interações perturbadoras dominantes são as quadrupolares elétricas e as dipolares magnéticas. Assim nas próximas linhas serão descritas brevemente apenas as interações dipolares magnética e quadrupolares

elétricas, uma vez que estas são as interações perturbadoras dominantes nos estudos apresentados nesta Tese.

2.3 – Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é a interação direta entre os momentos de dipolos magnéticos nucleares presentes nos núcleos. A alteração do campo magnético local visto por cada núcleo na presença de um campo estático B_0 , é dada por $B_{local} = B_0 + B_{dip.}$. A figura 2.4 ilustra um exemplo desta interação, onde o par de núcleos ^1H e X estão separados por uma distância r_{XH} e inclinada de um ângulo θ com relação ao campo magnético externo.

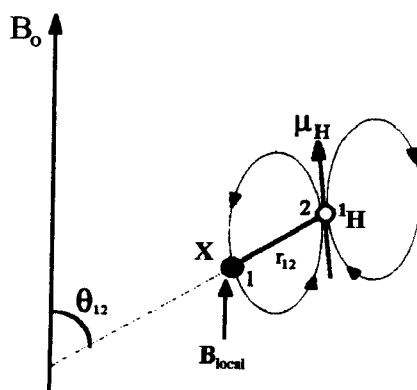


FIGURA 2.1 – Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de \vec{B}_0 .

O campo local sentido pelo núcleo X é dado por:

$$B_X = B_0 \pm \frac{\mu_H}{r_{XH}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde o sinal \pm depende da situação de spin. A frequência de ressonância associada ao núcleo X será dada em termos do campo local sentido:

$$\omega_{0X} = \gamma_X B_X = \gamma_X (B_0 \pm B_{dipolar}) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

o que resultará num desdobramento da linha de ressonância, cuja posição dependerá de μ , r e θ . Por fim, o Hamiltoniano da interação é dado por [Abragam (1961)]:

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{L}_1 \cdot \vec{r})(\vec{L}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Em uma amostra real de um sistema sólido e desordenado, serão encontradas distribuições dos valores de r e θ , o que irá produzir um espectro de forma alargado. Considerando uma dada temperatura suficientemente baixa em que as posições relativas dos spins nucleares não se alterem na escala de tempos da medida, ou seja, quando o sistema estiver sob o regime de *rede rígida*, espectro de ressonância é governado pela grandeza das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spin e a linha observada tem em geral uma forma Gaussiana, podendo, no entanto, assumir outras formas como a de um duplete ou de um tripleto.

2.4 – Interação Quadrupolar

Quando o spin nuclear é maior que $\frac{1}{2}$, o núcleo possui momento de quadrupolo elétrico, ou seja, comportam-se como uma distribuição não esférica de cargas elétricas (figura 2.2). A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico envolvente (se não isotrópico) em geral diminui o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear, e por isso dá origem a um mecanismo de

relaxação mais eficiente que a interação dipolar magnética. Esta diminuição implica uma maior incerteza nos valores da energia daqueles estados (Princípio da Incerteza), o que leva a ocorrência de bandas largas nos espectros de RMN.



FIGURA 2.2 – Visão clássica de núcleos quadropolares: distribuição elipsoidal de carga.

O momento quadropolar elétrico de um núcleo descreve-se em termos de eQ onde Q têm dimensões de m^2 (ou cm^2), sendo positivo ou negativo dependendo da forma da elipsóide (*oblate* ou *prolate*) da distribuição de carga nuclear (é uma propriedade nuclear). Q têm dimensões de área, sendo da ordem de grandeza de r_n^2 , com o raio nuclear $r_n \sim 10^{-13} - 10^{-12}$ cm. Por isso o valor de Q é expresso em unidades de $10^{-28} m^2$ ou $10^{-24} cm^2$ (ou *barn*).

Como exemplo de sua grandeza é possível citar: 2H ($I = 1$) $Q = 0.0028$; 6Li ($I = 1$) $Q = - 0.0008$; 7Li ($I = 3/2$) $Q = - 0.04$; ^{10}B ($I = 3$) $Q = 0.085$; ^{11}B ($I = 3/2$) $Q = 0.041$; ^{35}Cl ($I = 3/2$) $Q = - 0.1$; ^{127}I ($I = 5/2$) $Q = - 0.79$ [Bovey (1988)].

A interação quadropolar é caracterizada pelos parâmetros eqQ/h (chamada de constante de acoplamento quadropolar), sendo que eQ expressa quanto a distribuição de cargas nuclear se desvia da simetria esférica (na verdade eQ corresponde ao valor esperado, medido em unidades de carga protônica, de Q_{zz} no estado no qual a componente de I ao longo do eixo- z é máxima), $eq = eq_{zz}$ (onde eq_{zz}

$= V_{zz} = d^2V/dz^2$) é o gradiente de campo elétrico ao longo do eixo principal e $\eta = (eq_{xx}-eq_{yy})/eq_{zz}$ caracteriza o desvio dos gradientes de campo elétrico (EFG - *electric field gradient*) de uma simetria cilíndrica axial. V é o potencial elétrico na vizinhança do núcleo. Para pontos numa rede cúbica, $eq = 0$, mas os sítios intersticiais em redes cúbicas podem ter simetria o suficientemente baixa (por exemplo, sítios tetraédricos na rede bcc) de forma que $eq \neq 0$ [Cotts (1978), Eckert (1992)]. A interação quadrupolar descreve a interação da distribuição não esféricamente simétrica de carga nuclear (tensor de quadrupolo elétrico) com os gradientes de campo elétrico (EFG) gerados pela distribuição assimétrica de elétrons nas moléculas ou redes cristalinas. Esta interação afeta apenas núcleos com $I > 1/2$ em simetria não-cúbica. A anisotropia do EFG é descrita pelos elementos eq_{xx} , eq_{yy} e eq_{zz} . Quando a interação quadrupolar se torna dependente do tempo devido às flutuações nos gradientes de campo elétrico no sítio do núcleo aparece um eficiente mecanismo de relaxação.

A importância dos núcleos quadrupolares em RMN pode ser reconhecida se forem considerados os 120 núcleos listados nas tabelas de RMN. Desses, 31 núcleos têm spin $I = 1/2$; 9 têm spin inteiro e 80 têm spin semi-inteiro com $I > 1/2$. Assim, ao redor de 2/3 dos núcleos estáveis de interesse para RMN são núcleos quadrupolares com spin não inteiro.

Para as interações entre os núcleos quadrupolares o hamiltoniano, referente a estas interações, é dado por [Abragam (1961), Gobel (1979)]:

$$H_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

onde $I = \frac{1}{\hbar}L$, η é o parâmetro de simetria e eQ é o momento de quadrupolo.

O momento quadrupolar interage com gradientes de campo elétrico produzindo desdobramentos dos níveis de energia nucleares. A interação entre o momento de quadrupolo do núcleo (eQ) e o gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo pode afetar profundamente o espectro de RMN. Os desdobramentos de primeira e segunda ordem (segundo a teoria de perturbações) dos níveis de energia devido às interações quadrupolares elétricas, para um núcleo com $spin = 3/2$, podem ser vistos na figura 2.3 [Cohen (1957)]

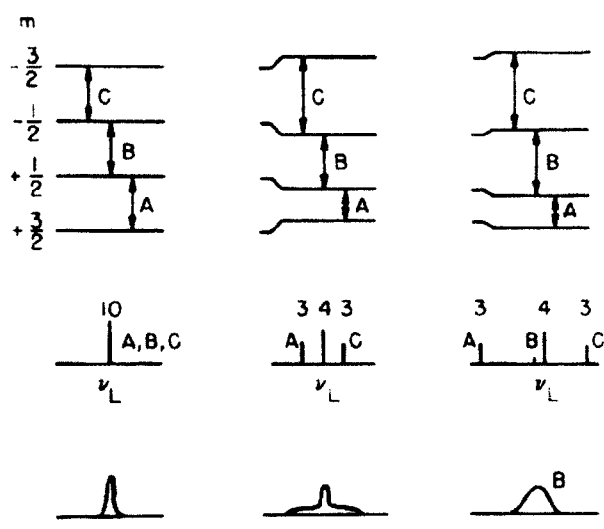


FIGURA 2.3 - Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadrupolares de 1ª e 2ª ordem.

A parte superior da figura mostra os desdobramentos de primeira e segunda ordem dos níveis de energia. Ao meio tem-se o espectro devido a um único núcleo, sendo os números indicam as intensidades relativas. A parte inferior ilustra a forma da linha em um cristal imperfeito (policristalino). As ilustrações à esquerda mostram as linhas sem as interações quadrupolares, ao centro tem-se o desdobramento de primeira ordem revelando os satélites e a direita o desdobramento

de segunda ordem transformando os satélites em uma componente central. ν_L é a frequência de Larmor.

As distribuições aleatórias das orientações em um sistema policristalino e desordenado produz no espectro de RMN, uma contínua distribuição de frequências. A figura 2.4 ilustra os espectros esperados para interações de primeira ordem (a) e a componente central para interações de segunda ordem (b), de um spin 3/2.

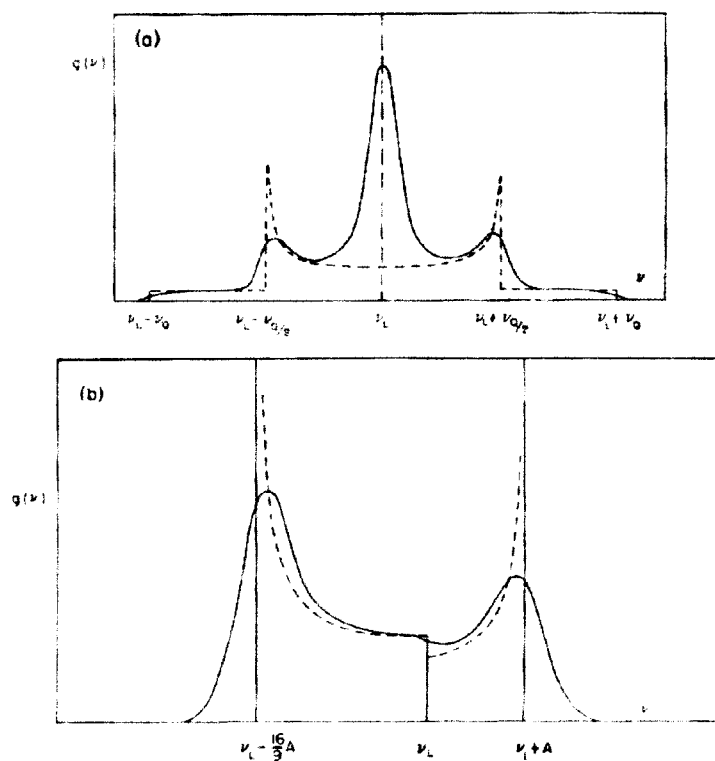


FIGURA 2.4 - Espectros esperados para um spin 3/2 de uma amostra policristalina: (a) em primeira ordem; (b) componente central para segunda ordem. ν_L indica a frequência de Larmor, $\nu_Q = e^2qQ/h$.

O termo de primeira ordem da perturbação quadrupolar desdobra o espectro em $2I$ componentes, mas, no entanto, a transição central $1/2 \leftrightarrow -1/2$ não é afetada (nem deslocada nem alargada) por este termo [Smith (1999)].

2.5 – Relaxação Magnética Nuclear

2.5.1 – Relaxação dipolar

O processo de relaxação pode ser interpretado em termos das flutuações das interações dipolares magnéticas, resultantes de movimentos iônicos ou moleculares. A aproximação utilizada no modelo de Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) assume movimentos aleatórios isotrópicos não correlacionados entre si, o que leva a uma função de correlação de forma exponencial, $G(t) = \exp(-t/\tau_c)$ e que por sua vez é parametrizada pelo tempo de correlação τ_c , o qual define a escala de tempos das flutuações do campo magnético local experimentadas pelo núcleo ressonante [Abragam (1961)]. Assim, a função densidade espectral $J(\omega, \tau_c)$, que por sua vez é dada pela transformada de Fourier da função de correlação, pode ser escrita como:

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Com isto, a taxa de relaxação spin-rede observável experimentalmente, pode ser expressa em termos da função densidade espectral evoluída na frequência de Larmor ω_0 e no seu primeiro harmônico $2\omega_0$ [Abragam

(1961)]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}C_I [J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I)] + C_S \left[\frac{1}{12}J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{2}J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{4}J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right] \quad (\text{Eq. 2.6})$$

onde o primeiro termo corresponde as interações homonucleares e o segundo às interações heteronucleares onde ω_I é a frequência de Larmor do núcleo observado e ω_S é a frequência de Larmor do núcleo vizinho com interação heteronuclear. C_I e C_S são as constantes de acoplamento dipolar homo e heteronuclear e são dadas por:

$$\begin{aligned} C_I &= 2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)/5r^6 \\ C_S &= 2\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)/5r^6 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

que por sua vez podem ser relacionadas aos segundo momento através da relação:

$$C = \frac{2}{3}\gamma^2 \Delta M_2 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

onde C é a constante de acoplamento total, ou seja $(C_I + C_S)$ e ΔM_2 é o segundo momento reduzido, ou seja $\Delta M_2 = M_{2(\text{Rede Rígida})} - M_{2(\text{Linha Residual})}$. Os cálculos de M_2 serão descritos logo adiante (seção 2.6).

Para um processo termicamente ativado, como por exemplo a difusão dos íons nos vidros, τ_c pode ser relacionado a um tempo de correlação individual do “salto” iônico, τ_0 , que usualmente pode ser expresso pela dependência com a temperatura de Arrhenius:

$$\tau_c = \tau_0 e^{E_a/k_B T} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, E_a é a barreira de energia para os saltos iônicos (ou a energia de ativação para o processo) e $1/\tau_0$ é a frequência de “tentativa” ou pré-fator e que por sua vez, é da ordem de um fônon óptico ($10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

2.5.2 – Relaxação Quadrupolar

O mecanismo de relaxação quadrupolar atua devido às flutuações dos gradientes de campo elétricos descritos na seção 2.3, e isto ocorre devido aos movimentos dos íons, núcleos ou moléculas. Da mesma forma que para as interações dipolares magnéticas, assume-se que estes movimentos são aleatórios e isotrópicos, de forma que função de correlação também é exponencial, $G(t) = \exp(-t/\tau_c)$ e é parametrizada pelo tempo de correlação τ_c , o qual define a escala de tempos das flutuações dos gradientes de campo elétricos experimentados pelo núcleo ressonante [Abragam (1961)]. Desta forma a taxa de relaxação pode ser expressa em função da densidade espectral $J(\omega_0)$ (Eq. 2.5) [Gerstein (1985)]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar}\right)^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Para o caso específico de um spin 3/2, a constante de acoplamento quadrupolar C_q é dada por:

$$C_q = \left(\frac{3}{10} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar}\right)^2 = \frac{8\pi^2}{5} \nu_q^2 \quad (\text{Eq. 2.11})$$

onde $\nu_q = e^2 q Q / h$.

2.5.3 – Relaxação spin-rede no referencial rotante.

A motivação da utilização da técnica de medidas do tempo de relaxação spin-rede no referencial rotante está na capacidade de poder caracterizar processos dinâmicos, cuja escala de frequência é da ordem de kHz, que por sua vez

são movimentos muito lentos para serem observados através da técnica de relaxação spin-rede no referencial fixo do laboratório, cuja frequência é da ordem de MHz.

Para se entender mais facilmente os mecanismos da relaxação spin-rede no referencial rotante, primeiramente será mostrado o funcionamento da técnica de medida. Inicialmente, aplica-se a amostra o campo magnético estático H_0 que alinha a magnetização M_{z0} ao longo deste campo (figura 2.5). Em seguida, aplica-se um pulso $\pi/2$ (da ordem de μs) ao longo do eixo- x' do referencial rotante, o qual coloca M_{z0} no plano $x'-y'$, mais precisamente na direção do eixo- y' (figura 2.5 (2 e 3)). No referencial fixo do laboratório, M_{z0} apareceria precessionando no plano $x-y$ na frequência de Larmor, porém no referencial rotante (frequência de rotação do referencial é igual à frequência de Larmor), esta aparece fixa no eixo- y' . Neste referencial, quando a r.f. é aplicada exatamente em ressonância, a magnetização resultante M_{z0} fica submetida ao campo H_1 . Se H_1 for aplicado no eixo- y' (paralelo a M_{z0} –figura 2.5 (4)), então este campo torna-se agora análogo ao campo magnético estático H_0 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 $M_{z0} = CH_0/T_L$, onde C é a constante de Curie e T_L a temperatura da rede de spins. Na situação de *spin-locked*, a magnetização M_{z0} 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 2.5 (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 frequência de Larmor do referencial rotante, ou seja, $\omega_1 = \gamma H_1$. Isto faz

com que a técnica de medida seja sensível a uma dinâmica lenta, tipicamente da ordem de kHz, enquanto que a mesma medida realizada no referencial fixo do laboratório é sensível a dinâmicas na escala de MHz.

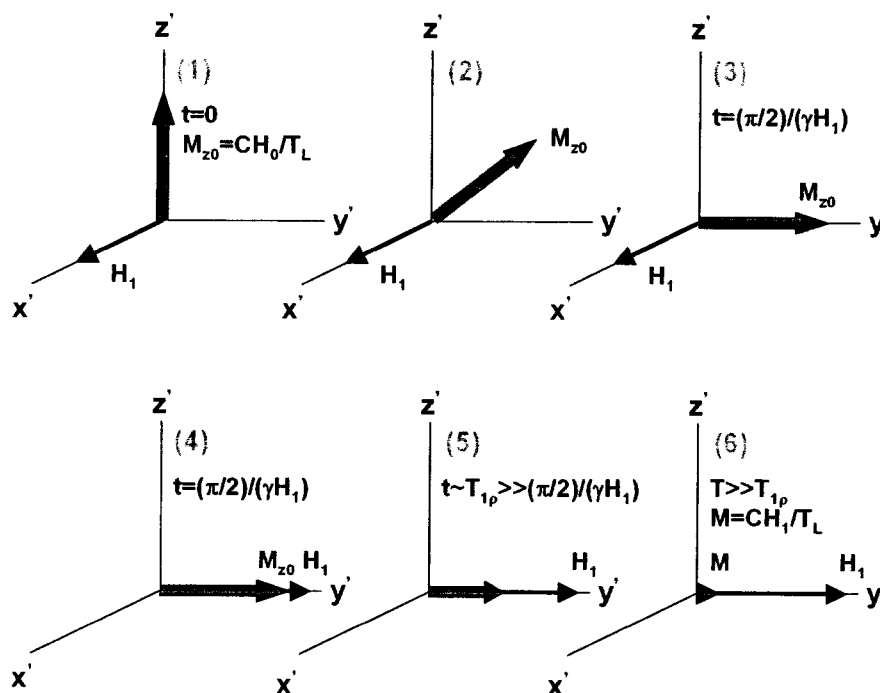


FIGURA 2.5 – Evolução da magnetização $M_z(t)$ no referencial rotativo [Fukushima (1981)].

Do ponto de vista espectroscópico, tem-se que ambas as técnicas (T_1 e $T_{1\rho}$) medem a relaxação spin-rede. O que difere entre elas é a “janela” de frequência. Assim, o máximo esperado para $1/T_{1\rho}$ aparece e deslocado para mais baixas temperaturas se comparado a localização do máximo esperado para $1/T_1$ (figura 2.6). Segundo o modelo de BPP temos que o comportamento de $1/T_{1\rho}$ pode ser descrito por [Gil] :

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = C \left[\frac{3\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Sendo que em altas temperaturas onde $\omega_0 \tau_c \ll 1$, as taxas de relaxação são iguais:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_2} = 5C\tau_c \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Na região de baixas temperaturas onde $\omega_0 \tau_c \gg 1$, assim como $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ têm uma dependência com a frequência de Larmor.

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \approx \frac{1}{\omega_1^2 \tau_c} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Quando $2\omega_1 \tau_c \approx 1$, a taxa de relaxação $1/T_{1\rho}$ possui um valor máximo. Este comportamento pode ser observado na figura 2.6

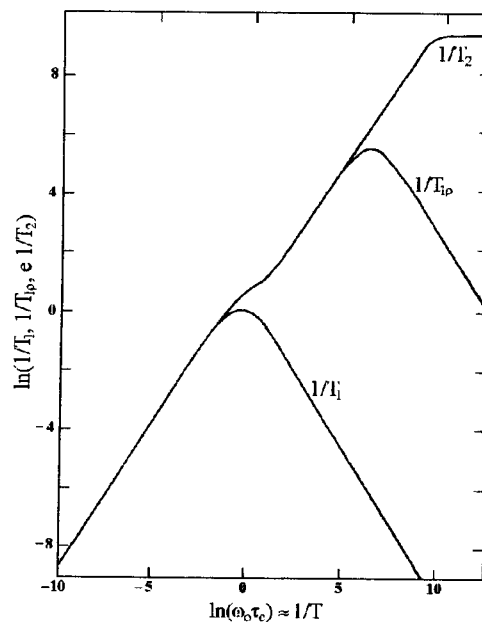


FIGURA 2.6 – Logaritmo das taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$, em função de $\ln(\omega_0 \tau_c) \approx 1/T$.

2.6 - Segundo momento

O segundo momento pode ser interpretado como uma medida direta da grandeza das interações dipolares magnéticas de um dado sistema. A importância desta grandeza se justifica na possibilidade de se estimar parâmetros estruturais do sistema em pesquisa. Através da relação de Van Vleck para o segundo momento, é possível calcular a distância média entre os núcleos vizinhos em um dado sistema (por exemplo: H – H no PEO ou F – F no LiBF₄). As equações de Van Vleck mostram como isto pode ser feito:

$$M_2^{XX} = \frac{3}{4} \gamma_x^4 \hbar^2 I_x (I_x + 1) \frac{4}{5} \frac{n}{r_{XX}^6} \quad (\text{Homonuclear}) \quad (\text{Eq. 2.15})$$

$$M_2^{XY} = \frac{1}{3} \gamma_x^2 \gamma_y^2 \hbar^2 S_y (S_y + 1) \frac{4}{5} \frac{n}{r_{XY}^6} \quad (\text{Heteronuclear}) \quad (\text{Eq. 2.16})$$

$$M_2 = M_2^{XX} + M_2^{XY} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Onde γ_x é o fator giromagnético do núcleo x , I_x e S_y são o spin nuclear dos núcleos x e y , n é o número de vizinhos separados por uma distância r . Em sistemas amorfos, por exemplo, nos quais não é possível obter as distâncias interatômicas através da difração de raios X, é possível através destas relações e de medidas da largura de linha no regime de rede rígida, calcular a distância referida. Isto porque, quando se desce a temperaturas suficientemente baixas, os íons e moléculas estão praticamente em repouso, e por isso as interações dipolares magnéticas podem ser observadas através de medidas da largura do espectro estático de RMN. Em geral nestas temperaturas a recuperação da magnetização $M_z(t)$ é descrita por uma função Gaussiana. Logo, o espectro de RMN, que nada mais é que a transformada de Fourier do FID, leva a forma de uma Gaussiana também. Assim o

segundo momento pode ser obtido diretamente do valor da medida da largura da linha de RMN em baixas temperaturas (rede rígida) através da relação:

$$M_2 = \frac{1}{2 \ln(2)} \left(\frac{\Delta H}{2} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2.18})$$

onde ΔH é a largura da linha a meia altura em unidade de Gauss.

2.7 - Motional Narrowing

Com o aumento da temperatura do sistema, os movimentos rotacionais e translacionais dos núcleos tornam-se efetivos, o que provoca flutuações nos campos magnéticos locais e/ou dos gradientes de campo elétrico. Uma vez que a largura espectral é proporcional ao valor médio das interações dipolares magnéticas entre os núcleos e/ou quadrupolares elétricas, pode-se afirmar que se este valor médio for tomado em um tempo longo se comparado à duração das flutuações será numericamente muito menor que seu valor instantâneo, portanto uma linha que antes era alargada tornar-se estreita ou residual. Como as interações dipolares e quadrupolares são de curto alcance, seus efeitos de relaxação são sensíveis à natureza microscópica dos movimentos [Mustarelli (1999)]. Este fenômeno é conhecido, na literatura de RMN, como *Motional Narrowing*, ou estreitamento causado pelo movimento e se inicia quando a frequência das flutuações ($1/\tau_c$) do campo dipolar magnético local ou dos gradientes de campos elétricos é comparável à largura da linha de ressonância na rede rígida (Δ_{RL}), ou seja [Chung (1991)]:

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \Delta_{RL} \quad (2.19)$$

Nos sistemas termicamente ativados, τ_c é o tempo de correlação dos movimentos e depende da temperatura.

Na prática este fenômeno pode evidenciar características bastante expressivas da mobilidade do sistema. Como exemplo é possível citar a mobilidade dos íons Li^+ nos eletrólitos sólidos de lítio. Nestes materiais a temperatura do início da mobilidade iônica pode ser claramente observada através do *Motional Narrowing*.

Por fim, a evolução da forma de linha de ressonância durante o processo de estreitamento, pode ser obtida semi-qualitativamente e independentemente de qualquer modelo de movimento ou difusão, logo é possível dizer que o processo de estreitamento da linha de ressonância é um fenômeno observável [Abragam (1961)]

2.8 – Referências bibliográficas.

1. Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1961).
2. Bovey FA, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd edition, Academic Press (1988).
3. Chung S.H., Jeffrey K.R. and Stevens J.R., *J. Chem. Phys.*, 94 nº 3, 1803, (1991).
4. Cohen M.H. and Reif F., *Solid State Physics*, Vol 5 - Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids, Academic Press, NY, (1957).
5. Cotts R.M., In *Topics in Applied Physics*, Vol. 28, Ed. G. Alefeld, J. Volkl (1978).
6. Eckert H., *Progress NMR Spectroscopy* 24, 159 (1992)
7. Gerstein B.C., Dybowski C.R., *Transient techniques in NMR of Solids*, Academic Press, London (1985).
8. Gil V.M.S., Geraldés C.F.C., “*Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, métodos e aplicações*” Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa - Portugal.
9. Göbel E., Müller-Warmuth W., Olyschläger H. and Dutz H., *Journal of Magnetic Resonance*, 36, 371-387, (1979).
10. Mustarelli P., Capiglia C., Quartarone E., Tomasi C., Ferloni P., Linati L., *Physical Review B*, 60, 7228, (1999).
11. Smith M.E., van Eck E.R.H., *Progress NMR Spectroscopy* 34, 159 (1999).

3 – Métodos experimentais

3.1 – Equipamentos utilizados

Do ponto de vista experimental, é importante destacar que independentemente da técnica utilizada, as medidas sempre foram realizadas em pedaços virgens das amostras.

3.1.1 – Análise térmica por DSC

O equipamento utilizado para análise térmica por DSC dos materiais estudados é o DSC 2010 da TA Instruments, que já possui módulo controlador e célula DSC. A célula DSC (figura 3.1) utiliza discos de constantan (termoelétricos) como elemento primário de transferência de calor, sendo estes envolvidos por blocos

de prata. São estes discos que suportam a amostra selecionada e a referência para a realização do experimento.

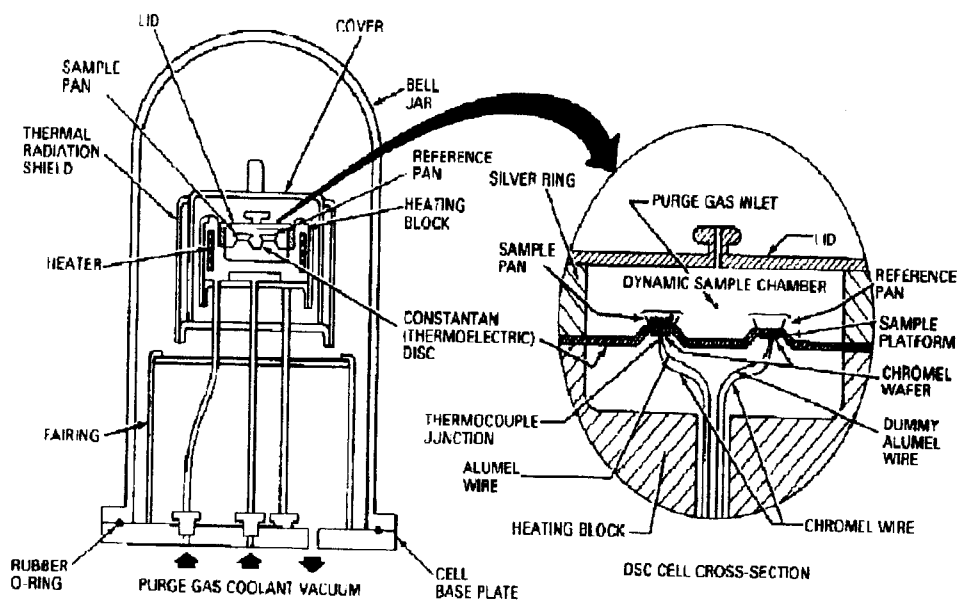


FIGURA 3.1 - Seção transversal da célula DSC.

Os resultados da análise térmica são obtidos da interpretação das curvas térmicas do fluxo de calor em função da temperatura.

Para o caso dos sistemas vítreos e vitro-cerâmicos as medidas foram realizadas em colaboração, no Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Os sistemas poliméricos foram medidos em colaboração com o Departamento de Química da UFSCar.

3.1.2 – Impedância Complexa

Os resultados de condutividade ac foram obtidos através de medidas de impedância complexa. Esta técnica consiste da aplicação de uma diferença de potencial alternada de amplitude conhecida entre dois eletrodos que comportam o porta-amostra. Varrendo-se o intervalo de frequência desejado da ddp mencionada, mede-se as impedâncias Z' e Z'' do sistema entre os eletrodos.

Considerando a impedância complexa $Z = Z' + iZ''$, composta pela parte real Z' e imaginária Z'' , e a tensão elétrica complexa $V(\omega) = Z^*(\omega) \cdot I(\omega)$, pode-se obter facilmente que:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\omega t + \alpha}} = Z_0 e^{-i\alpha} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

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

O circuito equivalente utilizado para descrever os resultados experimentais pode ser constituído basicamente de um circuito paralelo $R_A C_A$ e uma resistência R_{ct} em série com o anterior. R_A e C_A são as resistências e capacitâncias elétricas da amostra e R_{ct} é a resistência de contato presente na região de interface entre a amostra e eletrodo. Com isto pode-se encontrar a seguinte expressão para a impedância do circuito [Reitz (1982)]:

$$Z_{\text{circuito}}(\omega) = \left[R_{ct} + \frac{R_A}{1 + (\omega R_A C_A)^2} \right] - i \left[\frac{\omega R_A^2 C_A}{1 + (\omega R_A C_A)^2} \right] = Z' + iZ'' \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Desta forma, representando-se no plano complexo os valores medidos Z' e Z'' , obtêm-se o diagrama de Nyquist (figura 3.2).

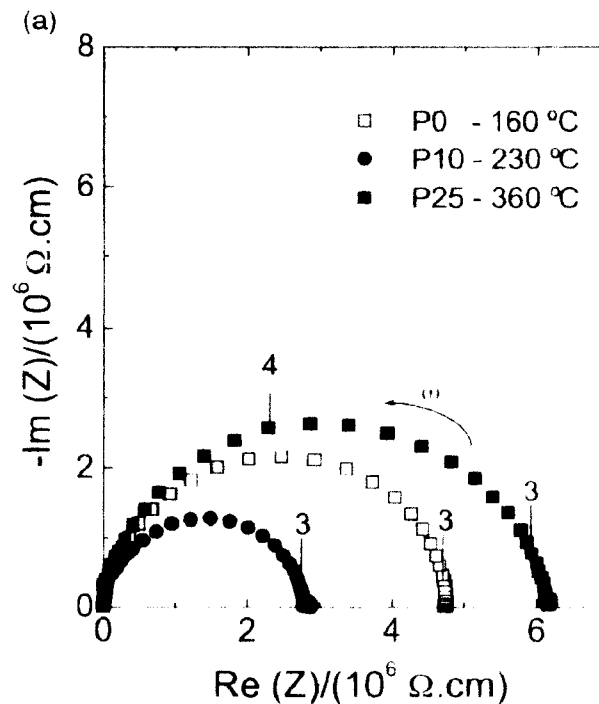


FIGURA 3.2 – Diagrama de Nyquist mostrando o primeiro semi-círculo fechado de impedância utilizado no processo de ajuste para o cálculo do valor da condutividade. $-\text{Im}(Z) = Z'$ e $\text{Re}(Z) = Z''$ [Lanfredi (2002)].

Através de um software de ajustes apropriado, pode-se então obter os parâmetros do circuito RC mencionado anteriormente (R_{ct} , R_A e C_A) que melhor se ajustam aos dados experimentais. Tendo isto em mãos, a condutividade ac pode ser facilmente calculada através dos parâmetros geométricos da amostra, ou seja:

$$R_A = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde σ é a condutividade ac , L é o comprimento ou espessura da amostra e A é a área da secção transversal da amostra ou ainda a área de contato.

As medidas realizadas nos vidros e vitro-cerâmicas foram feitas em colaboração com o Instituto de Química da Unesp de Araraquara, sob coordenação de Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro.

As amostras após serem recortadas e polidas receberam a deposição de uma fina camada de prata, com formato circular cuja área era de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$. Em seguida a este procedimento, as amostras foram expostas a uma temperatura de aproximadamente 200°C por um período de uma hora, com o objetivo de se eliminar qualquer vestígio de matéria orgânica presente nos eletrodos depositados. Para a realização das medidas, as amostras foram colocadas entre eletrodos de Platina, que por sua vez foram inseridos em um forno tubular horizontal. Antes da realização de cada medida nas temperaturas determinadas, foi esperado cerca de 30 minutos para a estabilização total da mesma. O equipamento utilizado para as medidas de impedância nestes materiais foi um Solartron conectado a um micro computador.

3.1.3 – Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de RMN foram realizadas em dois espectrômetros diferentes, porém ambos pulsados. O primeiro deles, utilizado para medidas dos núcleos ^1H e ^{19}F , é um equipamento de campo magnético variável sintonizado em 36 MHz. O segundo, utilizado para medidas do núcleo de ^7Li , é um equipamento comercial da Varian com campo nominal de 9,4 Teslas. Ambos espectrômetros estão descritos abaixo.

3.1.3.a – Espectrômetro de RMN de baixa resolução (wide line).

O equipamento de construção caseira, é constituído basicamente de um gerador sintonizável de Radio Freqüência (RF), modelo PTS 160, podendo gerar sinais de 0,1MHz à 160 MHz de freqüência, e com 0,1 Volt à 1,0 Volt de amplitude, um magneto resistivo da Varian, operado á corrente contínua, modelo V-7200, podendo gerar um campo estático de até 18 KGauss, suprido por uma fonte Walker Scientific Inc., um modulador Tecmag que é responsável pelo chaveamento ou sequência de pulsos da RF, um amplificador Dressler LPPA, um amplificador Tecmag, um digitalizador Nicolet, modelo 430 e um microcomputador.

Sonda de baixas temperaturas

Este equipamento é utilizado para medidas cuja temperatura varia entre -196°C e 120°C. As figuras 3.3 e 3.4 ilustram o *Probe*.

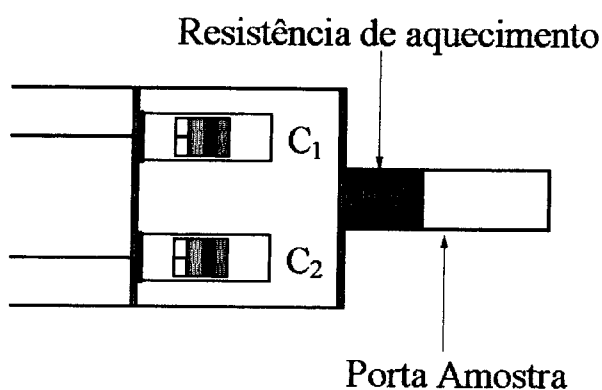


FIGURA 3.3 – *Probe* de baixas temperaturas – sistema de aquecimento.

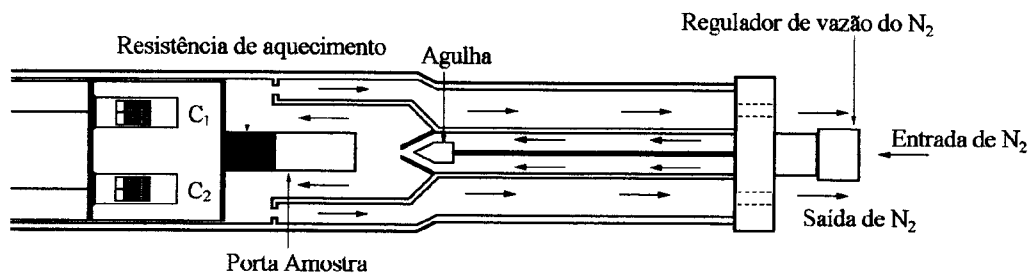


FIGURA 3.4 – *Probe* de baixas temperaturas – sistema de resfriamento.

O aquecimento é feito através de um filamento resistivo e o resfriamento é feito através da pulverização de nitrogênio líquido no cilindro porta amostra.

Sonda de altas temperaturas

O *Probe* de altas temperaturas, desenvolvido e confeccionado por mim como projeto de instrumentação, é utilizado para medidas de RMN cuja temperatura pode variar entre a ambiente e cerca de 800°C. A figura 3.5 ilustra o equipamento. Os detalhes da construção do mesmo poderão ser encontrados no ANEXO: Instrumentação.

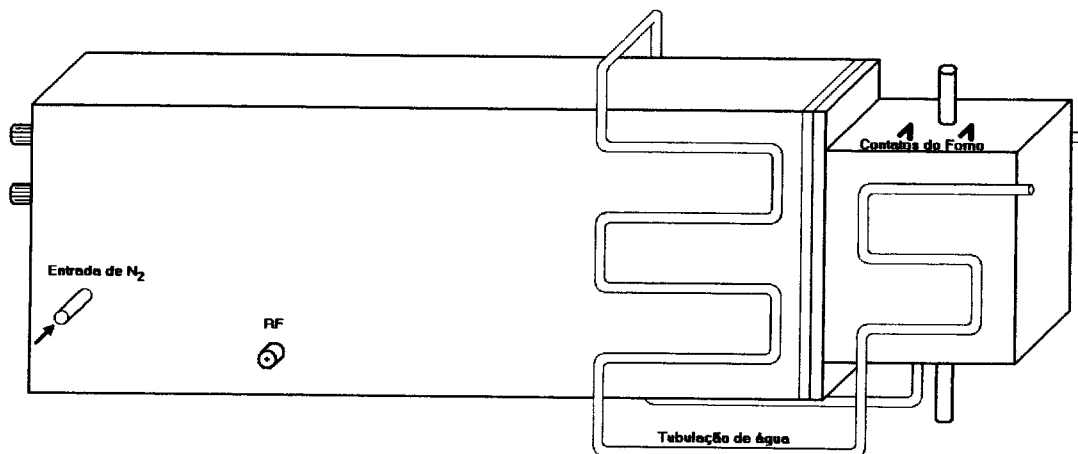


FIGURA 3.5 – *Probe* de altas temperaturas.

3.1.3.b – Espectrômetro de RMN de alto campo (9,4 Teslas).

Este equipamento é constituído por um magneto super condutor Varian de campo magnético nominal de 9,4 Teslas. O gerador de RF e o sistema de transmissão, modulação e recepção também Varian modelo *unity Inova*, estão conectados a uma *SparcStation 5* da Sun, cujo software controlador é o VNMR.

O probe utilizado é o 7 mm Wideline da Doty Scientific, modelo DSI-V186, cujo sistema de variação de temperatura permite o intervalo de -150°C a aproximadamente 120°C , cujo controlador é também da Doty modelo DSI TC3101.

3.2 – Medidas de Ressonância Magnética

3.2.1 – Forma de linha de RMN

Para a realização das medidas de forma de linha de RMN do a seqüência utilizada é a de FID simples, que consiste de se dar um pulso de $\pi/2$, fazendo com que a magnetização passe a precessionar no plano x-y. Imediatamente após o término do pulso, o sistema inicia a relaxação neste mesmo plano, devido a defasagem dos spins. Após a aquisição é experimentado um tempo de aproximadamente $3T_1$, antes de se iniciar nova seqüência. Este tempo chamado de “tempo de espera” ou “tempo de repetição” tem a função de fazer com que spins que por algum motivo ainda não conseguiram retornar ao seu estado original, experimentem relaxação total.

Para o caso do núcleo ${}^7\text{Li}$ em baixas temperaturas, a seqüência utilizada (eco quadrupolar) que tem como fundamento a refocalização da magnetização no plano $x'-y'$, após o sistema experimentar a relaxação transversal, por um tempo τ , subsequente a um pulso de $\pi/2$. Esta refocalização é provocada através de um segundo pulso de $\pi/2$. As fases dos pulsos no plano x-y estão sempre defasadas de 90° , ou seja, $P1 = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ e $P2 = 90^\circ, 180^\circ, 90^\circ, 180^\circ$. A figura 3.6 ilustra a seqüência.

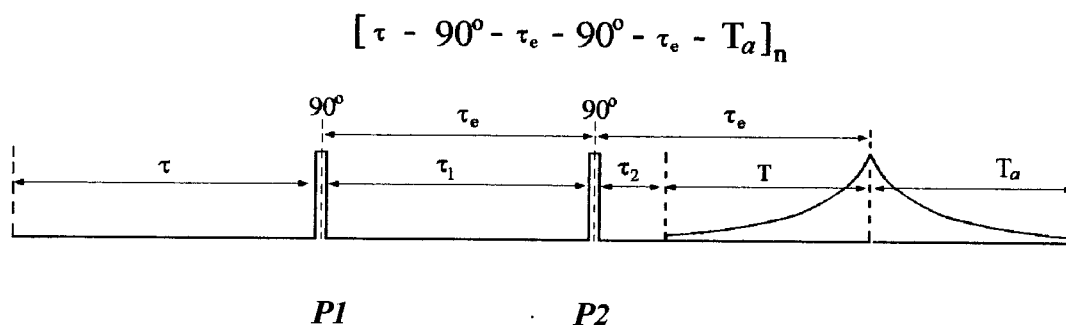


FIGURA 3.6 - Seqüência eco quadrupolar.

Após a refocalização (tempo T) o sistema novamente experimenta a relaxação, da qual a aquisição é feita. O sinal referente ao tempo T deve ser desprezado da aquisição, assim ele é calculado através de:

$$T = \tau_1 + \frac{pw}{2} - \tau_2 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde pw é a largura do pulso de $\pi/2$ ou 90° .

Este tipo de seqüência é usado quando o decaimento FID é muito rápido, impossibilitando sua aquisição através da seqüência de FID simples.

3.2.2 – Medidas do tempo de relaxação spin-rede (T_1)

Para a realização das medidas de T_1 , foram utilizadas dois tipos de seqüências, como mencionado anteriormente. Para o ^1H e o ^{19}F (em toda faixa de temperatura) e para o ^7Li (acima de -10°C aproximadamente) foi utilizada a seqüência de inversão-recuperação. Para o lítio abaixo desta temperatura foi utilizada a seqüência de eco quadrupolar com trem de pulsos.

A seqüência de inversão-recuperação é descrita por um pulso de π seguido por um tempo τ , que por sua vez precede um outro pulso de $\pi/2$, após o qual

é realizada a medida. Finda a seqüência um tempo D de 5 a 7 vezes o valor de T_1 deve ser experimentado para que toda magnetização retorne ao ponto de equilíbrio. O tempo τ é variado para cada execução da seqüência, podendo partir de alguns microssegundos chegando há alguns segundos. A figura 3.7 ilustra a seqüência [Gil (1987)].

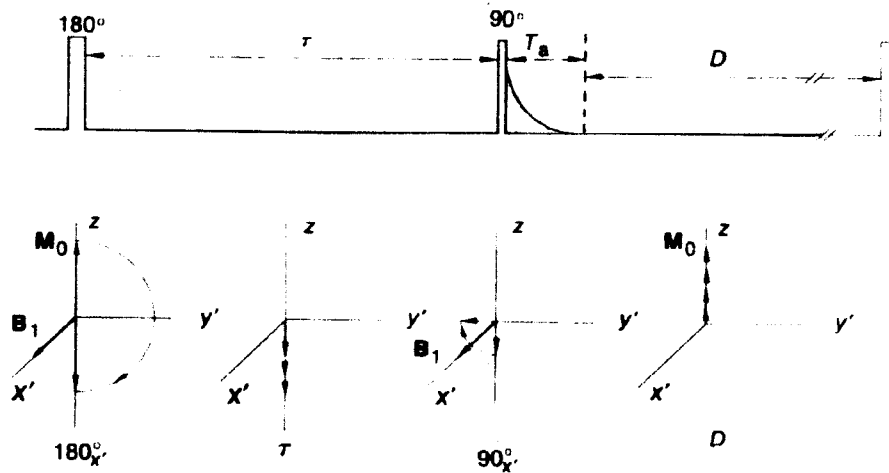


FIGURA 3.7 – Seqüência de inversão-recuperação.

Como o nome claramente indica, neste método procede-se à inversão da magnetização, através de um pulso de π . O grau da recuperação de M_z , de $-M_0$ a $+M_0$, depende do tempo de relaxação T_1 e de τ , como indica a equação 3.5.

$$M_z(t) - M_0 = -2M_0 e^{\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

A seqüência de eco quadrupolar com trem de pulsos, difere muito pouco da descrita anteriormente para medidas de forma de linha. Nesta seqüência é necessário que uma situação estacionária da magnetização seja criada. Isto é feito através da repetição da execução da seqüência por algumas vezes, sem que haja aquisição de dados. O número de repetições é determinado através da análise dos espectros. Para que se possa medir T_1 , é implementada na seqüência de eco-

quadrupolar uma tabela adicional, posicionada no início da seqüência ilustrada na figura 3.6.

Nesta seqüência não é necessário o tempo de espera, uma vez que o estado estacionário criado para cada tempo τ na magnetização elimina a necessidade de se esperar que ela retorne ao equilíbrio. Assim para obtenção do tempo de relaxação T_1 é feita novamente através da Eq. 3.6

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)} \right] \quad (\text{Eq.3.6})$$

A utilização da seqüência de eco quadrupolar com trem de pulsos torna-se vantajosa quando o decaimento FID de um simples pulse de $\pi/2$ é muito rápido, sendo sua aquisição impossibilitada por limitações do equipamento, e os tempos de relaxação spin-rede são muito longos (T_1 acima de 5 segundos aproximadamente).

3.2.3 – Medidas do tempo de relaxação spin-rede no referencial rotativo ($T_{1\rho}$)

O esquema de pulsos utilizados na medida de $T_{1\rho}$ é bastante simples e se encontra esquematizada na figura 3.8 logo abaixo.

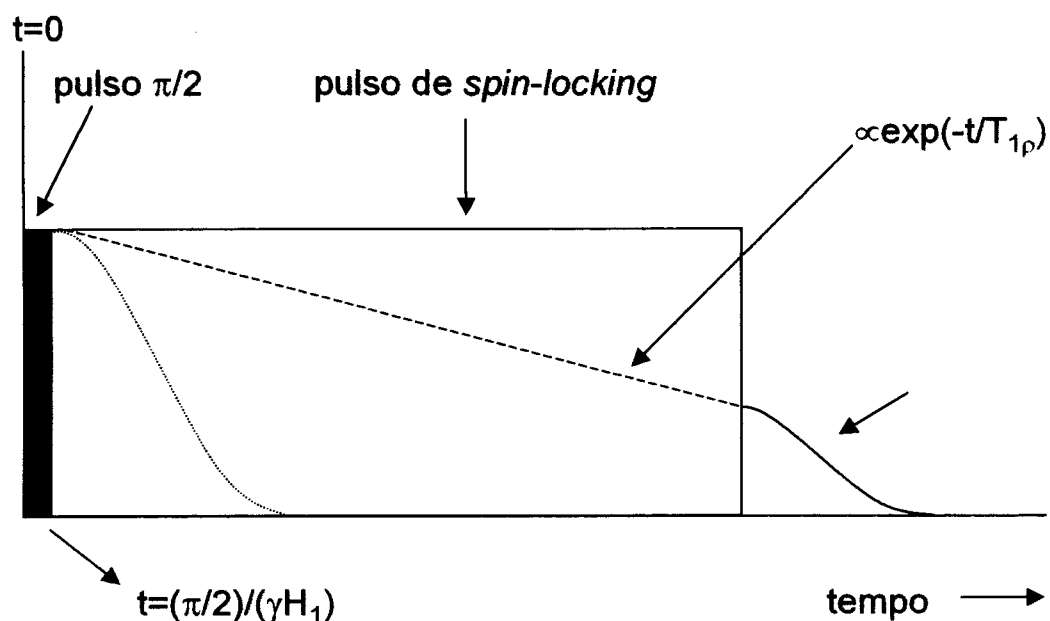


FIGURA 3.8 – Seqüência de pulsos utilizada na medida de $T_{1\rho}$.

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_0). O primeiro deles é aplicado no eixo- x' com duração suficiente para rodar M_{z0} para o eixo- y' (tipicamente da ordem de μs).

O segundo pulso é aplicado no eixo- y' para “travar” M_{z0} 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 16). 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 [Fukushima (1981)].

Os dois pulsos utilizados neste tipo de medida diferem basicamente em tamanho e potência. Um pulso é curto ($\approx\mu\text{s}$) com potência alta ($\approx 800\text{W}$) e o outro é longo ($\approx\text{ms}$) com potência baixa.

3.3– Referências bibliográficas

1. Reitz J.R., Milford F.J., Christy R.W., *Fundamentos da teoria eletromagnética*, Addison-Wesley, Rio de Janeiro (1982).
2. Fukushima E. and Roeder S. B. W., *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, (1981).
3. Gil V.M.S., Geraldês C.F.C., “*Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, métodos e aplicações* ” Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa – Portugal (1987).
4. Lanfredi S., Saia P.S., Lebullenger R., Hernandez A.C., *Solid State Ionics*, 146, 329 (2002)

4 – Vidros Fluorgermanatos de Cádmio e Chumbo

4.1 – Introdução

Este capítulo é dedicado ao estudo do vidro oxifluoreto $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$. Ao início é descrita uma breve revisão dos trabalhos publicados na literatura, cujos objetos de estudo são sistemas vítreos e a técnica principal utilizada é a RMN. Na seqüência, estão descritas as concentrações estudadas e os resultados e discussões deste trabalho.

4.1.1 - Estudos de RMN em vidros condutores iônicos

Os estudos de RMN desenvolvidos a partir da segunda metade da década de 80, se concentraram na identificação dos íons responsáveis pela condutividade, no estudo de suas propriedades dinâmicas e na determinação do número de íons móveis. Estes estudos, que em geral se limitavam à região de temperaturas abaixo da transição vítrea do material, foram revisados por J. Lucas [Lucas (1987)]. A partir da década do 90 os estudos se direcionaram a elucidação dos processos de relaxação de spin nuclear e da correlação entre a técnicas de RMN e as medidas de condutividade elétrica. Nos últimos anos, porém, os esforços têm sido dirigidos ao estudo da natureza da transição vítrea, a compreensão da ordem de curto alcance e ao fenômeno de cristalização (ou de *devitrificação*) destes sistemas [Maxwell (1995), Bureau (1997), Mutolo (1999), Bureau (1999a), Bureau (1999b), Le Floch (1998), Mustarelli (1997), Mustarelli (1998a), Mustarelli (1998b)].

Os grupos que mais destacados nesta área são os das universidades de Bordeaux (França), Monash (Austrália), Dortmund (Alemanha), Maine (França) e Pavia (Itália). Dentre as pesquisas de RMN em vidros de fluoretos desenvolvidas no início da década de 80, podemos mencionar o estudo de D. Ravaine e colaboradores que estudaram a relaxação spin-spin do ^{19}F e do ^7Li num vidro de composição: $50\text{ZrF}_4 - 22\text{BaF}_2 - 20\text{LiF} - 8\text{ThF}_4$ ($T_g = 523\text{ K}$) [Ravaine (1982)]; e o de P.J. Bray e colaboradores no vidro $62\text{ZrF}_4 - 33\text{BaF}_2 - 5\text{LaF}_3$, onde os autores reconheceram um processo termicamente ativado para o movimento dos íons F^- [Bray (1986), Senegas (1986a)]. Os pesquisadores do Grupo da Universidade de Bordeaux vêm se destacando nos últimos quinze anos nos estudos sobre

as propriedades elétricas e de RMN em vidros de fluoretos [Senegas (1985), Senegas (1986a), Senegas (1986b), Senegas (1988), Bobe (1993), Senegas (1994), Bobe (1995), Bobe (1997)]. No início, estes pesquisadores estudavam a forma de linha de ressonância dos núcleos ^{19}F e ^7Li em função da temperatura em vidros de fluoretos, como por exemplo, $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{ThF}_4 - \text{LiF}$ e $\text{AlF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3$. Estes pesquisadores verificaram que ambos os íons Li^+ e F^- podem apresentar mobilidade e sugeriram que a linha de NMR do ^{19}F refletia a existência de sub-redes diferentes de flúor. Utilizando técnicas de deconvolução espectral, estes pesquisadores identificaram os íons F^- "non-bridging" e íons F^- "bridging", e confirmaram o modelo estrutural para os vidros $\text{BaF}_2:2\text{ZrF}_4$, com base numa estrutura $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ [Senegas (1994)]. Estes estudos tiveram continuidade em 1995 e 1997 em vidros de fluorozirconato contendo NaF e LiF [Bobe (1995), Bobe (1997)]. O Grupo de Bordeaux tem se destacado também pelos seus trabalhos de RMN do ^{19}F em soluções sólidas do tipo $\text{Pb}_{1-x}\text{B}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{B} = \text{Cr}, \text{Al}$) e $\text{A}_{1-y}\text{Cd}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{A} = \text{Ce}, \text{Nd}$) [Omari (1997), Omari (1998), Omari (1999)]. Estes pesquisadores publicaram também um estudo de espectroscopia RMN de alta resolução em vidros PZI ($\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2\text{-InF}_3$) e PBI ($\text{PbF}_2\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$) onde encontraram evidências de diferentes sítios de simetrias locais para os núcleos de flúor [Bureau (1999a)].

O Grupo da Universidade de Monash, Austrália, estudou vidros de composição $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{MF} - \text{M}'\text{F}$, onde $\text{M}, \text{M}' = (\text{Li}, \text{Na}, \text{Cs})$ por NMR do ^{19}F e encontrou evidências da presença de múltiplos sítios para os íons flúor. Dos resultados da dependência térmica da relaxação spin rede em função da temperatura para várias misturas de M e M' , estes pesquisadores concluíram que o mecanismo de relaxação dominante nos vidros é a interação dos ^{19}F com impurezas paramagnéticas [Uhlherr (1989), Uhlherr

(1990)]. Em 1990, Y. Kawamoto e J. Fujiwara de Kobe (Japão) publicaram os resultados das medidas de condutividade e de forma de linha de NMR do ^{19}F em fluorozirconatos vítreos e cristalinos, onde observaram a ocorrência do fenômeno de estreitamento das linhas espectrais de ressonância (*motional narrowing*) provocado pelo movimento dos íons de flúor [Kawamoto (1990)].

Os pesquisadores da Universidade de Dortmund, Alemanha, têm se destacado por seus trabalhos sobre a relaxação nuclear em vidros inorgânicos [Kanert (1994c), Kuchler (1994), Kanert (1991), Estalji (1991), Estalji (1992), Kanert (1994a), Kanert (1994b)]. As medidas são geralmente realizadas em função da temperatura, cobrindo tanto a fase vítrea do material como também acima da transição vítrea. Estes pesquisadores sugerem que o mecanismo para a relaxação nuclear observada na fase vítrea seria causado por excitações de baixas frequências de modos desordenados. Estes modos são descritos por um sistema de dois níveis ("*two level systems, TLS*"). Reinecke e Ngai [Reinecke (1975)] adaptaram o modelo *TLS* introduzido por Anderson [Anderson (1972)] para explicar a dependência da relaxação spin nuclear com a temperatura e a frequência de Larmor. De acordo com estes pesquisadores, na região de baixas temperaturas ($T < 200$ K), onde a difusão iônica é suficientemente pequena, o mecanismo responsável pela relaxação nuclear spin-rede são excitações localizadas de modos desordenados. Estes modos são formados por configurações específicas de pequenos grupos de átomos na rede vítrea, possuindo dois (ou mais) sítios diferentes, mas energeticamente quase equivalentes. Dada a natureza aleatória da estrutura vítrea, estas configurações apresentaram uma larga distribuição de parâmetros cristalinos. Os rearranjos das configurações são possíveis em baixas temperaturas ($T < 10$ K) através de tunelamento, e em altas temperaturas ($10 \text{ K} < T$

< 200 K) através de transições termicamente ativadas entre posições vizinhas. Estes rearranjos, que podem ser descritos por excitações de baixa frequência caracterizadas por tempos de correlação 10^{-10} s, são a origem de comportamentos anômalos observados nas propriedades de vidros em baixas temperaturas. Os pesquisadores do grupo de Dortmund estudaram a relaxação spin rede dos núcleos ^{19}F , ^{23}Na , ^{133}Cs , ^7Li , e ^{11}B , em vários vidros de óxidos inorgânicos e de fluoretos. É importante salientar que existe uma certa polêmica entre os pesquisadores do grupo de Dortmund e aqueles da Grã Bretanha sobre a discrepância observada entre a energia de ativação extraída dos dados de condutividade (E_a ^s) e a obtida do estudo de relaxação nuclear (E_a^{NMR}) [Kanert (1994b), Elliot (1991a), Elliot (1991b), Ingram (1991), Dieckhofer (1997), Blache (1998)].

Os pesquisadores da Academia Russa de Ciências, em Vladivostok, realizaram estudos de RMN em vidros fluorozirconatos, alumínio-bário-fluorofosfatos e fluoro-bismuto, com o objetivo de caracterizar as propriedades dinâmicas do subsistema aniônico e o efeito da introdução de outros fluoretos. As medidas de forma de linha (segundos momentos) do ^{19}F foram realizadas entre 150 K e a temperatura de cristalização. Os autores discutem também a unidade estrutural destes vidros com base nas observações realizadas em sistemas cristalinos [Kavun (1995), Buznik (1996), Kavun(2000)].

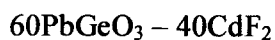
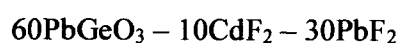
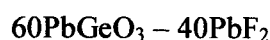
Os pesquisadores da Universidade de Pavia, Itália, estudaram a mobilidade catiônica e o processo de cristalização nos vidros de $\text{LiNO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$ utilizando ressonância magnética do ^7Li , ^{11}B e ^{109}Ag , incluindo medidas de deslocamento químico e relaxação spin-rede. Cabe destacar o comportamento não exponencial observado por estes pesquisadores na relaxação do ^7Li em vidros $\text{LiNO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico a 770 K [Mustarelli (1997), Mustarelli (1998a), Mustarelli (1998b)].

Estes pesquisadores contribuíram significativamente também para a compreensão dos mecanismos de transporte em vidros baseados em AgI [Mustarelli (2001)]. Mais recentemente, fizeram um estudo estrutural e do processo de devitrificação, utilizando técnicas de RMN e EXAFS, do vidro PbO – GeO₂ [Chigna, 2002].

Nestes últimos anos o Grupo da Universidade de Maine, França, vem desenvolvendo estudos de RMN em vidros de fluoretos empregando a técnica de espectroscopia de alta resolução de ¹⁹F. Estes pesquisadores têm conseguido identificar algumas das unidades básicas constituintes de vidros fluorozirconatos, como os octaedros (ZnF₆)⁴⁻ [Bureau (1997), Bureau (1999a), Bureau (1999b)]. Finalmente, os pesquisadores do *Laboratoire de Verres et Ceramiques* de Rennes, França, utilizaram a RMN para monitorar a evolução estrutural com a temperatura do vidro polimérico inorgânico BO_{1.3}F_{0.4} ($T_g = 333$ K) e observaram que acima de T_g o material se decompõe em duas fases, com diferentes mobilidades [Le Floch (1998)].

4.2 – Experimental

Para a realização do estudo dos vidros de fluorgermanatos de cádmio e chumbo foram preparadas amostras com as seguintes proporções relativas:



Os vidros foram preparados através do método de fusão ($T = 1073\text{K}$ por 30 min em ambiente aberto em cadinhos de Pt-Au) e resfriamento rápido (para $T \approx 300\text{K}$ em moldes de grafite).

Inicialmente optou-se pela concentração $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ devido as suas propriedades de condução (boa condução iônica $\sigma \approx 10^{-3}$ em $T \approx 550\text{K}$) e então para a elaboração de um modelo do processo de condução iônica nestes sistemas, foram realizadas pesquisas nas demais concentrações apresentadas acima.

O estudo foi realizado através das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de impedância complexa, auxiliadas com caracterizações como DSC e DRX.

Todo o trabalho foi realizado em parceria com o Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

4.3 – Resultados e discussões

4.3.1 – DSC e difração de raio-X

A figura 4.1 mostra os resultados de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) das amostras vítreas preparadas.

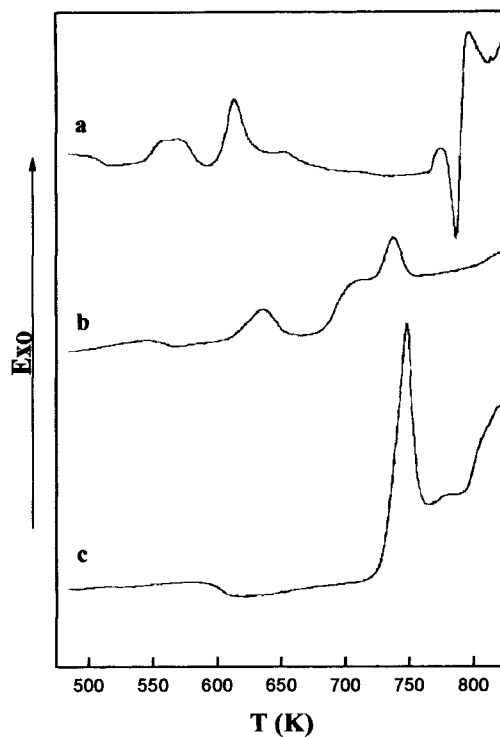


FIGURA 4.1 – DSC dos vidros de fluorgermanatos nas concentrações: (a) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; (b) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$; (c) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$.

Observa-se para a amostra com 40% de PbF_2 uma transformação endotérmica em 227°C (500K), relacionada a transformação do material vítreo para um estado metaestável denominado líquido super resfriado. Esta temperatura é a de transição vítrea (T_g). Para esta amostra também é possível notar outras duas transformações porém desta vez exotérmicas. Entre 260°C (533K) e 320°C (593K) com máximo em 296°C (569K) está localizada a primeira delas. A outra está entre as temperaturas de 320°C (593K) e 365°C (638K), cujo máximo apresenta-se em 340°C

(613K). Entre 490°C (763K) e 550°C (823K) é observado um pico endotérmico em 512°C (785K), relacionado a fusão do material que se cristalizou nas transformações exotérmicas anteriores.

Para a amostra com composição 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂, a curva a evolução térmica apresenta em 279°C (552K) a temperatura de transição vítrea deste material. Cerca de 30 graus acima do final de T_g inicia-se um pico exotérmico com máximo em 363°C (636K). Entre 400°C (673K) e 485°C (758K) observa-se um segundo pico exotérmico com máximo em 463°C (736K).

A curva obtida para a amostra com 40% de CdF₂ é bastante semelhante as anteriores, com T_g em 321°C (594K) e um pico exotérmico entre 450°C (723K) e 500°C (773K), cujo máximo situa-se em 474°C (747K).

A tabela 4.1 ilustra os resultados obtidos dos termogramas.

Amostra	T _g (K)	T _x	T _p (K)	ρ (g/cm ³)
60PbGeO ₃ – 40PbF ₂	500	543	569	7,66
60PbGeO ₃ – 10CdF ₂ – 30PbF ₂	529	580	604	7,40
60PbGeO ₃ – 20CdF ₂ – 20PbF ₂	552	611	636	7,17
60PbGeO ₃ – 40CdF ₂	594	724	747	6,83

TABELA 4.1 – Resultados dos valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea (T_g), do início dos picos exotérmicos (T_x) e dos máximos dos picos exotérmicos (T_p). ρ é a densidade do material.

Destes resultados pudemos observar que com o aumento da concentração de CdF_2 T_g desloca-se para mais altas temperaturas, indicando que a estrutura vítrea torna-se mais rígida. Da mesma maneira que para T_g os picos exotérmicos, também deslocaram-se para temperaturas mais altas.

A fim de se conhecer as fases cristalinas formadas nos picos exotérmicos observados, foram realizadas medidas de difração por raio-X em amostras tratadas termicamente durante um período de aproximadamente duas horas, nas temperaturas dos picos exotérmicos. Os resultados, que serão detalhados no próximo capítulo (Capítulo 5 – Vitro-cerâmicas de Fluorgermanatos de Cádmio e Chumbo), mostraram que a principal fase cristalizada foi o $\beta\text{-PbF}_2$.

4.3.2 – Condutividade ac

A figura 4.2 ilustra o gráfico da condutividade iônica em função do inverso da temperatura para a amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$.

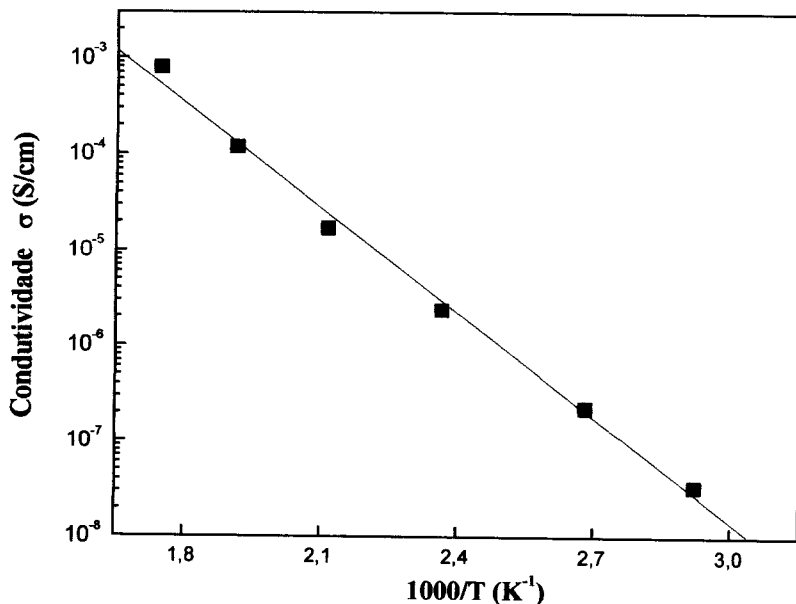


FIGURA 4.2 – Gráfico da condutividade iônica em função da temperatura para o vidro $60\text{PbGeO}_3-20\text{CdF}_2-20\text{PbF}_2$, medido entre 1Hz e 10MHz.

É notável destes dados que a condutividade em 500K é por volta de 10^{-4} S/cm, cerca de uma ordem de grandeza menor que o valor observado para o $\beta\text{-PbF}_2$ [Boyce (1979), Samara (1979)] No entanto, este valor é mais do que uma ordem de grandeza maior que a condutividade apresentada pelos vidros de fluoretos comuns na mesma temperatura [Kanert (1994b), Hasz (1994)].

Neste gráfico é possível observar ainda, uma grande variação da condutividade com o aumento da temperatura. Este processo pode ser correlacionado a um comportamento termicamente ativado dos íons na matriz vítrea, e por isso pode ser descrito pela lei de Arrhenius, na qual a energia de ativação E_a , está relacionada a uma

barreira de energia que o íon deve vencer para que este possa se difundir na matriz vítrea. A relação que descreve este tipo de comportamento pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde k_B é a constante de Boltzman. Esta permite que se calcule através do coeficiente angular da reta de $\sigma(T)$ a energia de ativação mencionada. O valor obtido é aproximadamente $E_a = 0.7$ eV, que por sua vez é da mesma ordem do encontrado para o condutor superiônico $\beta\text{-PbF}_2$ ($E_a \approx 0,74$ para $300 < T < 550$ K) [Boyce (1979)].

4.3.3 – RMN do ^{19}F

4.3.3.a – Espectro estático do ^{19}F

A figura 4.3 mostra o espectro de RMN do ^{19}F à 36MHz da amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$, medido a temperatura de 173K.

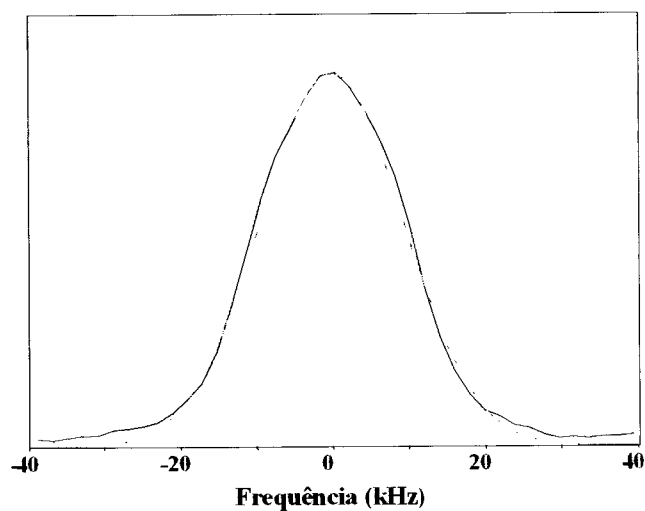


FIGURA 4.3 – Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 173\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano.

Os espectros observados para os demais sistemas deste estudo são muito semelhantes ao apresentado na figura 4.3 e podem ser observados abaixo.

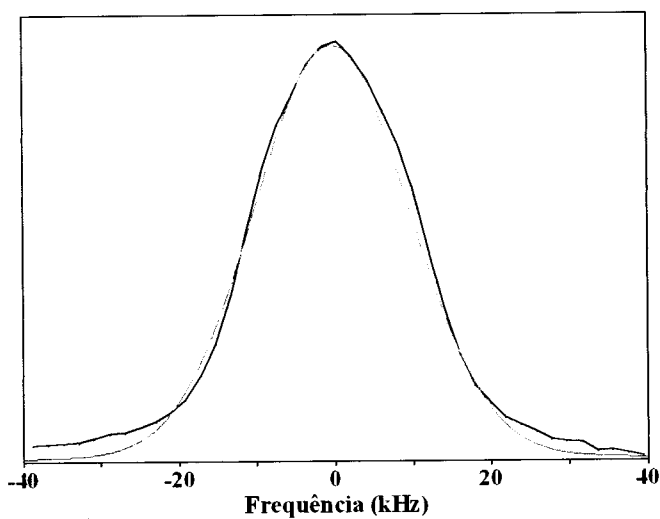


FIGURA 4.4 – Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 173\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano.

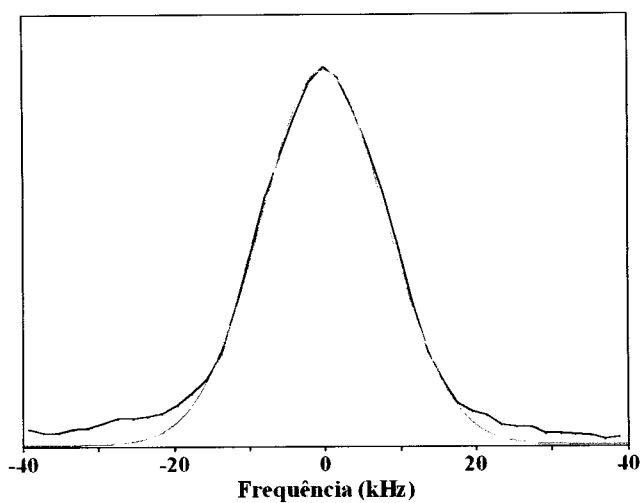


FIGURA 4.5 – Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 173\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste Gaussiano.

O espectro medido a 173K evidencia a forma de uma única linha larga. A análise foi realizada através de um ajuste desta forma espectral utilizando-se uma gaussiana. Os resultados dos ajustes podem ser visualizados na tabela 4.2. Esta forma de linha ajustada no espectro de RMN é esperada quando o sistema está sob o regime de rede rígida, isto é quando se desce a temperaturas suficientemente baixas, todos os movimentos atômicos e moleculares - tais como os reorientacionais e translacionais - ficam “congelados” na escala de tempo da RMN ($\approx 10^{-5}$ s). Neste regime a forma do espectro é governada pela grandeza das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spins o que provoca um decaimento FID Gaussiano cuja transformada de Fourier (TF) é uma Gaussiana.

O núcleo do flúor, cujo spin nuclear é $I = \frac{1}{2}$, possui um grande valor para sua razão magnetogírica, $\gamma_n/2\pi = 40.055$ MHz/T e também possui abundância natural de 100%. Considerando que os núcleos presentes que possuem spin nuclear diferente de zero, ^{207}Pb , ^{111}Cd , ^{113}Cd , ^{73}Ge e ^{17}O possuem razão magnetogírica e/ou abundância natural muito pequenos, por isso pode-se assumir que as interações dipolares $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$ são responsáveis pelo alargamento da linha espectral em baixas temperaturas.

Para estimar a grandeza do acoplamento dipolar em baixas temperaturas, foi utilizado o segundo momento de Van Vleck M_2 , obtido da linha Gaussiana ajustada (seção 2.6), que por sua vez é inversamente proporcional à sexta potência da distância internuclear [Abragam (1961)]. De fato, a determinação experimental do segundo momento de Van Vleck tem sido utilizada para se estimar as distâncias internucleares em vidros [Lathrop (1989), Abragam (1961), Zwanziger (1997)].

Os valores obtidos para o segundo momento estão apresentados na tabela 4.2.

Composição	M_2 (G^2)	ΔH (kHz)
60PbGeO ₃ – 40PbF ₂	4,1	19,5
60PbGeO ₃ – 20CdF ₂ – 20PbF ₂	5,7	22,5
60PbGeO ₃ – 40CdF ₂	6,2	23,5

TABELA 4.2 – Valores estimados para o segundo momento M_2 de Van Vleck em $T = 173K$. ΔH é a largura da linha a meia altura resultante do ajuste Gaussiano.

É interessante fazer uma comparação dos valores de M_2 obtidos com os relatados na literatura para os cristais de fluoretos correspondentes. Por exemplo, o valor $M_2 = 4,1 G^2$, obtido para a composição 60PbGeO₃ – 40PbF₂, é comparável com o relatado para o cristal β -PbF₂, onde a distância F – F é de 2,97Å e $M_2 = 4G^2$ [Schooman (1975)]. Um valor de 6,2 G^2 foi obtido para o vidro de composição 60PbGeO₃ – 40CdF₂, que por sua vez é comparável com o segundo momento calculado para o CdF₂ ($M_2 = 6,5 G^2$) no qual a distância F – F é de 2,7Å. Finalmente, o resultado encontrado para a composição 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂ ($M_2 = 5.7 G^2$), é consistente com o segundo momento calculado para a solução sólida Cd_{1-x}Pb_xF₂, onde M_2 está entre 3,8 e 6,5 G^2 . Neste ultimo caso o parâmetro de rede depende linearmente com a composição, de $a = 5,927 \text{ \AA}$ para $x = 0$ até $a \approx 5,94 \text{ \AA}$ para $x = 1$ [Kosacki (1980)].

Destas comparações é possível afirmar que os íons de flúor não estão

distribuídos uniformemente na estrutura do material. Esta conclusão pode ser confirmada por um simples argumento, como se segue. Tomando-se a densidade do vidro (Tabela 4.1) e o valor nominal do número de átomos, para a composição $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$ foi obtido o número de átomos de flúor por cm^3 , que é $n = 1,25 \times 10^{22}$. Supondo então, apenas com o objetivo de argumentar, que os átomos de flúor são distribuídos homogeneamente na amostra, o que corresponderia a uma máxima distância F-F possível, e que por sua vez seria de $(1/n)^{1/3} = 4,3 \text{ \AA}$, o segundo momento estimado utilizando o método de van Vleck, seria de aproximadamente $0,42 \text{ G}^2$. Comparando este valor com o obtido das medidas de RMN em baixas temperaturas ($M_2 = 4,1 \text{ G}^2$) observa-se que o valor estimado a partir da suposição de uma distribuição homogênea dos íons de flúor é cerca de 10 vezes menor que o obtido experimentalmente. Este resultado também foi observado nas outras composições estudadas. Isto tudo levou a conclusão de que não é possível uma distribuição homogênea dos íons flúor nestes vidros. Uma boa hipótese seria uma distribuição heterogênea com regiões ricas em átomos de flúor, formando uma espécie de “aglomerado” chamados comumente na literatura de *clusters*. Então, levando em conta a similaridade do valor de M_2 obtido dos dados experimentais para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$ com o do cristal $\beta\text{-PbF}_2$, pode-se supor uma estrutura local a curto alcance do tipo cúbica, que utilizando o método de Van Vleck (Seção 2.1), a distância média F-F estimada no vidro é de 3 \AA , o que significa que os átomos de flúor ocupam um volume efetivo de $0,34 \text{ cm}^3$, que por sua vez é cerca de 1/3 do volume total do material.

Para explicar estes resultados, foi tomado como base os resultados de RAMAN e

EXAFS realizados pelos pesquisadores do Instituto de Química de Araraquara nestes sistemas. Estes resultados sugeriram que cadeias de metagermanatos estariam formando o elemento básico da estrutura microscópica do vidro. Com isto, os resultados de RMN indicam que regiões ricas em flúor estão permeando as estruturas de cadeias de metagermanatos, nas quais as distâncias F-F são comparáveis às encontradas em cristais. Estes argumentos implicam no fato de que fases cristalinas de flúor estão distribuídas nos microdomínios das interfaces da rede amorfa formadas pelas cadeias de metagermanatos, com uma ordem local semelhante a do cristal correspondente. Esta suposição pode descrever a maioria dos resultados experimentais, bem como pode também satisfatoriamente explicar as propriedades de cristalização destes vidros de oxifluoretos [Wang (1998), Silva (2003), Silva (2004)], sendo que neste processo a nucleação de um cristal de fluoreto, nas regiões ricas em flúor, pode ser energeticamente favorecida.

4.3.3.b – Dependência do espectro estático do ^{19}F com a temperatura

Uma vez que a condução iônica nestes materiais vítreos ocorre principalmente devido a mobilidade iônica do flúor, então é esperado que os dados de RMN do ^{19}F em função da temperatura forneça parâmetros a respeito deste processo dinâmico microscópico nestes sistemas. Isto porque os movimentos dos núcleos devem ser capazes de modular as interações dipolares locais. Para que isto seja verdade é necessário que os movimentos iônicos sejam da ordem de kHz, ou ainda, que a taxa das flutuações dos campos magnéticos dipolares seja comparável ao valor da largura da

linha de RMN sob a condição de rede rígida expressa em unidades de frequência, ou seja, $\tau_c^{-1} \approx (\gamma^2 M_2)^{1/2}$ (ver seção 2.1). Considerando a amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$, foi obtido $\tau_c \approx 1,7 \times 10^{-5}$ s para a temperatura que corresponde o início do estreitamento da linha ($T \approx 200$ K). Como será discutido mais adiante, este é o menor valor obtido para o tempo de correlação no intervalo de temperatura investigado. A figura 4.6 ilustra os espectros de RMN do ^{19}F para algumas temperaturas, como indicado.

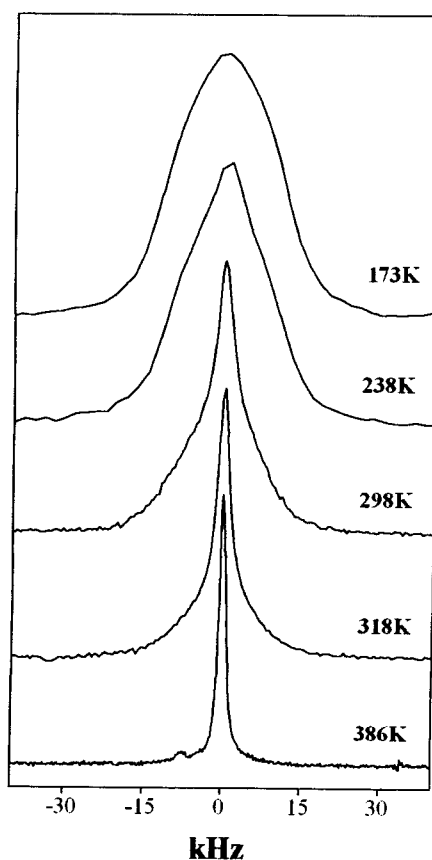


FIGURA 4.6 – Espectros de RMN do ^{19}F do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ obtidos nas temperaturas indicadas na figura.

Como pode ser observado na figura 4.6, o processo de estreitamento da linha de RMN inicia-se em 240K e a forma da linha muda progressivamente de uma Gaussiana (T = 173K) para uma Lorentziana (T = 380K). Na região intermediária, a forma da linha é um pouco mais complexa, sendo formada pela superposição de uma linha estreita Lorentziana e uma linha ainda larga Gaussiana (ver espectro em T = 298K, da figura 4.6). Este processo de estreitamento inhomogêneo sugere a existência de íons de flúor com diferentes mobilidades, onde a linha estreita pode ser associada à fração de núcleos móveis neste intervalo de temperatura. A figura abaixo ilustra o gráfico da largura da linha de RMN a meia altura para esta amostra.

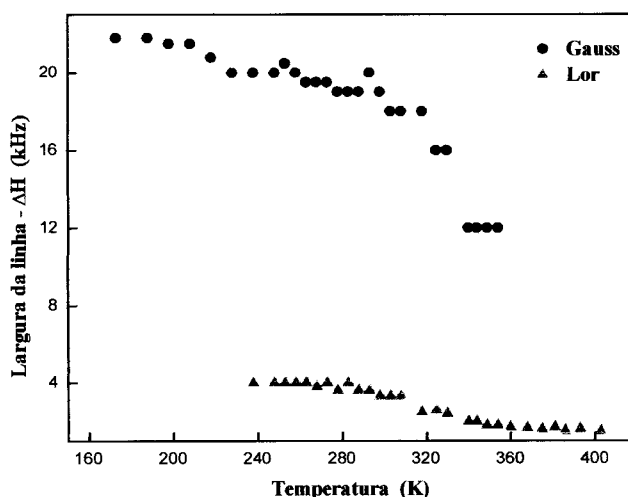


FIGURA 4.7 – Gráfico da largura de linha de RMN do ¹⁹F à meia altura em função da temperatura para o vidro 60PbGeO₃ - 20CdF₂ - 20PbF₂. Círculos pretos mostram larguras resultantes de um ajuste Gaussiana da linha de RMN. Triângulos são provenientes de um ajuste Lorentziano.

Por fim, é importante notar que o início do estreitamento da linha de RMN do ^{19}F e do ^7Li observados em vidros de fluorzirconatos ocorrem em geral em temperaturas superiores às observadas nos vidros de fluorgermanatos. Exemplo disso são os vidros $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{LiF}$ (ZBLALi) e $\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$ (ZBLAN), nos quais observou-se o início do estreitamento em 300K e 400K respectivamente [Estalji (1992)]. Logo, pode-se concluir que a mobilidade iônica do flúor nos vidros oxifluoretos é suficientemente para promediar as interações dipolares em menores temperaturas que para os vidros de fluorzirconatos.

4.3.3.c Relaxação spin rede

Acima da temperatura ambiente, a relaxação do ^{19}F é fortemente influenciada pelas propriedades de transporte devido aos movimentos difusionais do íon flúor na matriz vítrea. O processo de relaxação pode ser interpretado em termos das flutuações das interações dipolares $^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$, resultantes dos movimentos iônicos do flúor. Como descrito da seção 2.5.1, a aproximação utilizada no modelo de BPP, assume movimentos aleatórios isotrópicos não correlacionados entre si, o que produz uma função de correlação de forma exponencial que é parametrizada pelo tempo de correlação τ_c , o qual define a escala de tempos das flutuações do campo magnético local experimentadas pelo núcleo ressonante. Logo, a taxa de relaxação spin-rede observável experimentalmente, pode ser expressa em termos da função densidade espectral – que é

dada pela transformada de Fourier da função de correlação – evoluída na frequência de Larmor ω_0 e no seu primeiro harmônico $2\omega_0$:

$$T_1^{-1} \propto [J(\omega_0, \tau_c) + 4J(2\omega_0, \tau_c)] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Na prática, a validade do modelo de BPP pode ser testada experimentalmente verificando-se algumas características: (i) T_1^{-1} deve mostrar um máximo na temperatura em que a condição $\omega_0 \tau_c = 0,62$ for satisfeita (usualmente aproximada para $\omega_0 \tau_c \approx 1$) e, (ii) no lado da curva de baixas temperaturas em relação ao máximo ($\omega_0 \tau_c \gg 1$), os tempos de relaxação devem depender quadraticamente com a frequência ($T_1 \propto \omega_0^2 \tau_c$). Para um processo termicamente ativado, como por exemplo a difusão dos íons nos vidros, τ_c pode ser relacionado a um tempo de correlação individual do “salto” iônico, τ_0 , que usualmente pode ser expresso pela dependência com a temperatura de Arrhenius:

$$\tau_0 = \tau_{0,\infty} e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, E_a é a barreira de energia para os saltos iônicos (ou a energia de ativação para o processo) e $1/\tau_{0,\infty}$ é a frequência de “tentativa” ou pré-fator e que por sua vez, é da ordem de um fônon óptico ($10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Para muitos sistemas físicos, a condição $\tau_c = \tau_0$ pode constituir uma boa aproximação: (iii) quando $\ln(T_1^{-1})$ é graficado com o inverso da temperatura, a energia de ativação E_a pode ser determinada através da inclinação da curva de ambos os lados do máximo, e (iv) se E_a é conhecido, $\tau_{0,\infty}$ pode ser estimado da condição de máximo (i) e da equação acima (Eq. 4.3).

Entretanto, desvios de comportamento do modelo de BPP são

freqüentemente observados em sistemas desordenados, onde a dependência de T_1^{-1} com a freqüência é menor que ω^2 e comportamentos assimétricos da taxa de relaxação em função da temperatura tem sido relatados, nos quais a inclinação é maior do lado de altas temperaturas em relação ao máximo [Sen (1997), Tatsumisago (1992), Meyer (1993)]. Mais provavelmente, estas observações indicam um decaimento não exponencial da função de correlação $G(t)$. Este decaimento não exponencial pode representar uma média de vários decaimentos exponenciais, correspondendo a uma distribuição dos processos de saltos, cada um com sua característica energia de ativação e tempo de correlação [Sen (1997)]. Alternativamente, é possível que este decaimento inerente da função de correlação, seja provocado por interações intrínsecas (principalmente interações columbinas) entre os íons móveis carregados e suas interações com a rede vítrea [Sen (2001), Kanert (1994b), Ngai (1993)].

No caso dos vidros de fluoretos de metais pesados, a dependência de T_1^{-1} do ^{19}F com a temperatura, tem sido interpretada principalmente em termos de três mecanismos: (a) processos de relaxação de spin atribuídos as excitações de baixas freqüências dos modos desordenados, usualmente relatados em temperaturas abaixo de 300K, (b) movimentos difusionais que se tornam significativos na região entre $300\text{ K} < T < T_g$ e, (c) movimentos rápidos de difusão iônica, os quais são responsáveis pelo máximo da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F , geralmente localizado em temperaturas acima de T_g [Kanert (1996), Auler (1999), Dieckhofer(1997), Lu (1994)].

Neste contexto, os resultados das medidas dos tempos de relaxação spin-rede do ^{19}F em função da temperatura, ilustrados na figura 4.8 revelaram os fatores

destacados acima. Assim, o aprofundamento desta discussão será realizado em paralelo a descrição dos resultados.

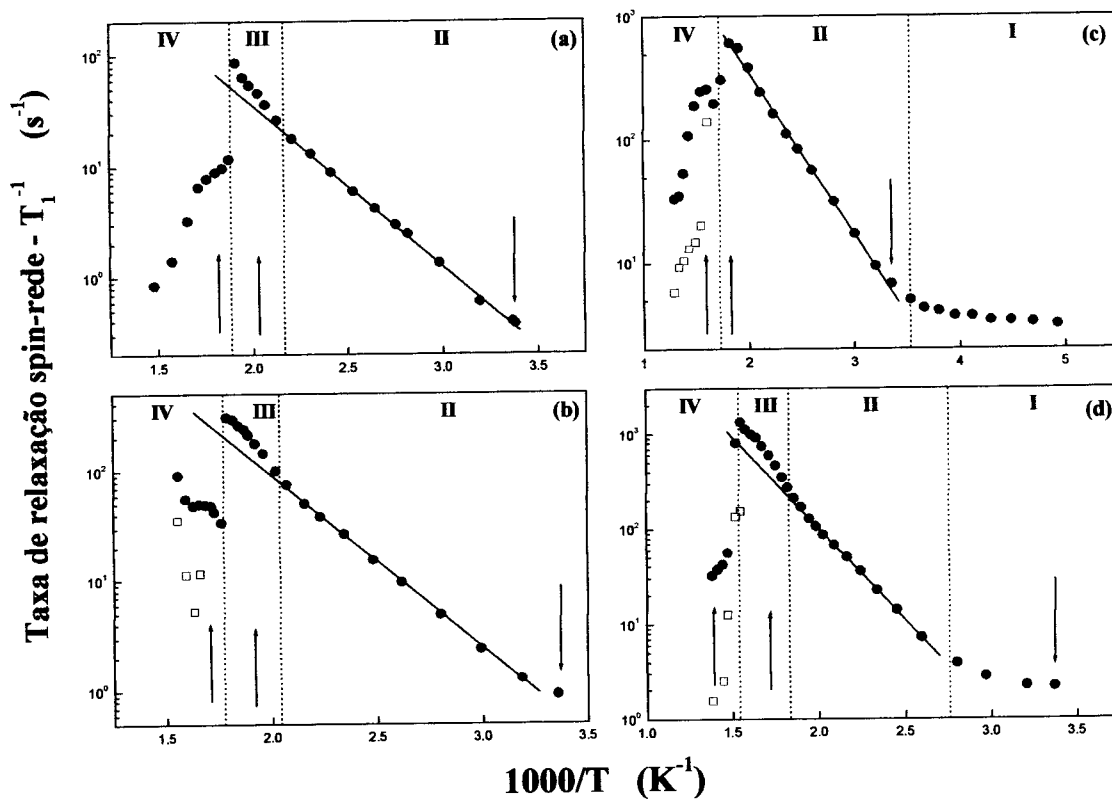


FIGURA 4.8 – Dependência da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F com a temperatura para os vidros: (a) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; (b) $60\text{PbGeO}_3 - 10\text{CdF}_2 - 30\text{PbF}_2$; (c) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$; (d) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$. As setas indicam da esquerda para a direita a temperatura ambiente, T_g e T_x respectivamente obtidas através de DSC. As linhas tracejadas delimitam as regiões I,II,III e IV.

A fim de se discutir as principais características das curvas de relaxação

mostradas na figura 4.8, foram definidas regiões de temperatura nas quais processos dinâmicos específicos estão governando a relaxação em cada uma das regiões. Os limites de temperatura das regiões (linhas pontilhadas na figura 4.8) não são as mesmas para todas as amostras, entretanto elas podem ser definidas aproximadamente em termos das temperaturas características determinadas por DSC e pelo seguinte critério.

No intervalo que delimita a **região I** ($T < 300\text{K}$), as taxas de relaxação spin-rede exibem uma fraca dependência com a temperatura, como é visto claramente nas figuras 4.8c e 4.8d. A **região II** é definida para temperaturas maiores que a ambiente e inferiores a T_g , onde os valores de T_1^{-1} aumentam com o acréscimo da temperatura, exibindo uma reta ascendente. Com o aumento da temperatura para valores maiores que T_g , a curva da taxa de relaxação observa uma elevação em sua inclinação, denotada por T_m e que depende da composição do vidro. Seguindo na escala de temperatura, um abrupto decréscimo de T_1^{-1} é experimentado, resultando em uma aparente descontinuidade no gráfico de T_1^{-1} vs. $1/T$. Portanto, a **região III** é delimitada pelo aumento da inclinação de T_1^{-1} próximo a T_x e pela descontinuidade da relaxação. A **região IV** é definida para valores de temperatura maiores que as que delimitam a região III. Em todos os casos é observado que a recuperação da magnetização longitudinal ao equilíbrio é de forma exponencial nas regiões I, II e III e não exponencial na região IV, sendo que nesta última foi realizado um ajuste bi-exponencial, produzindo duas constantes de tempo. Entretanto, devido a vários fatores que serão abordados mais adiante, os dados de T_1^{-1} na região IV são afetados por uma grande incerteza.

É importante lembrar que apesar da relação entre os dados de RMN e DSC, estas duas técnicas possuem dinâmicas de medida em relação a variação da

temperatura bastante distintas, o que pode provocar diferenças entre o observado por RMN e DSC quanto às regiões de temperaturas.

Um rápido exame das curvas de T_1^{-1} vs T^{-1} , apresentados na figura 4.8, mostra que não é possível uma análise completa dos dados, do ponto de vista do modelo de BPP. Isto porque as curvas não evidenciam claramente um máximo da taxa de relaxação spin-rede. De fato, a descontinuidade observada próxima a T_g não permite que um máximo presente em temperaturas superiores a esta, seja visível. Esta alteração súbita no comportamento das curvas está muito provavelmente relacionada a processos ou transformações que ocorrem nas regiões das temperaturas de transição vítrea e de cristalização. Uma discussão mais detalhada do comportamento da relaxação será descrita nos parágrafos seguintes.

Região I: Nesta região, as mobilidades dos íons de flúor são muito pequenas para que se consiga alguma influência significativa no processo de relaxação. Um considerável número de estudos de RMN em vidros inorgânicos tem mostrado que T_1^{-1} aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura e depende sublinearmente da frequência de Larmor. Este processo tem sido interpretado através das excitações de baixa frequência termodinamicamente ativadas dos modos desordenados intrínsecos do estado vítreo [Kuchler (1994), Lu (1994), Kanert (1996), Dieckhofer(1997)]. Uma vez que a estrutura microscópica dos modos desordenados em vidros é desconhecida, é comum descrevê-la como uma configuração de um poço duplo de potencial assimétrico, onde Δ é o parâmetro de assimetria, V_0 é a barreira e H_{ij} será o hamiltoniano do acoplamento entre o spin nuclear e esta configuração. Assim, as

transições entre os estados desta configuração, causam flutuações temporais na frequência $\omega_{ij}(t)$, provocando com isto a relaxação do sistema. Em concordância com os modelos, os resultados sugerem que a relaxação do spin é então dominada pelas excitações de baixas energias de modos desordenados formados por configurações específicas de grupos de átomos na rede, e que por sua vez possuem dois ou mais sítios diferentes quase equivalentes energeticamente. Os rearranjos estruturais desta configuração são possíveis para baixas temperaturas por tunelamento e para altas temperaturas por ativação térmica.

Sob estas considerações, a taxa de relaxação spin-rede pode ser expressa como uma lei de potências com dependência na temperatura e na frequência, $T_1^{-1} \propto T^\alpha \omega^\gamma$, com $1 < \alpha < 2$ e $0,5 < \gamma < 1,5$.

Região II: Na região II da figura 4.8, movimentos lentos de difusão do flúor passam a influenciar o processo de relaxação. Embora a exata natureza do mecanismo de relaxação não esteja até o momento bem estabelecido, as evidências experimentais sugerem que as flutuações dependentes do tempo do acoplamento dipolar do spin nuclear entre um par de íons sejam os principais responsáveis pela relaxação. Estas flutuações são descritas em termos dos movimentos de saltos termicamente ativados de partículas carregadas em uma rede desordenada [Ngai (1993), Kanert (1994b), Sen (2001)]. A aproximação utilizada assume que as interações Coulombianas entre os íons e suas interações com a rede vítrea causam o decaimento da função de correlação para tempos $t > 1/\omega_c$, onde ω_c denota a frequência característica do processo de decaimento e é da ordem de $\omega_c \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Neste cenário, a função de

correlação é descrita satisfatoriamente por uma função de decaimento do tipo exponencial esticada (*stretched exponential*), $G(t) = \exp(-t/\tau_c)^\beta$, onde o expoente $0 < \beta \leq 1$. Em uma primeira aproximação, a dependência da densidade espectral com a frequência ω , e do tempo de correlação τ_c resultante pode ser dada por:

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^{1+\beta}} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Tomando-se baixas concentrações de íons móveis pode-se desprezar as interações Coulombinas, o que leva a $\beta = 1$, retornando com isto ao modelo de BPP.

Para qualquer valor de β , a taxa de relaxação na região de temperatura dos movimentos iônicos lentos ($\omega \tau_c \gg 1$) pode ser aproximada pela lei de potência, $T_1 \propto \omega^{-1+\beta} \tau_c^\beta$.

De acordo com o modelo de acoplamento [Ngai (1993)], o tempo de correlação τ_c relacionado ao tempo de correlação do salto iônico τ_0 é dado por:

$$\tau_c = \tau_{c,\infty} e^{\frac{E_a / \beta}{k_B T}} = \tau_{c,\infty} \left(\frac{\tau_0}{\tau_{0,\infty}} \right)^{1/\beta} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

com,

$$\tau_{c,\infty} = \left[\beta \omega_c^{1-\beta} \tau_{c,\infty} \right]^{1/\beta} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Para $\beta = 1$, retorna-se ao modelo de BPP: $\tau_{c,\infty} = \tau_{0,\infty}$ e $\tau_c = \tau_0$.

Quando $\ln(T_1^{-1})$ é graficado com o inverso da temperatura, as equações (4.4), (4.5) e (4.6) representam um máximo assimétrico da taxa de relaxação spin-rede,

com inclinações assintóticas dadas por $E_a/\beta k_B$ do lado de altas temperaturas ($\omega\tau_c \ll 1$) e E_a/k_B do lado de baixas temperaturas ($\omega\tau_c \gg 1$). Assumindo que a condição $\omega\tau_c \ll 1$ é válida para a região II, as energias de ativação extraídas dos dados experimentais ilustrados na figura 4.8, estão entre 0,28 – 0,38 eV como ilustrados na Tabela 4.3. Estes valores são comparáveis com os encontrados a partir de medidas de $T_{1\rho}$ a 25 kHz para os vidros ZBLAN, para o qual β foi estimado em 0,3 e $\tau_{c,\infty} \approx 8 \times 10^{-17}$ s [Kanert (1994b)].

PbGeO ₃	PbF ₂	CdF ₂	N (± 0.5)	R (Å) (± 0.01)	E_a (eV)
60	40	0	4.1	1.74	0.28(II) 0.75(III)
60	30	10	4.0	1.74	0.30(II) 0.62(III)
60	20	20	4.1	1.74	0.28(II)
60	0	40	4.1	1.74	0.38(II) 0.63(III)

TABELA 4.3 – Sumario dos parâmetros obtidos de: (a) EXAFS: N é o número de coordenação a uma distância média R ; (b) RMN do ¹⁹F: E_a é a energia de ativação obtida de $1/T_1$ nas regiões II e III.

De acordo com as equações (4.3) e (4.4), o valor do parâmetro de assimetria β pode ser estimado através das inclinações de ambos os lados do máximo da taxa de relaxação. Entretanto, como mencionado antes, as curvas experimentais não evidenciam tal máximo no intervalo de temperatura medido. Isto significa que para temperaturas inferiores a T_x o tempo de correlação é maior do que o inverso da frequência de Larmor, $\tau_c > 0,62/\omega_0 = 2,7 \times 10^{-9}$ s. Em geral, sistemas que apresentam

movimentos iônicos muito lentos a ponto de que o máximo da taxa de relaxação não possa ser observado (utilizando $\omega_0/2\pi$ na escala de MHz) podem ser estudados através de medidas dos tempos de relaxação spin-rede no referencial rotante, denotado por $T_{1\rho}$. A teoria prediz que um máximo de $T_{1\rho}^{-1}$ graficado versus o inverso da temperatura, deve ser observado quando a condição $2\omega_1\tau_c \approx 1$ for satisfeita, onde $\omega_1/\gamma = H_1$ é a intensidade do campo magnético de radio frequência. Medidas no sistema $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ foram realizadas utilizando H_1 da ordem de 5G e conseqüentemente $\omega_1/2\pi \approx 20$ kHz, o que resulta num máximo a uma temperatura na qual $\tau_c \approx 10^{-6}\text{s}$, que é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o valor estimado através do estreitamento da linha de ressonância em aproximadamente 200 K. A figura 4.9 ilustra os valores experimentais.

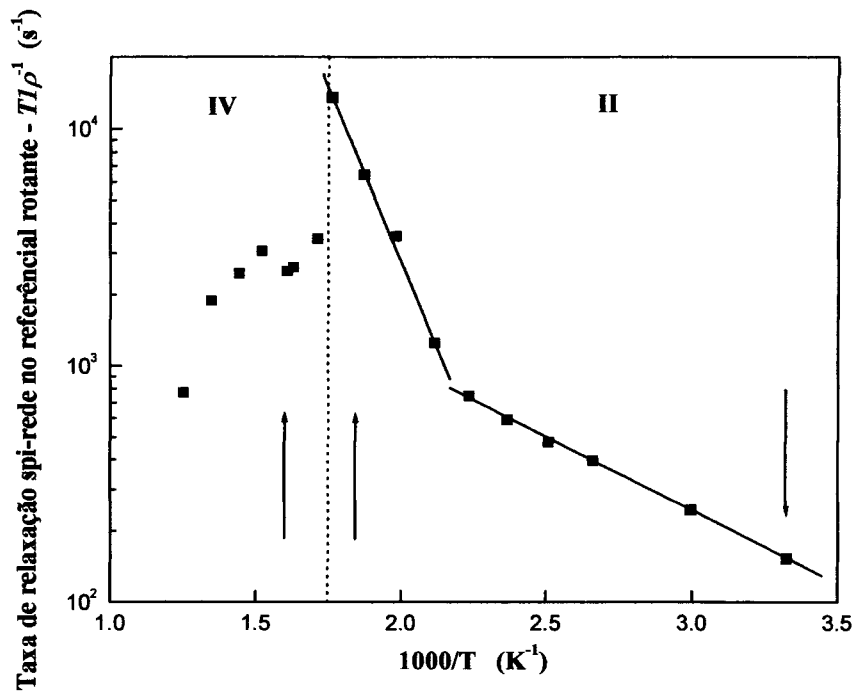


FIGURA 4.9 – Dependência da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F no referencial rotante com a temperatura para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$. As setas indicam da esquerda para a direita a temperatura ambiente, T_g e T_x respectivamente. As linhas tracejadas delimitam as regiões I,II,III e IV.

Como pode ser visto na figura 4.9, o máximo da taxa de relaxação spin-rede no referencial rotante também não pôde ser observado, indicando que o tempo de correlação τ_c , para a maior temperatura da região II medida, ainda está distante do inverso da frequência utilizada para sondar a escala de tempos dos movimentos iônicos. Entretanto, o resultado obtido mostra alguns fatores interessantes. Em primeiro, semelhantemente ao observado nos dados de T_1 , $T_{1\rho}^{-1}$ cresce com o aumento da temperatura na região II, mas não seguindo uma única reta como no anterior. O valor

médio das energias de ativação obtidas das duas inclinações é muito próximo do valor obtido do gráfico de T_I^{-1} (figura 4.8). É interessante notar que a mudança na inclinação de $T_{I\rho}^{-1}$ se parece com o ponto de inflexão entre as regiões II e III, na temperatura T_m , observada em T_I^{-1} também nas outras composições dos vidros. Em segundo, a região IV é delimitada pelas mesmas características observadas nos dados de T_I e de $T_{I\rho}$: decaimentos não exponenciais com dados bastante dispersos. As energias de ativação obtidas das inclinações da região II da curva de $T_{I\rho}^{-1}$ versus $1/T$ são de $E_{a1} \approx 0,12$ eV e $E_{a2} \approx 0,57$ eV.

Recordando agora um pouco os resultados de condutividade ilustrados na figura 4.2, mostrou-se que os vidros de fluorgermanatos, para $T = 500$ K por exemplo, possui condutividade maior que uma ordem de grandeza àquelas apresentadas pelos vidros de fluoretos comuns. Neste contexto, é interessante notar que as curvas de relaxação dos vidros de fluorgermanatos apresentam um acréscimo da taxa de relaxação de quase três ordens de grandeza na região II, enquanto que nos vidros de fluoretos a curva de T_I^{-1} praticamente não mostra alterações nesta região demarcada entre a temperatura ambiente e T_g (de $T_I^{-1} \approx 2$ s⁻¹ em 300K à $T_I^{-1} \approx 7$ s⁻¹ em T_g nos vidros fluorzirconatos [Auler (1999)]).

As medidas da relaxação spin-rede nuclear (NSLR – *Nuclear Spin-Lattice Relaxation*) e da condutividade elétrica (EC) investigam a mobilidade iônica em diferentes maneiras e provavelmente levam a diferentes funções de correlação. Enquanto a condutividade elétrica mostra a resposta dos movimentos iônicos devido ao campo elétricos ac provocado externamente a NSLR é o resultado do decaimento longitudinal

da magnetização nuclear como consequência das flutuações naturais dos movimentos iônicos. Se estas duas propriedades do sistema dividirem uma função de correlação comum, apesar das diferenças entre estas técnicas, o teorema da flutuação-dissipação da termodinâmica estatística [Sidebottom (1998)] sugere a seguinte relação entre a taxa de relaxação spin-rede e a parte real da condutividade σ_{ac} :

$$\frac{1}{T_1(\omega, T)} \propto \frac{k_B T \sigma(\omega, T)}{\omega^2} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Esta relação deve ser aplicada apenas quando as duas propriedades forem medidas a mesma temperatura e frequência. Embora a Eq. 4.6 tenha sido verificada para vários vidros de óxidos inorgânicos em baixas temperaturas, a base teórica de uma correspondência geral entre EC e NSLR ainda está em discussão [Kanert (1994b), Sidebottom (1998)].

Os movimentos iônicos em vidros produzem uma dependência da frequência da condutividade ac não-Debye, a qual exhibe para altas frequências uma dependência de potências e para baixas frequências se mostra constante e que pode ser expressa como:

$$\sigma T = \frac{1}{\tau_\sigma} \left[1 + (\omega \tau_\sigma)^{1-\beta_\sigma} \right] \quad (\text{Eq.4.8})$$

Onde, β_σ e τ_σ são, respectivamente, o expoente da função de correlação e o tempo de correlação do processo termicamente ativado associados ao processo de condutividade. Das Eqs. (4.3) e (4.7) é possível ver facilmente, que na região dos movimentos iônicos lentos ($\omega \tau_c, \omega \tau_\sigma \gg 1$), a aproximação na Eq. (4.6) leva a uma equivalência entre os dois

expoentes, β e β_σ , e também à uma relação linear entre os tempos de correlação τ_c e τ_σ .

De qualquer forma, não obstante às considerações teóricas acima, é importante chamar a atenção para o fato de que a condutividade contínua (que não tem dependência com a frequência) na Eq. (4.7), $\sigma_{dc} \propto 1/\tau_\sigma$ não é afetada pelo expoente β_σ . Por outro lado, os dados da taxa de relaxação spin-rede nuclear, medidos em uma frequência constante ω_0 , $T_1^{-1}(\omega_0, T) \propto 1/(\tau_c)^\beta$, podem ser correlacionados com σ_{dc} , se for assumida uma relação de linearidade entre τ_c e τ_σ . Um exemplo dessa relação é o caso dos dados obtidos do cristal superiônico β -PbF₂. Apenas para comparação os dados do β -PbF₂, relatados na literatura [Boyce (1979)] estão graficados na figura 4.10, juntamente com os dados obtidos para o vidro de composição 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂.

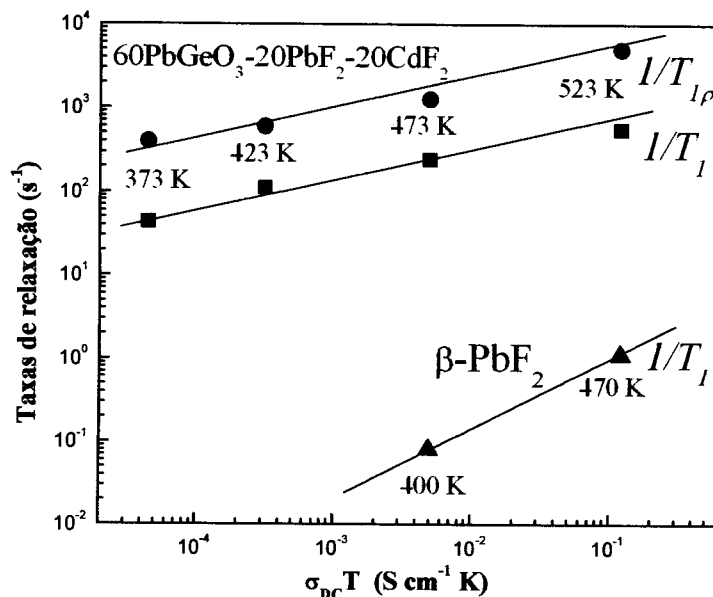


Figura 4.10 – Correlação ente a taxas de relaxação spin-rede ($1/T_{1\rho}$ a 20 kHz e $1/T_1$ a 36 MHz) e a condutividade elétrica dc, $\sigma_{DC}T$, para o vidro $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$. Para comparação, os dados do $\beta\text{-PbF}_2$, relatados na literatura [Boyce (1979)] foram juntamente graficados. As linhas retas são apenas para facilitar a visão.

Assumindo que cada um dos três conjuntos de dados ilustrados na figura 4.10 podem ser aproximados por uma reta, levando em conta os erros experimentais é notável que as linhas obtidas para T_1 e para $T_{1\rho}$ sejam paralelas entre si para o caso dos vidros fluorgermanatos. Considerando uma relação empírica de forma $T_i^{-1}(\omega_0, T) \propto (\sigma_0 T)^\beta$ e comparando as três curvas da figura 4.10, obtém-se que o parâmetro $\beta \approx 1$ para o $\beta\text{-PbF}_2$ é maior que o valor encontrado para a amostra vítrea, $\beta \approx 0,4 \pm 0,1$.

Este valor de β encontrado para o vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ na figura 4.10, $\beta \approx 0,4$, é da mesma ordem de grandeza daqueles relatados para outros vidros inorgânicos: CLAP ($\text{CaF}_2 - \text{LiF} - \text{AlF}_3 - \text{PbF}_2$), $\beta \approx 0,5$; ZBLAN-20 ($27\text{ZrF}_4 - 27\text{HfF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 3\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$), $\beta \approx 0,3$ [Kanert (1994b)]. A energia de ativação $E_a = 0,28$ eV obtida a partir dos dados de T_1 em temperaturas inferiores ao máximo de T_1^{-1} para o $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ juntamente com o valor de β encontrado, podem ser utilizados para estimar a energia de ativação relacionada a curva de relaxação para temperaturas superiores ao máximo da taxa de relaxação spin-rede, $E_\sigma^{dc} = E_a/\beta \approx 0,7$ eV. Este valor é muito próximo do encontrado através dos dados de condutividade ilustrados na figura 4.2 (0,66 eV).

O parâmetro $\tau_{0,\infty}$ definido na Eq. (4.3) pode ser calculado a partir da “frequência de oscilação” clássica f de um íon de flúor em um poço de potencial modelado por uma barreira de forma senoidal de energia U_0 [Sen (1997), Bohnke (1996)],

$$f = d^{-1} \left(\frac{U_0}{2m} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

onde m é a massa do íon em consideração e d é a distância média do salto (ou a largura do poço), que por sua vez é equivalente a distância média F – F no vidro. Assumindo uma barreira de energia igual a energia de ativação dos movimentos do flúor, obtida através da medida de condutividade, $U_0 \approx 0,66$ eV, a equação (4.9) dá $f \approx 2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Este valor, expresso em unidade de frequência, é consistente com as bandas de mais baixa frequências dos movimentos iônicos medidas por espectroscopia de infravermelho-

distante em vidros alcalinos de germanatos (observados entre 40 e 80 cm^{-1} , ou 1,2 e $2,4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) [Kamitsos (1996)] e está em boa concordância com a frequência do fônon ótico medida no $\beta\text{-PbF}_2$ ($\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ou $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) e no CdF_2 ($\approx 215 \text{ cm}^{-1}$ ou $6,5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) [Kosacki (1989)]. Assumindo uma frequência de corte ω_c da ordem de 10^{12} s^{-1} e $\tau_{0,\infty} = 1/f \approx 5 \times 10^{-13} \text{ s}$, a Eq. (4.5) dá um pré-fator $\tau_{c,\infty} \approx 1,8 \times 10^{-14} \text{ s}$. Por fim, a ordem de grandeza do tempo de correlação da mobilidade do flúor na temperatura de transição vítrea, pode ser calculada a partir da Eq. (4.4), da qual se obtém $\tau_c \approx 10^{-7} \text{ s}$ em $T = 530 \text{ K}$.

O tempo de correlação estimado no parágrafo anterior resulta de hipóteses e simplificações, porém a sua ordem de grandeza é consistente com a alta mobilidade iônica observada nos vidros de fluorgermanatos estudados aqui e também com a grande variação de T_1^{-1} observada entre $\approx 340 \text{ K}$ e T_g . É importante notar que o tempo de correlação obtido para o cristal super iônico $\beta\text{-PbF}_2$ a partir dos dados de relaxação spin-rede do ^{19}F é da ordem de 10^{-7} s para a mesma temperatura ($T \approx 480 \text{ K}$), onde a condutividade medida chega a $\approx 2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ [Boyce (1979)]. Em resumo, estes resultados juntamente com o fato de a relaxação ser exponencial abaixo de T_g , sugerem que os processos de transporte e relaxação nestes vidros em particular envolvem processos microscópicos que possuem escalas de tempos característicos semelhantes aos encontrados em alguns cristais de fluoretos.

Região III: As energias de ativação obtidas para esta região variam entre 0,6 e 0,75 eV, mostrando um acréscimo considerável se comparado com os valores obtidos para a região II (ver Tabela 4.3). Isto pode ser facilmente compreendido se for considerado que o aumento de temperatura, quando se passa da região II para a região

III, induz movimentos rápidos dos íons flúor que por sua vez podem fortemente influenciar o processo de relaxação. Neste contexto, é importante notar que um aumento semelhante na mobilidade do flúor tem sido observado em vários fluoretos e vidros inorgânicos, porém que somente para temperaturas acima de T_g [Auler (1999), Kuchler (1994)]. Em contraste, a suposta influência dos movimentos iônicos rápidos nos dados de relaxação da região III torna-se evidente em de cerca de 40K a 50K abaixo de T_g , o que pode ser compreendido somente se a mobilidade do flúor nos oxifluoretos deste trabalho, for maior do que as observadas para os vidros de fluoretos comuns. Para dar consistência a esta discussão, é interessante recordar o caso do condutor iônico rápido β - PbF_2 , onde a condutividade no intervalo entre 300-550K é devido aos defeitos chamados de pares iônicos de Frenkel, ou seja, vacâncias aniônicas e ânions nos sítios intersticiais dos centros cúbicos. A energia de ativação determinada a partir dos dados de condutividade para esta região é cerca de 0,74 eV. Na região entre 550-750K uma substancial mudança na inclinação na curva da condutividade do β - PbF_2 é observada, sendo esta atribuída aos movimentos dos íons flúor dos interstícios (comumente chamados de buracos), com energia de ativação da ordem de 1 eV [Boyce (1979), Samara (1979)]. Para fazer uma comparação entre estas observações e os dados apresentados neste trabalho, é importante notar que o limite para baixas temperaturas da região III, mostrado na figura 4.8, T_m , depende das quantidades relativas de CdF_2 e PbF_2 , as quais deslocam este ponto de inflexão para mais baixas temperaturas conforme o acréscimo de PbF_2 na composição. De fato, o fluoreto CdF_2 é um condutor iônico pobre se comparado com o PbF_2 [Kessler (1972), Suptitz (1972)]. Uma vez que as energias de

ativação obtidas dos dados de relaxação nuclear são muito semelhantes entre si (entre 0,28 e 0,38 para a região II e entre 0,63 e 0,75 para a região III) a mobilidade relativa dos íons flúor pode ser comparada através da posição de T_m , para as diferentes composições do vidro. Portanto, é razoável concluir que a mobilidade do flúor no vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$ ($T_{III} \approx 460\text{K}$) é maior que no vidro $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$ ($T_{III} \approx 530\text{K}$).

Região IV: A região IV é caracterizada por uma abrupta mudança no comportamento da relaxação spin-rede. Com o aumento da temperatura para valores próximos a T_x , uma descontinuidade nas curvas de relaxação (T_I e $T_{I\rho}$) é observada para todas as composições estudadas. Os dados adquiridos nesta região são menos reproduzíveis que nas demais regiões, no sentido de que se um novo experimento é realizado sob as mesmas condições em uma nova amostra, a descontinuidade observada estará presente, mas os valores obtidos para a relaxação poderão diferenciar em até uma ordem de grandeza em relação ao experimento anterior. Como mencionado anteriormente, a recuperação da magnetização longitudinal nesta região é evidentemente não exponencial e a relação sinal ruído é menor que para as demais regiões. Este comportamento deve estar, muito provavelmente, relacionado ao processo de cristalização, que por sua vez tem início pouco acima de T_x . O processo de cristalização tem uma cinética complexa capaz de segregar fases cristalinas e, possivelmente estabelecer interfaces entre as fases cristalinas geradas e o remanescente material amorfo. Portanto, conclui-se que os movimentos dos íons flúor nesta região, devem estar condicionados a esta nova estrutura que está se criando com o aumento da temperatura, e

por isso, pode seguir diferentes dinâmicas. Até o momento não foi encontrado na literatura um estudo que relate este tipo comportamento da relaxação magnética nuclear em sistemas vítreos. Apenas um exemplo pode ser encontrado na literatura, onde uma descontinuidade semelhante é observada nos dados de condutividade elétrica em temperaturas acima de T_g , comportamento este que atribuído as possíveis deformações que poderiam ocorrer devido ao amolecimento do material [Teke (1997)].

Para melhor se compreender o efeito da cristalização nas propriedades de transporte iônico, um estudo relativo especificamente a esse respeito foi realizado em amostras tratadas termicamente, sendo que seus resultados e suas discussões foram objetos do próximo capítulo desta tese de doutorado.

4.4 – Referências bibliográficas

1. Abragam A., *The principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
2. Anderson P.W., Halparin B.I., Varma C.M., *Phil. Mag*, 25, 1 (1972)
3. Auler T., Donoso J.P., Frare P.L., Magon C.J., Messaddeq Y., Delben A.A.S.T., *J. Non-Crystalline Solids* 247, 92 (1999).
4. Blache V., Foster J., Jain H., Kanert O., Kuchler R., Ngai K.L.; *Solid State Ionics* 113, 723 (1998)
5. Bobe J.M., Senegás J., Réau J.M., Poulain M., *J. Non Crystalline Solids* 162, 169 (1993)
6. Bobe J.M., Réau J.M., Senegas J., Poulain M.; *Sol St Ionics* 82, 39 (1995)
7. Bobe J.M., Réau J.M., Senegas J., Poulain M.; *J. Non Cryst Sol* 209, 122 (1997)
8. Boyce J.B., Huberman B.A., *Physics Reports* 51 (4) 189 (1979)
9. Bray P.J., Mulken R.V.. *J. Non Cryst. Solids* 80, 181, (1986)
10. Bohnke, Emery J., Veron A., Fourquet J.L., Buzaré J.Y., Florian P. and Massiot D., *Solid State Ionics*, 109, 9775 (1996)
11. Bureau B., Silly G., Buzaré J.Y., Legein C., Jacoboni C.; *J. Phys: Condens. Matter* 9, 6719 (1997)
12. Bureau B., Silly G., Buzaré J.Y., Legein C., Jacoboni C.; *J. Non Crystalline Solids* 258, 110 (1999 a)
13. Bureau B., Silly G., Buzaré J.Y., Legein C., Jacoboni C.; *J. Phys: Condens. Matter* 11, L423 (1999 b)
14. Buznik V.M., Urosovskaya L.N., Galant V.E., Vopilov V.A.; *Glass Phys Chem* 22, 110 (1996)
15. Chigna P., Mustarelli P., Tomasi C., Quartarone E., Scavini M., Sppeghini A., Bertinelli M., *J. Phys. Chem. B* 106, 9802 (2002)
16. Dieckhofer J., Kanert O., Kuchler R., Volmari A., Jain H.; *Physical Review* 55 (22) 14836 (1997)
17. Elliot S.R., Owens A.P., *Phys. Rev. B* 44, 47 (1991)
18. Elliot S.R., Owens A.P.. *J. Non Cryst Solids* 131, 1036 (1991)
19. Estalji S., Kanert O., Steinert J., Jain H., Ngai K.L., *Phys. Rev. B* 43 (10) 7481 (1991)
20. Estalji S., Kulchler R., Kanert O., Jain H., Ngai K.L., *J. de Phys IV, Colloque C2*, 159 (1992)
21. Fontana A., Rocca F. and Fontana M. P., *Phys. Rev. Lett.* 58, 503 (1987)
22. Hasz W.C., Moynihan C.T., Tick P.A., *J. Non-Cryst. Solids* 172-174, 1373 (1994)
23. Ingram M.D.; *J. Non Crystalline Solids* 131-133, 955 (1991)
24. Kamitsos E.I., Yiannopoulos Y.D., Jain H. Huang W.C., *Phys. Rev B*, 54, 9775 (1996).
25. Kanert O., Steinert J., Jain H., Ngai K.L., *J. Non Cryst. Solids* 131-133, 1001 (1991)
26. Kanert O, Kulcher R., Dieckhofer J., Jain H., Ngai K.L., *J. Non Cryst. Sol* 172-174, 1277 (1994a)
27. Kanert O., Kuchler R., Ngai K.L., Jain H., *Phys. Rev.B* 49, 76 - 82 (1994b)

28. Kanert O., Hackmann A., Kuchler R., Ngai K.L., *J. Non Cryst. Solids* 172-174, 1424 (1994c)
29. Kanert O., Dieckhöfer J., Kuchler R., *J. Non-Crystalline Solids* 203, 252 (1996).
30. Kavun V.Ya., Lukiyanchuk G.D., Goncharuk V.K.; *Glass Physics Chemistry* 21, 333 (1995)
31. Kavun V.A., Merkulov E.B., Ignat'eva L.N., Goncharuk V.K, *Glass Phys Chem* 26, 199 (2000)
32. Kawamoto Y., Fujiwara J., *Physics and Chemistry of Glasses* 31 (3) 117 - 121 (1990)
33. Kessler A., Caffyn J. E., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5, 1134 (1972).
34. Kosacki I. and Dynowska E., *J. Cryst. Growth* 50, 575 (1980).
35. Kosacki I., *Appl. Phys. A: Solids Surf.* 49, 413 (1989).
36. Kulchler R., Kanert O., Fricke M., Jain H., Ngai K.L., *J. Non Cryst. Solids* 172, 1373 (1994)
37. Lathrop D. and Eckert H., *J. Am. Chem. Soc.* 111, 3536 (1989).
38. Le Floch M. et al. *J. Phys: Condens. Matter* 10, 5475 (1998)
39. Lu X., Jain H., Kanert O., Dieckhöfer J., Kuchler R., *Philos. Magazine B* 70 (5) 1045 (1994).
40. Lucas J., *Materials Science Forum* 19-20, 3 - 10 (1987)
41. Maxwell R., Eckert H., *J. Phys. Chem.* 99, 4768 (1995)
42. Meyer M., Maass P., Bunde A., *Physical Rev. Letters* 71 (4) 573 (1993).
43. Mustarelli P., Quartarone E., Benevelli F.; *Materials Research Bull.* 32, 679 (1997)
44. Mustarelli P., Quartarone E., Benevelli F.; *J. Non Crystalline Solids* 234, 532 (1998 a)
45. Mustarelli P., Quartarone E., Benevelli F.; *Physical Review B* 58, 9054 (1998 b)
46. Mustarelli P., Tomasi C., Magistris A., Linati L., *Physical Review B* 63, 144203 (2001)
47. Mutolo P.F., Witschas M., Regelcky G., Eckert H.; *J. Non Cryst Solids* 256, 63 (1999)
48. Ngai K. L., *J. Chem. Phys.* 98 (8) 6424 (1993).
49. Omari M., Senegas J., Reau J.; *Sol St Ionics*, 100, 233 e 241 (1997)
50. Omari M., Senegas J., Reau J.; *Sol St Ionics*, 107 281 e 293 (1998)
51. Omari M., Senegas J., Reau J.; *Sol St Ionics* 116, 229 (1999)
52. Ravaine D., Perera W.G., Minier M.. *J. de Physique, Colloque C9*, 407 - 410 (1982)
53. Reinecke T.L., Ngai K.L., *Phys. Rev. B* 12, 3476 (1975)
54. Samara et al., *J. Physical Chemistry of Solids* 40, 509 (1979).
55. Schooman J., Ebert L.B., Hsieh C-H., Huggins R., *J. Appl. Phys.* 46 (7), 2873 (1975).
56. Sen S., Stebbins J.F., *Physical Review B* 55 (6) 3512-3519 (1997).
57. Sen S. and Mukerji T., *J. Non-Cryst. Solids*, 293-295, 268 (2001).
58. Senegas J., Reau J.M., Aomi H., Hagenmuller P., Poulain M., *J. Solid State Chemistry* 60, 159-164 (1985)
59. Senegas J., Reau J.M., Aomi H., Hagenmuller P., Poulain M., *J. Non. Cryst. Solids* 85, 315 (1986 a)
60. Senegas J., Reau J.M., Aomi H., Hagenmuller P., Poulain M.. *J. Non Cryst. Sol* 85, 315 (1986 b)
61. Senegas J., Pulcinelli S.H., *J. Fluoride Chem.* 38, 375 - 389 (1988)
62. Senegas J., Bobe J.M., Reau J.M., *Solid State Communications* 89 (12) 983 (1994)
63. Sidebottom D.L., Gren P. F., Brow R.K., *J. Chem. Phys.*, 108, 5870 (1998).

64. Silva M.A.P., Briois V., Poulain M., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., *J. Phys. Chem. Solids*, 64(1), 95 (2003).
65. Silva M.A.P., Rino, J.P., Monteil A., Ribeiro S.J.L., Messaddeq Y., *Journal of Chemical Physics*, 121 (15) 7413 (2004).
66. Suptitz P., Brink E., Becker D., *Phys. Stat. Solidi B*, 54, 713 (1972).
67. Tatsumisago M., Angel A., Martin S. W., *J. Chem. Phys.* 97 (9) 6968 (1992).
68. Teke M. and Chadwick A., *Mater. Sci. Forum* 239-241, 421 (1997).
69. Uhlherr A., MacFarlane D.R, Bastow T.J., *J. Non Cryst. Sol.* 108, 289 (1989)
70. Uhlherr A., MacFarlane D.R, Bastow T.J., *J. Non Cryst. Sol.* 123, 42 (1990)
71. Wang Y. and Ohwaki J., *Appl. Phys Chem Glasses* 39(5), 281 (1998).
72. Zwanziger J.W., Laughlin J.C., Tagg S.L., *Phys. Ver. B* 56, 5243 (1997).

5 – Vitro-cerâmicas de Flourgermanatos de Cádmio e Chumbo

5.1 – Introdução

Este capítulo é dedicado ao estudo da vitro-cerâmica oxifluoreto $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$. Ao início é descrito uma breve revisão dos trabalhos publicados, cujos objetos de estudo são vitro-cerâmicos ou cristais condutores iônicos e a técnica principal utilizada é a RMN. Na seqüência, estão descritas as concentrações estudadas e os resultados e discussões deste trabalho.

5.1.1 – Estudos de RMN em vitro-cerâmicas de oxifluoretos

Estudos de ressonância magnética nuclear em vitro-cerâmicas de oxifluoretos são ainda muito escassos. Em geral os estudos realizados em vitro-cerâmicas de oxifluoretos utilizam apenas técnicas como DSC, X-Ray e impedância complexa para caracterizar os materiais. Uma vez que a descoberta do potencial de aplicação destes sistemas como eletrólitos sólidos etc, é muito recente, os modelos sugeridos na literatura para os processos iônicos se baseiam apenas em resultados de condutividade iônica, tratando as vitro-cerâmicas de oxifluoretos como materiais compósitos, ou seja, materiais onde nano ou micro-cristais de fluoretos, como o β - PbF_2 por exemplo, estão dispersos na matriz vítrea.

Os poucos trabalhos de RMN encontrados na literatura relatam estudos do processo de cristalização em vitro-cerâmicas através da técnica de ângulo mágico, ou alta resolução, com o objetivo de analisar a cinética da cristalização, como é o caso do grupo do departamento do Colégio Imperial de Londres [Hill (2004a), Hill (2004b), Stamboulis (2004)].

Com isto é possível afirmar que não há na literatura precedentes de estudos dos processos iônicos que utilizam a técnica de RMN em vitro-cerâmicas de oxifluoretos. Isto ressalta grandemente a importância deste trabalho, que será publicado muito em breve.

5.2 – Experimental

Para a realização deste estudo, primeiramente foram preparadas amostras vítreas do $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ utilizando-se a mesma sistemática descrita no capítulo anterior (seção 4.2), variando-se as concentrações de PbF_2 e CdF_2 : $60\text{PbGeO}_3 - x\text{CdF}_2 - (1-x)\text{PbF}_2$ com $x = 0,20,40$. A fim de se obter as vitro-cerâmicas, as amostras vítreas sofreram tratamentos térmicos em temperaturas específicas para cada composição. Estas temperaturas foram selecionadas a partir dos resultados de DSC das amostras vítreas (figura 4.1), nos quais as temperaturas dos picos exotérmicos – correspondentes à cristalização do sistema – foram as escolhidas para a realização dos tratamentos térmicos. A tabela 5.1 indica os valores para cada composição.

Amostra	Trat. Term. (K)
$60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$	613
$60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$	633 e 736
$60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$	747

TABELA 5.1 – Temperaturas de tratamentos térmicos realizados nas amostras vítreas para obtenção das vitro-cerâmicas.

Com exceção do sistema $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratado em $T = 633\text{K}$ por quatro horas, todos os demais sofreram a ação da temperatura descrita na tabela acima por duas horas. A diferença com as demais está no fato de que para o sistema tratado em 633K buscou-se que apenas a fase $\beta\text{-PbF}_2$ fosse cristalizada e esta se apresentasse dispersa em uma matriz vítrea.

5.3 – Resultados e discussões

5.3.1 – DSC e difração de raio-X

Foram realizadas medidas de DSC e raios-X nas amostras cristalizadas com o objetivo de se identificar a presença de resquícios de uma matriz vítrea e as fases cristalinas obtidas após o tratamento térmico. A figura 5.1 ilustra os resultados de DSC das amostras do $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ vítreo e tratado a 633 K por 4 horas e 736 K por 2 horas.

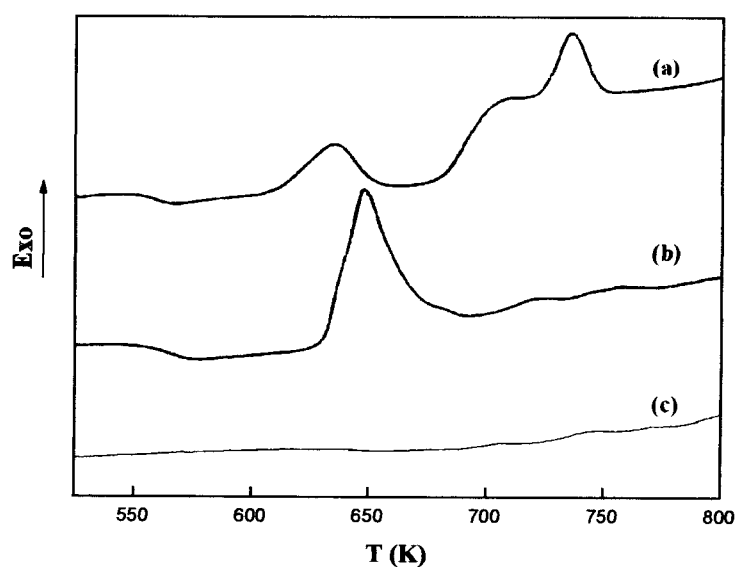


FIGURA 5.1 – Resultados de DSC das amostras (a) vítrea, (b) tratada em 633K e (c) 736K do $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$.

É possível observar nesta figura que após o tratamento térmico em 633 da amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$, a curva de DSC apresenta T_g ligeiramente

acima daquele observado para a amostra vítrea. Um único pico exotérmico em 648 K foi encontrado, o qual está relacionado à cristalização dos germanatos de chumbo e cádmio. Isto tudo indica que o material resultante é uma vitro-cerâmica. Para a amostra tratada em 736K é possível observar a curva de DSC obtida não mais apresenta temperatura de transição vítrea nem picos de exotérmicos, evidenciando o caráter cristalino deste sistema.

Os difratogramas de raios-X das amostras tratadas termicamente podem ser observados na figura 5.3

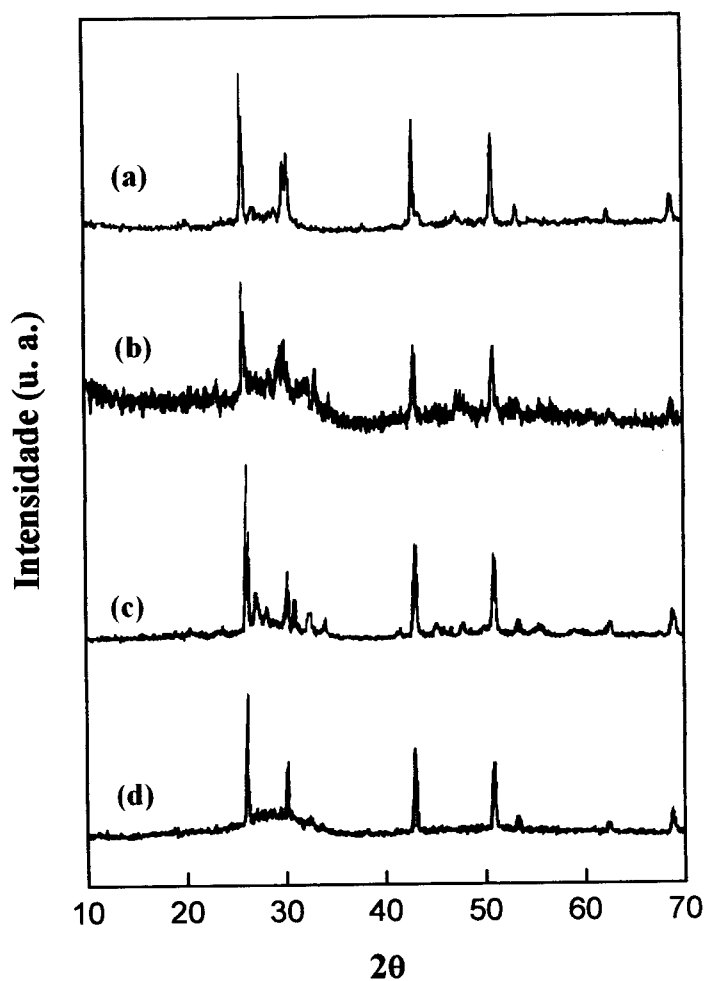


FIGURA 5.2 – Difratomogramas das amostras tratadas termicamente: (a) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$ ($T = 647\text{K}$); (b) $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$ ($T = 613\text{K}$); (c) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}$); (d) $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 633\text{K}$).

Os difratogramas (a), (b) e (c) ilustrados na figura 5.2 mostram que além da fase $\beta\text{-PbF}_2$, foram observadas a presença de outras fases cristalinas tais como: Cd_2GeO_4 , CdGeO_3 , PbGeO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, PbGe_4O_9 , $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$; além de fases do tipo $\text{PbGeO}_{3-x}\text{F}_x$. Para o difratograma (d) apenas a fase $\beta\text{-PbF}_2$ foi observada.

5.3.2 – Condutividade ac

A figura 5.3 ilustra os resultados de condutividade obtidos através do método de impedância complexa descrito na secção 3.1.2, para o sistema vítreo e para a vitro-cerâmica tratada em 633K do $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$.

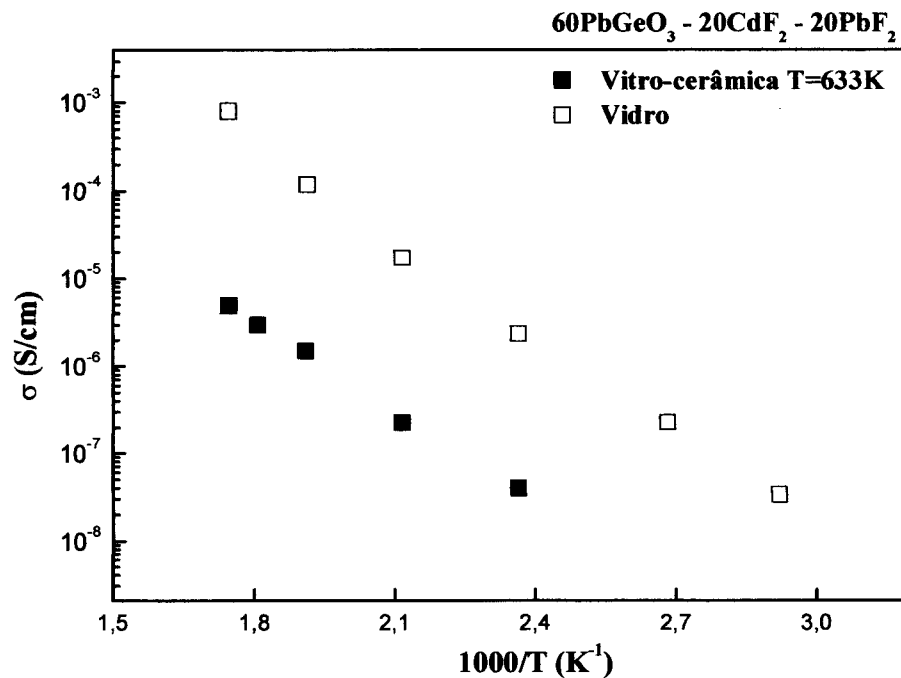


FIGURA 5.3 – Gráfico da condutividade iônica ac em função do inverso da temperatura das amostras vítrea e tratada em 633K do $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$.

Nesta figura é possível observar que para ambos os sistemas a condutividade aumenta gradativamente com a temperatura, evidenciando um comportamento do tipo Arrhenius. Através das inclinações das retas pode-se calcular os valores das energias de ativação para cada sistema utilizando a relação:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

onde k_B é a constante de Boltzman. Esta permite-nos calcular através do coeficiente angular da reta de $\sigma(T)$ a energia de ativação mencionada. O valor obtido é aproximadamente $E_a = 0.7$ eV, tanto para o sistema vítreo como para a vitro-cerâmica. Este valor por sua vez é da mesma ordem do encontrado para o condutor super-iônico β -PbF₂ ($E_a \approx 0,74$ para $300 < T < 550$ K) [Samara (1979)].

Ainda nesta figura, é importante notar que a condutividade observada para a vitro-cerâmica é cerca de duas ordens de grandeza menor que a observada para o sistema vítreo. Várias hipóteses poderiam ser levantadas aqui na tentativa de se justificar esse resultado, uma vez que a fase cristalizada é somente o β -PbF₂, um cristal super-iônico que deveria promover a condutividade na sistema. No entanto esta discussão será realizada ao longo deste capítulo, uma vez que os resultados de RMN contribuem de uma maneira bastante expressiva para a interpretação do comportamento da condutividade.

5.3.3 – RMN do ¹⁹F

5.3.3.a – Espectro estático do ¹⁹F

A figura 5.4 mostra o espectro de RMN do ¹⁹F à 36MHz da amostra 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂ tratada termicamente por duas horas em $T = 736$ K, medido a temperatura de 173K.

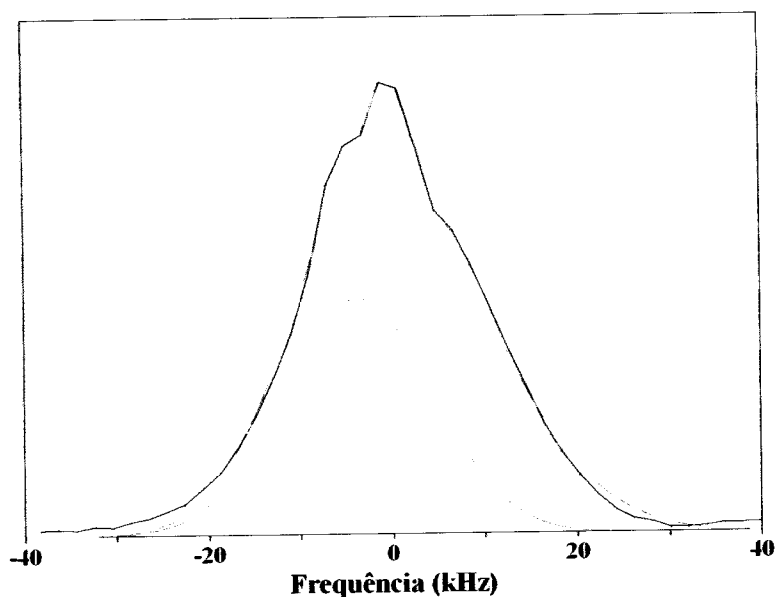


FIGURA 5.4 – Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 113\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratado termicamente em $T = 736\text{K}/2\text{h}$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste de três linhas Gaussianas (azul, verde e lilás).

Nesta figura é possível observar que o espectro exibe uma forma bastante complexa, indicando a existência de múltiplas espécies de flúor. Isto pode ser justificado levando em consideração que no regime de “rede rígida” o alargamento espectral é governado pelas interações dipolares magnéticas $\text{F} - \text{F}$. Logo, o espectro observado será a soma das interações das interações dipolares das diferentes espécies encontradas na amostra. As vitro-cerâmicas de uma maneira geral podem ser consideradas como sistemas compósitos, onde nano cristais de fluoretos (PbF_2 por exemplo) estão heterogeneamente distribuídos em uma matriz desorganizada vítrea ou cristalina. Para o caso específico da amostra da figura ilustrada acima, pode-se afirmar que restaram apenas resquícios da matriz vítrea e que uma grande quantidade de cristais de germanatos formam agora uma matriz

cristalina. Com base nisto o espectro da figura 5.4 foi ajustado através de três linhas Gaussianas, duas mais intensas e uma central de pouca intensidade. Os valores das larguras das linhas e seus respectivos segundos momentos podem ser observados na tabela 5.2.

Curva	ΔH (kHz)	M_2 (G^2)
Verde	24	6,5
Azul	19	4,0
Lilás	5	0,3

TABELA 5.2 – Resultados dos ajustes Gaussianos da figura 5.4

Uma vez que os resultados de raios-X mostraram que a única fase cristalina de fluoretos presente é o β -PbF₂, espera-se então que uma das curvas ajustadas provenham de interações deste tipo de cristal super-iônico. De fato, a linha azul de largura de 19 kHz tem a mesma largura que a observada para o β -PbF₂ [Schooman (1975)]. Uma linha de 19 a 24kHz é esperada para uma solução sólida do tipo Pb_xCd_{1-x}F₂ [Kosaki (1980)], que por sua vez não pode ser observada por medidas de raios-X. Por fim, a presença da linha lilás de 5kHz pode ser justificada pela presença de fases não descritas pelos resultados de raios-X ou mesmo de resquícios de uma matriz vítrea.

A figura 5.5 mostra o espectro obtido em $T = 123K$ para a amostra 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂ tratada termicamente em $T = 633K/4h$.

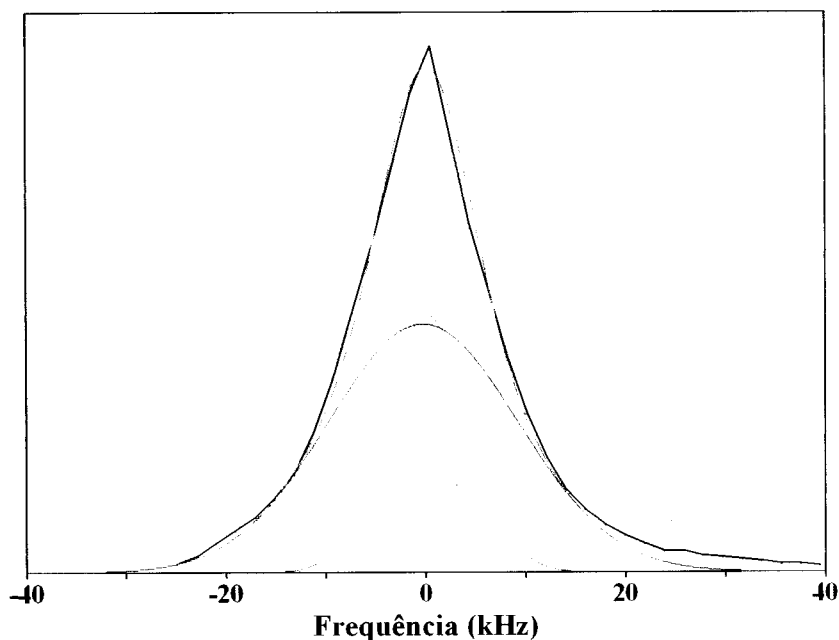


FIGURA 5.5 – Espectro estático de RMN do ^{19}F em $T = 123\text{K}$ do vidro $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratado termicamente em $T = 633\text{K}/4\text{h}$. A linha preta corresponde aos dados experimentais e a linha vermelha ao resultado de um ajuste de três linhas Gaussianas (azul e verde).

Com uma forma mais simples que a observada na figura 5.4, o espectro acima mostra através do ajuste de duas Gaussianas a presença de pelo menos duas espécies de íons flúor. Uma vez que nesta amostra tem-se o $\beta\text{-PbF}_2$ disperso em uma matriz vítrea, é esperado que uma das linhas do ajuste esteja relacionado ao cristal e a outra aos íons da fase vítrea. De fato, uma linha de 22 kHz (azul) é comparável com a largura de linha esperada para o $\beta\text{-PbF}_2$ ($\Delta H_{\beta\text{-PbF}_2} \approx 19\text{kHz}$) [Schooman (1975)]. Por exclusão pode-se associar a linha verde de 10kHz à matriz vítrea.

5.3.3.b – Dependência do espectro estático do ^{19}F com a temperatura

A figura 5.6 ilustra a evolução do espectro de RMN do ^{19}F da vitro-cerâmica $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratada em $T = 736\text{K}/2\text{h}$.

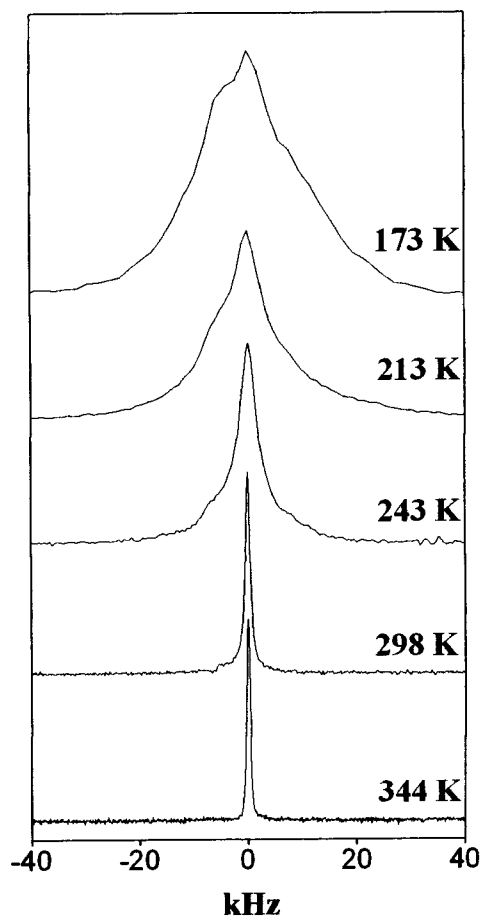


FIGURA 5.6 – Espectros de RMN do ^{19}F da vitro-cerâmica $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ tratada em $T = 736\text{K}/2\text{h}$, obtidos nas temperaturas indicadas na figura.

A forma espectral obtida em baixas temperaturas não é alterada até $T \approx 200\text{K}$, onde a linha espectral começa a se estreitar. Este comportamento é atribuído às modulações das interações dipolares magnéticas $\text{F} - \text{F}$, resultante dos movimentos

dos íons flúor. O estreitamento tem início quando a taxa das flutuações dos campos magnéticos locais é comparável com a largura de linha em baixas temperaturas, ou seja, $\tau_c^{-1} \approx (\gamma^2 M_2)^{1/2}$. Portanto pode-se dizer que a partir de $T \approx 200\text{K}$ os íons de flúor readquirem progressivamente mobilidade iônica. Uma vez que os espectros são muito complexos, não foi possível realizar um estudo mais preciso do estreitamento da linha de RMN para estes sistemas compósitos.

5.3.3.c – Relaxação spin rede

A figura 5.7 ilustra a dependência da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F com a temperatura das vitro-cerâmicas $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}/2\text{h}$) e $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$.

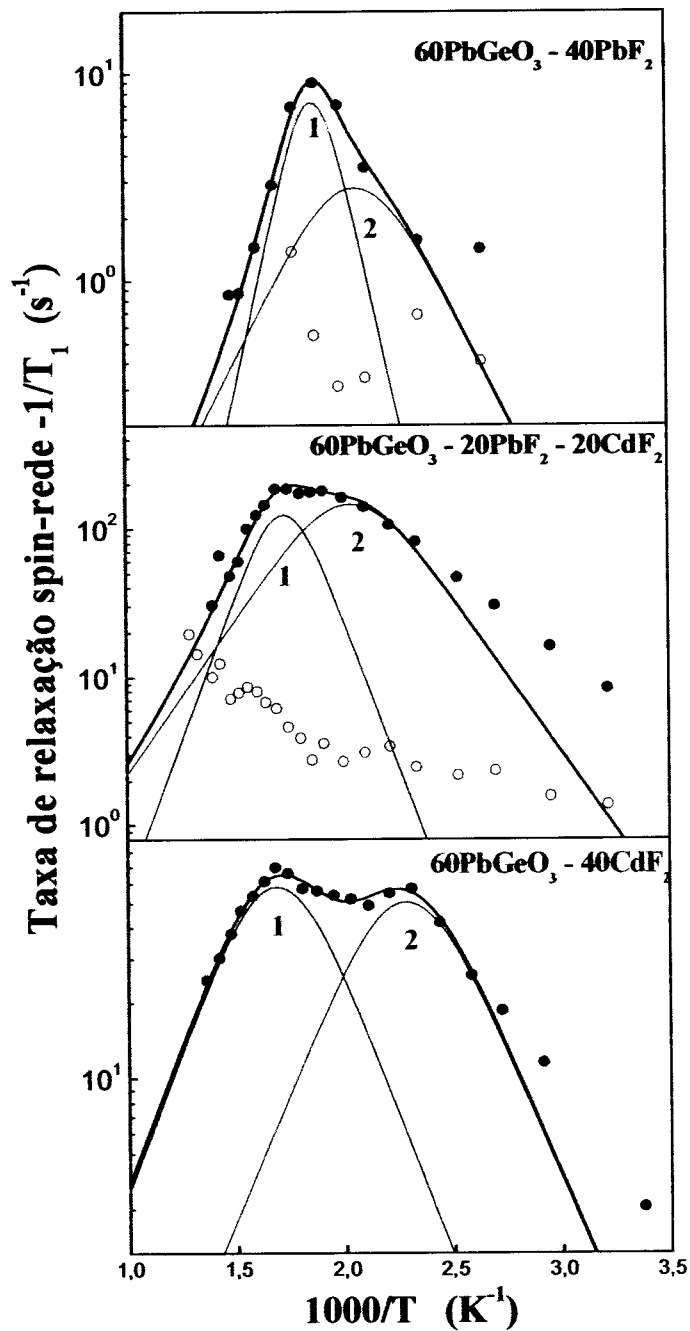


FIGURA 5.7 – Taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F versus a temperatura das vitro-cerâmicas $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{PbF}_2$; $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}/2\text{h}$) e $60\text{PbGeO}_3 - 40\text{CdF}_2$. Linhas azul e vermelha indicam os resultados dos ajustes BPP para os processos 1 e 2 respectivamente.

Nesta figura é possível observar primeiramente que a recuperação da magnetização $M_z(t)$ ao equilíbrio M_{z0} , é uma função de tempo não exponencial. De fato, os dados puderam ser satisfatoriamente ajustados com a soma duas funções exponenciais. A figura 5.8 ilustra o comportamento da magnetização $M_z(t)$ juntamente com o ajuste realizado para a amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}/2\text{h}$) em $T \approx 300\text{K}$.

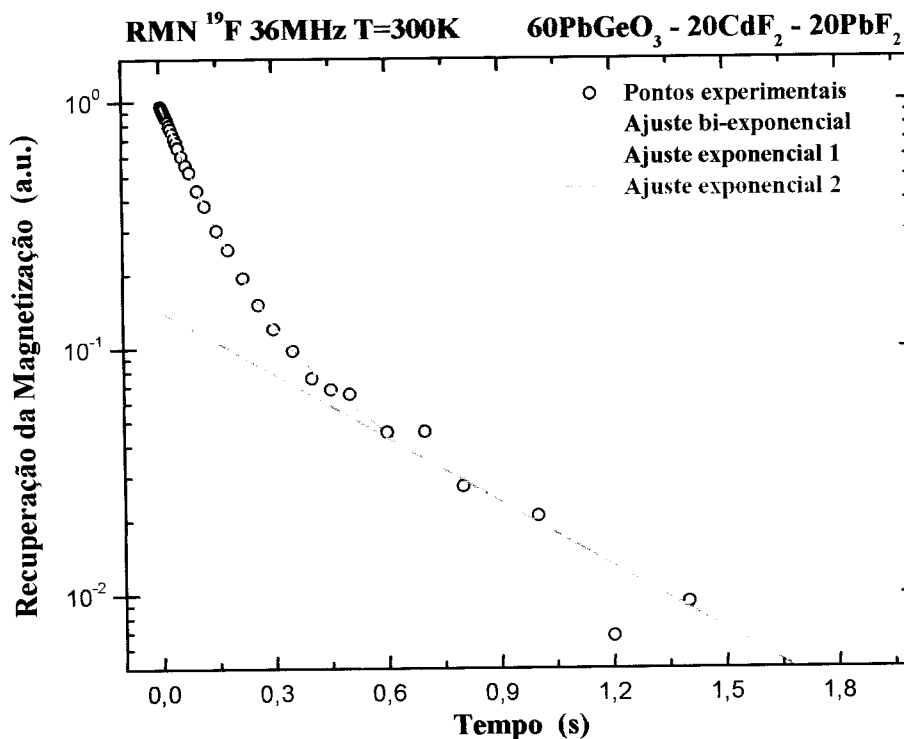


FIGURA 5.8 – Ajuste bi-exponencial da recuperação de $M_z(t)$ ao seu ponto de equilíbrio M_{z0} da amostra $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$ ($T = 736\text{K}/2\text{h}$) em $T = 300\text{K}$.

Uma vez que a recuperação da magnetização é descrita pela soma de duas funções exponenciais, ilustradas na figura 5.8 pelas linhas tracejadas azul e verde, então duas constantes de tempo são encontradas. Assim foi associado para o

tempo curto T_{1a} e para o tempo longo T_{1b} . Isto tudo indica que pelo menos duas espécies de íons F^- são encontradas nestes sistemas. É importante notar que para a amostra $60PbGeO_3 - 40CdF_2$ apesar do gráfico da figura 5.7 não evidenciar T_{1b} , este é presente e foi omitido devido a grande dispersão apresentada por estes dados.

Retornando à figura 5.7, para a vitro-cerâmica $60PbGeO_3 - 40PbF_2$ o tempo de relaxação longo (T_{1b}), considerando os erros experimentais, manteve-se constante abaixo de 540K ($T_{1b} \approx 3,5 \pm 1,5$ s), enquanto que a componente curta (T_{1a}), mostrou uma dependência acentuada com a temperatura para a mesma região. Para a vitro-cerâmica $60PbGeO_3 - 20CdF_2 - 20PbF_2$ ($T = 736K/2h$), a componente longa, (T_{1b}), mostrou-se independente do tempo abaixo de 580K. Acima de 590K, o tempo de relaxação diminui com o aumento da temperatura, chegando a baixo de 50 ms em $T \approx 900K$. Para a componente curta da relaxação desta vitro-cerâmica, uma grande variação pode ser observada em função da temperatura, com a diferença em relação a vitro-cerâmica com 40% de PbF_2 , de que o máximo da taxa de relaxação mostrou-se mais alargado que na anterior. O mesmo ocorre quando a vitro-cerâmica $60PbGeO_3 - 40CdF_2$ é comparada com as demais, mostrando-se esse alargamento um processo gradativo. Utilizando o modelo de BPP (seção 2.5) para fazer um ajuste através da deconvolução das curvas de relaxação, observa-se a presença de dois processos bastante definidos nas componentes curtas (T_{1a}) da relaxação, resultando em dois máximos da taxa de relaxação. Os parâmetros obtidos podem ser observados na tabela 5.3

Vitro-cerâmica	E_1 (eV)	τ_{o1} (s) $\times 10^{-13}$	T_{max} (K)	C_1 (s^{-2}) $\times 10^9$	E_2 (eV)	τ_{o2} (s) $\times 10^{-13}$	T_{max} (K)	C_2 (s^{-2}) $\times 10^9$
60PbGeO ₃ –40PbF ₂	0.77	0.002	535±15	0.4	-	-	-	-
60PbGeO ₃ –20PbF ₂ – 20CdF ₂ (T=736K/2h)	0.60	0.15	620±20	20	0.35	9,0	495±10	22
60PbGeO ₃ –40CdF ₂	0.50	1.8	600±20	9.3	0.40	9.02	445±10	8.5

TABELA 5.3 – Resumo dos parâmetros obtidos através da deconvolução das curvas de relaxação da figura 5.7 utilizando o modelo de BPP.

É interessante notar que o tempo de correlação relacionando ao máximo da taxa de relaxação presente em altas temperaturas (processo 1) ($\tau = 0,62/\omega_0 = 2,7 \times 10^{-9}$ s) é muito próximo do valor relatado na literatura para o β -PbF₂ ($\tau \approx 10^{-9}$ s em $T \approx 620$ K). Portanto, é inevitável a associação do máximo do processo 1 com o cristal super iônico β -PbF₂ presente nas vitro-cerâmicas. Para justificar estes argumentos foram realizadas medidas do tempo de relaxação spin-rede em função da temperatura para a vitro-cerâmica 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂ (T = 633K/4h), onde apenas a fase cristalina β -PbF₂ é presente. A figura 5.9 ilustra os resultados.

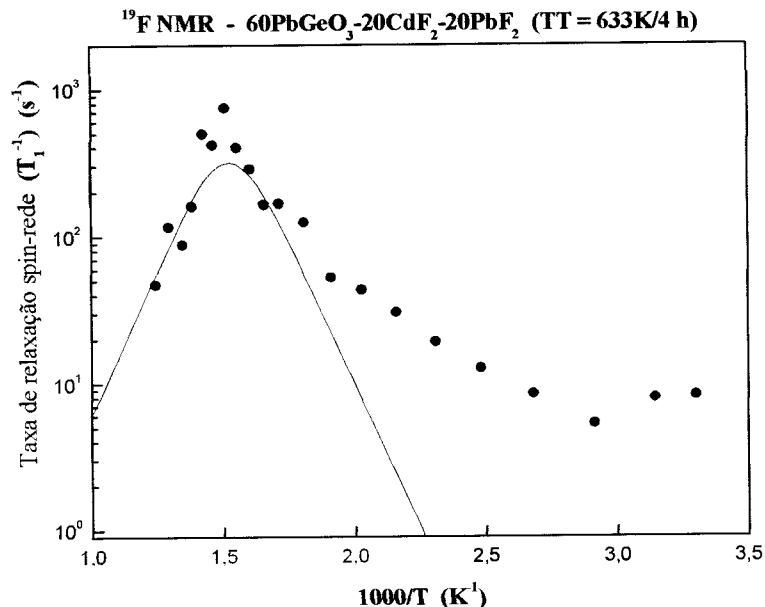


FIGURA 5.9 – Taxa de relaxação spin-rede do ¹⁹F versus a temperatura da vitro-cerâmica 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂ (T = 633K/4h). Linha preta indica o resultado do ajuste BPP.

Nesta figura é possível observar claramente a presença de dois comportamentos distintos: (1) para $T < 520\text{K}$ os dados mostram o comportamento de um sistema vítreo, ou seja, um aumento monotônico da taxa de relaxação com o aumento da temperatura (de 6s^{-1} a 60s^{-1}), mostrando um comportamento termicamente ativado muito semelhante ao observado para o vidro 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂ para $T \leq T_g$, apresentado no capítulo 4; (2) Um máximo da taxa de relaxação bastante expressivo em $T \approx 650\text{K}$, o que implica em $\tau \approx 4,7 \times 10^{-9}\text{ s}$ e $E_a \approx 0,8\text{ eV}$, segundo o ajuste realizado. Da mesma maneira, estes valores obtidos são comparáveis com τ e E_a encontrados para o $\beta\text{-PbF}_2$ na literatura ($\tau \approx 10^{-9}$ em $T = 650\text{K}$ e $E_a \approx 0,7\text{ eV}$) [Boyce (1977)].

Retornando ainda a figura 5.7, enquanto o processo 1 pode ser relacionado ao β -PbF₂, é notável que quanto maior a concentração nominal de CdF₂ na amostra, o máximo do processo 2 desloca-se para mais baixas temperaturas. Isto indica que de alguma forma a quantidade de CdF₂ presente no vidro que sofrerá posterior cristalização através de um tratamento térmico, altera a dinâmica dos íons de flúor relacionados ao processo 2, presentes nas vitro-cerâmicas. Uma hipótese seria que o CdF₂ possibilita a formação de fases mistas como Pb_xCd_{1-x}F₂, a qual seria hipoteticamente relacionada ao processo 2.

Estes resultados de uma forma geral indicam que a dinâmica iônica das vitro-cerâmicas pode ser bastante complexa, misturando processos dinâmicos rápidos e lentos, ou seja, o comportamento típico observado nos materiais compósitos. As propriedades dos compósitos binários – em particular os constituídos de material condutor num meio isolante - vem sendo estudadas por métodos de física experimental e física teórica há muitos anos. Os resultados experimentais encontrados na literatura foram analisados primeiramente por “regras de misturas” (*mixture rules*) e mais tarde por teorias de meio efetivo (*effective media theories*). Desde a década dos 70 os principais modelos teóricos envolveram a teoria de percolação e o conceito de escala (*scaling*).

A maior parte dos trabalhos experimentais nesses sistemas compósitos envolveram medidas de resistividade e de condutividade DC. O estudo da propriedade elétrica em função da concentração volumétrica da componente condutora (ϕ , *volume fraction*) leva a determinação de fração de volume crítica, ou de percolação (ϕ_c , *percolation threshold*). Nessa fração crítica a componente

condutora forma *clusters* infinitos pelos quais se estabelecem os caminhos de condução (*conduction path* ou *pathways*) na amostra.

As vitro-cerâmicas obtidas a partir de tratamentos térmicos de vidros, também podem ser consideradas sistemas compósitos (ver secção 5.1), uma vez que estas são formadas por regiões condutoras dispersas em um meio não condutor. É por esse motivo que as vitro-cerâmicas estão sendo analisadas com base nos modelos citados anteriormente. Recentemente Kuwata e colaboradores estudaram através da RMN do ^{109}Ag as propriedades de transporte do íon prata (Ag^+) nas vitro-cerâmicas obtidas através do tratamento térmico do vidro $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ [Kuwata (2003)]. Nanocristais de $\alpha\text{-AgI}$ com 20 a 30 nm de diâmetro foram identificadas por microscopia eletrônica. As medidas de relaxação nuclear permitiram identificar duas dinâmicas iônicas (Ag^+) no compósito, uma associada aos cristais de AgI e uma outra associada a matriz vítrea. Com base dos parâmetros dinâmicos obtidos dos dados da relaxação nuclear (energias de ativação E_a , e o prefator do tempo de correlação, τ_0) os autores calcularam os tempos de correlação τ , os coeficientes de difusão iônica D e as condutividades iônicas σ nos (1) nanocristais de AgI e (2) na matriz vítrea. O tempo de correlação dos movimentos a uma dada temperatura (213 K neste caso) foram calculados a partir da relação de Arrhenius ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$) e os coeficiente de difusão foram calculados pela expressão $D = \langle r \rangle^2 / 6\tau$, supondo uma distância de saltos r . As condutividade iônica nos nanocristais de AgI e no vidro foram calculadas através da equação de Nernst – Einstein:

$$\sigma = \frac{nDe^2}{kT} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

onde n é a concentração de íons Ag^+ ($n = 1.75 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$). Para comparar as condutividades calculadas (σ_{RMN}) com os medidos (σ_{obs}), os autores corrigiram os valores calculados por um fator $f = \sigma_{obs}/\sigma_{NMR} = 5$. Este fator se origina das diferenças entre τ_{RMN} e τ_{σ} comumente observadas em condutores iônicos vítreos de prata e de lítio [Mustarelli (1998)]. A condutividade da vitro-cerâmica σ_{mix} foi calculada com a expressão de Bruggman:

$$\left(\frac{\sigma_{mix}}{\sigma_c} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\sigma_{mix} - \sigma_d}{(1 - V_d)(\sigma_c - \sigma_d)} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

onde σ_d representa a condutividade da fase dispersa (AgI), σ_c a condutividade da fase contínua (vidro) e V_d é a fração volumétrica da fase dispersa. Com base na análise das linhas espectrais de RMN e das densidades do AgI e do vidro, este parâmetro foi estimado pelos autores em 0.15. A expressão de Bruggman forneceu neste caso o resultado $\sigma_{mix} = 0.055 \text{ S/m}$ a 213 K, ou seja um valor intermediário entre as condutividades calculadas no AgI ($\sigma_d = 0.094 \text{ S/m}$) e no vidro ($\sigma_c = 0.05 \text{ S/m}$) para essa temperatura [Kuwata (2004)]. No entanto, este procedimento, como será mostrado a seguir, não tem o mesmo sucesso quando aplicado em vitro-cerâmicas obtidas a partir de tratamentos térmicos de vidros oxifluoretos. Nestes materiais a condutividade do compósito (vitro-cerâmica) pode chegar a ser uma ou duas ordens de grandeza menor que a do vidro. A condutividade medida no vidro $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ a 530 K, por exemplo, é $\sigma \approx 10^{-4} \text{ S/cm}$ enquanto que na vitro-cerâmica obtida do vidro mesmo vidro tratado em $T = 633\text{K}$, é $\sigma \approx 10^{-6} \text{ S/cm}$ nos mesmos 530 K. Goldammer e col. observaram que a condutividade nos vidros $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ preparados com mais de 15 mol% de PbF_2 , era $\sigma \approx 3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ a 373 K

contra $\sigma \approx 7 \times 10^{-9}$ S/cm na vitro-cerâmica tratada a 573K (ligeiramente acima da T_g). Porém, quando o vidro é tratado em temperaturas mais elevadas, a condutividade da vitro-cerâmica aumenta, chegando muito próximo do valor obtido para o sistema vítreo [Goldammer (1994)].

A expressão de Bruggman aplicada às condutividades obtidas na vitro-cerâmica $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ ($T = 633/4\text{h}$), poderia fornecer um resultado consistente com os valores medidos somente se for levada em conta a contribuição dos íons flúor de baixa mobilidade presentes na vitro-cerâmica. Considerando-se os parâmetros dinâmicos obtidos do estudo da relaxação nuclear para cada um dos processos observados:

- i) Para o máximo observado na vitro-cerâmica entre 620 – 660 K atribuído ao PbF_2 : $E_a \approx 0,8$ eV, $\tau_o = 10^{-14} - 10^{-15}$ s. O tempo de correlação dos movimentos do flúor a 530 K (por exemplo) é 2×10^{-8} s. Supondo uma distância média de saltos de 3Å, o coeficiente de difusão a 530 K é $D \approx 1,25 \times 10^{-9}$ cm²/s (ou $1,25 \times 10^{-13}$ m²/s) e a condutividade calculada com a equação de Nerst – Einstein, supondo uma concentração de íons $n \approx 4 \times 10^{28}$ m⁻³, é $\sigma \approx 0,018$ S/m, valor este consistente com a condutividade medida em PbF_2 nessa temperatura [Boyce (1979), Chadwick (1990)].
- ii) Para a fase vítrea ($T < 520\text{K}$): $E_a = 0.3$ eV. O tempo de correlação obtido através da relação 4.9 em $T = 530$ K é $\tau \approx 10^{-7}$ s. Supondo uma distância média de saltos semelhante a do $\beta\text{-PbF}_2$ (um resultado da medida do segundo momento do ^{19}F no vidro), o coeficiente de difusão obtido é $D \approx 2 \times 10^{-9}$ cm²/s e a condutividade iônica segundo Nerst -Einstein, $\sigma \approx 0,021 \times 10^{-3}$ S/m a 530 K.
- iii) Para os íons flúor de baixa mobilidade pode-se estimar a partir dos dados de T_1 uma energia de ativação de aproximadamente 0,23 eV. Como o máximo da relaxação

desta componente não foi observado, o tempo de correlação dos movimentos dos fluões deve ser muito menor que a frequência de Larmor de laboratório (36 MHz). Com base em medidas de relaxação relatadas em outros condutores iônicos, pode-se assumir que a mobilidade destes íons seja suficiente para fornecer um máximo na relaxação medida no sistema rotante ($T_{1\rho}$). Neste caso a ordem de grandeza do tempo de correlação destes íons a 530 K pode ser estimada em $10^{-5} - 10^{-6}$ s, o que leva a um coeficiente de difusão $D \approx 10^{-11}$ cm²/s e uma condutividade de aproximadamente $\sigma \approx 2 \times 10^{-4}$ S/m a 530 K.

Para aplicar a expressão de Bruggman às condutividades calculadas para o sistema 60PbGeO₃-20PbF₂-20CdF₂, pode-se supor que σ_c é a condutividade da fase de baixa mobilidade e σ_d é a da fase de alta mobilidade (vidro + PbF₂), ambas obtidas acima. Sendo a fração volumétrica da fase dispersa V_d da ordem de 10%, a expressão de Bruggman (Eq. 5.3), considerando $f=5$ para $\sigma_m = f \sigma_{RMN}$, fornece para a condutividade do composto o resultado $\sigma_m \approx 1,35 \times 10^{-5}$ S/cm, o qual é uma ordem de grandeza superior ao valor medido na vitro-cerâmica tratada em 633K. Este resultado indica que a região de flúor de baixa mobilidade não é a única responsável pelas baixas condutividades medidas na vitro-cerâmica, obtida a partir do vidro tratado numa temperatura pouco acima da T_g . Nestes materiais os íons não estão conseguindo formar os caminhos de condução (pathways) eficientes para difusão. Isto se deve, sobretudo, a coexistência no material de:

- regiões isolantes (óxidos como PbGeO₃, Pb₅Ge₃O₁₁ e outros)
- regiões com íons flúor de baixa mobilidade (provavelmente PbGeO_{3-x}F_x)
- vidro 60PbGeO₃ – 20CdF₂ – 20PbF₂
- nano e microcristais de PbF₂

No entanto, assim como Goldammer e col. observaram um aumento da condutividade iônica para a vitro-cerâmica proveniente de um vidro tratado em temperaturas mais elevadas, é esperado que o sistema $60\text{PbGeO}_3 - 20\text{CdF}_2 - 20\text{PbF}_2$, também obedeça a esse comportamento. Porém, não foi possível realizar medidas de condutividade iônica na amostra tratada em 736K. Mas é possível analisar os dados de Goldammer utilizando o modelo da aproximação do meio efetivo (*Effective Medium Approach*), calculando a condutividade da vitro-cerâmica σ_m de $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$. De acordo com este modelo a condutividade σ_m de um sistema binário (compósito) é dada pela expressão:

$$\phi \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} \right) + (1 - \phi) \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + 2\sigma_m} \right) = 0 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

onde σ_1 e σ_2 representam as condutividades elétricas das fases de alta condutividade e de baixa condutividade do compósito, e ϕ é a fração volumétrica da fase de alta condutividade. Esta teoria prediz um valor crítico para este parâmetro (*threshold value*), $\phi_c = 0.33$. A condutividade da fase condutora (PbF_2) medida por eles em $T = 373 \text{ K}$ é $\sigma_1 = 10^{-5} \text{ S/cm}$, e a do vidro tratado a 573K é $\sigma_2 = 7 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ [Goldammer (1994)]. Considerando uma fração volumétrica da fase condutora $\phi = 0.35$ (ou seja, logo acima do valor crítico $\phi_c = 0.33$) a expressão acima fornece o resultado $\sigma_m = 4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ para condutividade da vitro-cerâmica, consistente com o valor medido na amostra $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ tratada em 648K ($\sigma = 5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ a 373 K).

A fim de se verificar este modelo aplicado aos dados de Goldammer nas vitro-cerâmicas de $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$, um estudo envolvendo medidas de condutividade, XRD, SEM e RMN em amostras preparadas com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos seria necessário e por isso fica como proposta

para um futuro próximo. As técnicas de XRD e SEM podem fornecer informações sobre as fases cristalinas e sobre o tamanho e a distribuição (densidade) dos nano ou microcristais na vitro-cerâmica, o estudo de RMN permite caracterizar a mobilidade iônica nas diferentes regiões ou fases, e as medidas de condutividade permite determinar se ocorre um ou mais fenômenos de percolação nas vitro-cerâmicas produzidas a partir de tratamentos térmicos de vidros $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ em altas temperaturas.

5.4 – Referências Bibliográficas

1. Boyce J.B., Mikkelsen J.C., O’Keeffe M., *Solid State Communications* 21, 955 (1977).
2. Boyce J.B., Huberman B.A., *Physics Report* 51, 189 (1979).
3. Chadwick A.V., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, 1157 (1990).
4. Goldammer S., Runge A, Kahnt H., *Solid State Ionics* 70-71, 380 (1994).
5. Hill R.G., Stamboulis A., Law R.V., Hawes J., Henry J., *Poc. VII Symp. On Crystalization in Glasses and Liquids, Phys. Chem. Of Glasses*, 45, 121 (2004a).
6. Hill R.G., Stamboulis A., Law R.V., Clifford A., Towler M.R., Crowley C., *Journal of Non-Cryst. Solids*, 336, 233 (2004b)
7. Kosacki I., Dynowska E., *J. of Crystal Growth* 50, 575 (1980).
8. Kuwata N., Saito T., Tatsumisago M., Minami T., Kawamura J., *Journal of Non-Crystalline Solids* 324,79-91 (2003).
9. Mustarelli P., Quartarone E., Benevelli F.; *J. Non-Crystalline Solids* 234, 532 (1998).
10. Samara et al., *J. Physical Chemistry of Solids* 40, 509 (1979).
11. Schooman J., Ebert L.B., Hsieh C-H., Huggins R., *J. Applied Physics* 46 (7) 2873 (1975).
12. Stamboulis A., Hill R.G., Law R.V., Matsuya S., *Poc. VII Symp. On Crystalization in Glasses and Liquids, Phys. Chem. Of Glasses*, 45, 127 (2004).

6 – Blendas POMA/PEO:LiClO₄

6.1 – Introdução

Este capítulo é dedicado ao estudo da blenda polimérica POMA/PEO:LiClO₄. Ao início é descrita uma breve revisão dos trabalhos publicados sobre estudos da mobilidade iônica em blendas poliméricas através da Ressonância Magnética Nuclear. Na seqüência, estão descritos os métodos experimentais utilizados para a preparação das blendas, os resultados obtidos e as discussões realizadas.

6.1.1 - Estudos de Ressonância Magnética em blendas de condução mista

As técnicas de ressonância magnética também tem sido utilizadas para o estudo da mobilidade das cadeias nos condutores poliméricos mistos. O Grupo de RMN de Polimeros do *Laboratoire de Spectrometrie Physique* de Grenoble liderado pelo Dr J.P. Cohen-Addad, estudou as dinâmicas anisotrópicas dos segmentos das cadeias poliméricas e a estrutura das redes (*networks*) em blendas de poli(óxido de etileno) e poly(methyl methacrylate) PMMA deuterada. Eles estudaram os movimentos aleatórios rápidos por medidas de relaxação longitudinal (spin-rêde) do ¹H, e as restrições de longo alcance distribuídas ao longo das cadeias por relaxação transversal (*T*₂) [Lartigue (1997), Guillermo (1998)]. S. Schantz e colaboradores estudaram por RMN de sólidos a heterogeneidade das blendas de POE e PMMA utilizando o núcleo de spin ½, Xe-129. O deslocamento químico de este núcleo quando adsorvido nos materiais fornece uma medida muito sensível do ambiente químico local [Schantz (1997)]. Os pesquisadores da Universidade de Wisconsin estudaram por RMN do núcleo ²H a dinâmica das cadeias poliméricas em blendas de POE e PMMA em amostras preparadas com POE deuterado (POE-*d*₄). Os resultados das medidas da relaxação spin rede em função da frequência de Larmor (31 a 76 MHz) e da temperatura (300 a 475 K) mostraram que a dinâmica segmentaria do POE-*d*₄ é doze ordens de grandeza mais rápida que a do PMMA [Lutz (2003)]. Este mesmo Grupo realizou um estudo da difusão protônica nas blendas POE – PMMA utilizando a técnica de RMN de gradientes pulsados (¹H PFG-NMR) [Lin (2003)]. Recentemente a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi utilizada para estudar as blendas de polianilina e POE. Estas blendas têm sido propostas para a

fabricação de nanofibras e as técnicas de EPR e susceptibilidade magnética foram utilizadas para pesquisar a desordem estrutural e eletrônica provocada pelo processamento das fibras [Kahol (2004)].

6.2 – Preparação das amostras de POMA/PEO:LiClO₄

A preparação das blendas deste estudo mostrou-se bastante complexa. Durante este processo foram encontrados vários problemas, que por sua vez somente puderam ser contornados através do método de tentativa e erro. Assim, nesta seção será relatada toda a sistemática de preparação utilizada.

Como procedimento inicial foi necessária a purificação do monômero o-metoxianilina ou o-anisidina bem como sua polimerização, para que então na seqüência fosse possível a preparação da blenda polimérica POMA/PEO:LiClO₄. Toda esta etapa foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira do LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) do Departamento de Química da UFSCar.

Síntese da POMA (poli-o-metoxi anilina)

Inicialmente foi necessário realizar uma purificação do monômero o-anisidina, adquirido da Riedel – Dehaën. O método utilizado foi o de purificação por destilação. Este processo aparentemente simples envolve algumas dificuldades experimentais que devem ser tratadas com a devida atenção, tais como a temperatura

da coluna de destilação e a pressão (“negativa”) no interior da mesma. A figura 6.1 ilustra o aparato experimental utilizado na destilação do monômero.

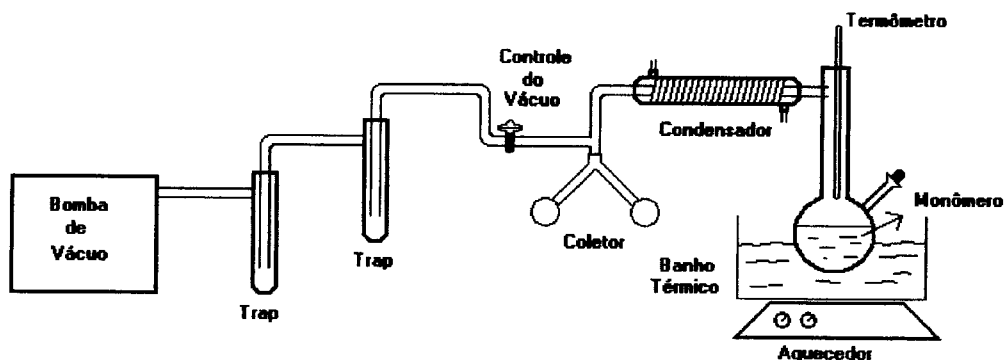


FIGURA 6.1 – Aparato utilizado para a destilação da o-anisidina.

Antes do início do processo, uma pequena quantidade de zinco metálico foi adicionada a o-anisidina. Este componente ajuda na retenção de impurezas durante a purificação.

Como é mostrado na figura 6.1, o aquecimento do monômero é feito através da troca de calor com óleo de silicone, que por sua vez é aquecido por um filamento de Ni-Cr. Este banho térmico é fundamental para que se tenha uma melhor homogeneidade da temperatura no monômero a ser destilado. Para que o início efetivo da destilação seja alcançado é necessário que se atinja um “equilíbrio” entre a temperatura na coluna (cerca de 40°C) com a pressão “negativa” no interior da mesma. Se uma das duas variáveis, por algum motivo, perder o seu equilíbrio, todo o processo será comprometido, ou seja, ou o monômero entra em ebulição ou o processo de destilação não ocorre. Para o controle do vácuo, uma válvula de agulha é utilizada.

Durante o processo de destilação do monômero, as porções obtidas na

início e no final são desprezadas, aproveitando-se apenas a fração intermediária. Isto porque o resultado obtido tanto o início como o fim do processo pode ainda conter impurezas. A cada processo de destilação, é possível obter cerca de 40 ml de monômero.

Obtida a o-anisidina destilada, esta é armazenada em frascos opacos (cobertos com papel alumínio) e em ambiente frio ($T \approx -15^{\circ}\text{C}$). Isto é feito para se evitar a degradação do produto.

A síntese do polímero é realizada da seguinte forma:

Em um becker (1) adiciona-se 25 ml de HCl na concentração de um molar à 0,57 ml de o-anisidina. Em um outro becker (2) adiciona-se ao mesmo volume de HCl à mesma concentração, 0,2852g de persulfato de amônia. O processo de mistura em ambos os becker é realizado por simples agitação. Em uma bureta coloca-se o conteúdo do becker (2), sendo este gotejado no becker (1) que por sua vez está sob agitação e banho de gelo. O processo de gotejamento leva cerca de 50 minutos sendo continuada a agitação por cerca de mais 70 minutos, interando ao todo cerca de duas horas para a realização de polimerização. A figura 6.2 ilustra o aparato utilizado.

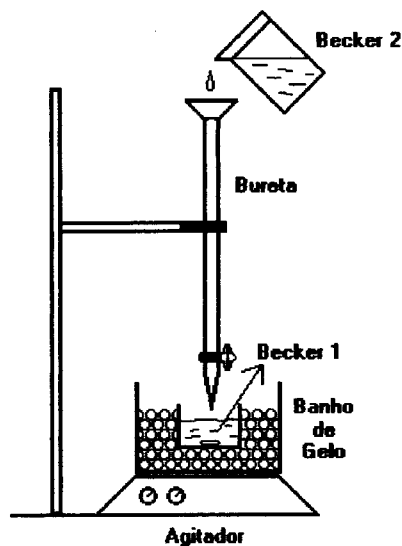


FIGURA 6.2 – Aparato utilizado para a síntese da POMA.

O HCl funciona como veículo para a reação e o peróxido de amônia como agente oxidante. As proporções mencionadas originam-se do fato de que a relação entre as concentrações de monômero e de oxidante deve ser de 4:1, assim para um volume total de 50 ml de HCl, tem-se:

$$V_{mon.} = 50ml(HCl) \cdot \frac{0,1mol(mon.)}{1000ml(HCl)} \cdot \frac{123,15g}{1mol(mon.)} \cdot \frac{1ml}{1,09g} = 0,57ml \quad (Eq. 6.1)$$

↓
A

$$V_{oxid.} = 50ml(HCl) \cdot \frac{0,025mol(oxid.)}{1000ml(HCl)} \cdot \frac{228,2g}{1mol(oxid.)} = 0,2852g \quad (Eq. 6.2)$$

↓
B

onde:

123,15g = MM o-anisidina

1,09g = densidade do o-anisidina

228,20g = MM persulfato de amonia (NH₄)₂S₂O₈

A/B = 4

O resultado da síntese é um líquido esverdeado bastante escuro, que por sua vez caracteriza o estado condutor da POMA. Este líquido é então filtrado sob vácuo primário em filtros de papel. Em seguida, o filtro que contém o polímero é posto para secar em estufa à temperatura de cerca de 50°C. Seco, o polímero facilmente se desprende do filtro de papel. O resultado de toda a operação é uma pequena quantidade de POMA no estado condutor (protonado). A figura 6.3 ilustra o monômero e a fórmula da polimerização.

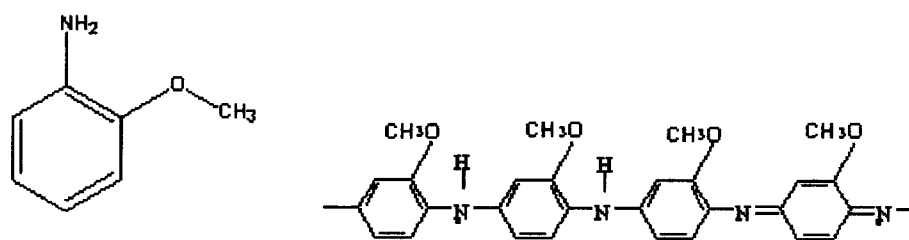


FIGURA 6.3 – Monômero à esquerda e fórmula de polimerização da orto metoxi anilina à direita.

Preparação das blendas POMA:PEO:LiClO₄

A preparação da blenda consiste basicamente de três etapas: (1) secagem e pesagem dos componentes; (2) dissolução/mistura dos componentes; (3) secagem da blenda para retirada de solventes.

As proporções utilizadas entre os componentes são de $[O]/[Li] = 8$ formando o PEO₈:LiClO₄ ($MW_{PEO} = 5 \times 10^6$ g/mol) e porcentagem em mol de 0,1% de POMA em relação ao PEO₈:LiClO₄. A escolha por estas proporções relativas foi baseada nos seguintes fatores: A razão de $[O]/[Li] = 8$ é comumente observada na literatura como sendo uma proporção amorfa com bons valores de condutividade

elétrica ($\sigma \approx 10^{-4}$ S/cm⁻¹ para o PEO₈:LiClO₄) [Tambelli (2002)]; a porcentagem em mol de 0,1% de POMA em relação ao PEO₈:LiClO₄ foi a maior concentração obtida sem que houvesse segregação da POMA.

Na primeira etapa, todos os componentes são secos sob o vácuo de uma bomba primária, cujas temperaturas de secagem são de 70°C para o PEO, 130°C para o LiClO₄ e cerca de 50°C para a POMA, todos por cerca de 48 horas, quando são pesados em ambiente seco.

Na segunda etapa o PEO e o LiClO₄ são dissolvidos em acetonitrila, enquanto que a POMA é dissolvida e dimetil-sulfoxido (DMSO). Uma vez que o DMSO é um solvente bastante contaminante, optou-se por fazer a dissolução da POMA em capela apropriada. Para os demais foi utilizada uma câmara seca.

Uma vez que a POMA é um polímero de difícil dissolução, esta foi realizada sob agitação em $T \approx 45^\circ\text{C}$. Para se obter a concentração de POMA desejada, foi necessário utilizar o método de dissolução progressiva que consiste de se dissolver o produto em uma certa quantidade de solvente, e utilizar apenas uma pequena fração desta solução, podendo-se repetir o processo até que se consiga a concentração desejada. Neste trabalho foram utilizados 0,0024 gramas de POMA para 10 ml de DMSO, dos quais apenas 2 ml foram utilizados para preparação da blenda. Ao adicionar solução da POMA na solução do eletrólito, quase instantaneamente observa-se a mudança de cor da mistura, inicialmente verde escuro passa para um azul claro, indicando que o contato da POMA com a acetonitrila oxidou o polímero condutor. Para se contornar este problema, uma pequena gota de ácido perclórico foi adicionada ao sistema, fazendo com que a blenda se tornasse verde novamente (estado reduzido). Assim, duas amostras foram preparadas, uma no

estado condutor eletrônico ou protonada (verde) e outra no estado não condutor ou deprotonada (azul).

Para obter um parâmetro comparativo dos resultados, uma amostra de eletrólito puro (PEO₈:LiClO₄) também foi preparada e esta seguindo a mesma sistemática de preparação. As quantidades utilizadas para se obter as proporções mencionadas anteriormente foram de 0,6978 gramas de PEO e 0,2107 gramas de LiClO₄.

O processo de secagem (3^a fase) foi realizado em um sistema fechado com a utilização de uma bomba de vácuo. Após a mistura final dos componentes, as “soluções” são postas em uma pequena câmara de aço inoxidável com uma espessa tampa de vidro, a qual suporta seguramente o vácuo de uma bomba primária. A figura 6.4 ilustra a câmara.

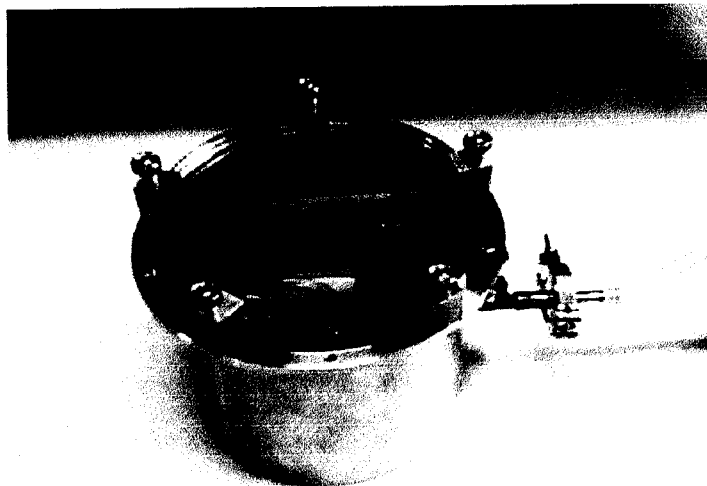


FIGURA 6.4 – Câmara de vácuo para secagem das blendas

Através da conexão por mangueiras de silicone, é colocado na seqüência um alívio valvulado para se controlar o vácuo, um trap imerso em gelo com sal, um trap

imerso em nitrogênio líquido um filtro com peneira molecular e finalmente a bomba de vácuo, sendo tudo isto montado dentro de uma capela de manipulação. O desenho abaixo ilustra o aparato experimental.

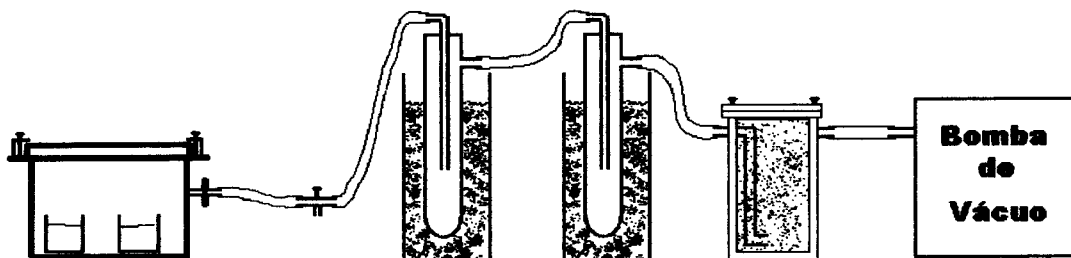


FIGURA 6.5 – Aparato utilizado para secagem das blendas

Este sistema de secagem permitiu a obtenção de uma amostra homogênea e em fase de filme (estado gelatinoso, sendo neste ponto depositados em placas de Petri) em apenas um dia de secagem. Todo o resíduo depositado nos traps foi envasado corretamente e encaminhado ao setor de tratamento de resíduos do campus da USP de São Carlos.

A figura 6.6 ilustra as amostras obtidas:

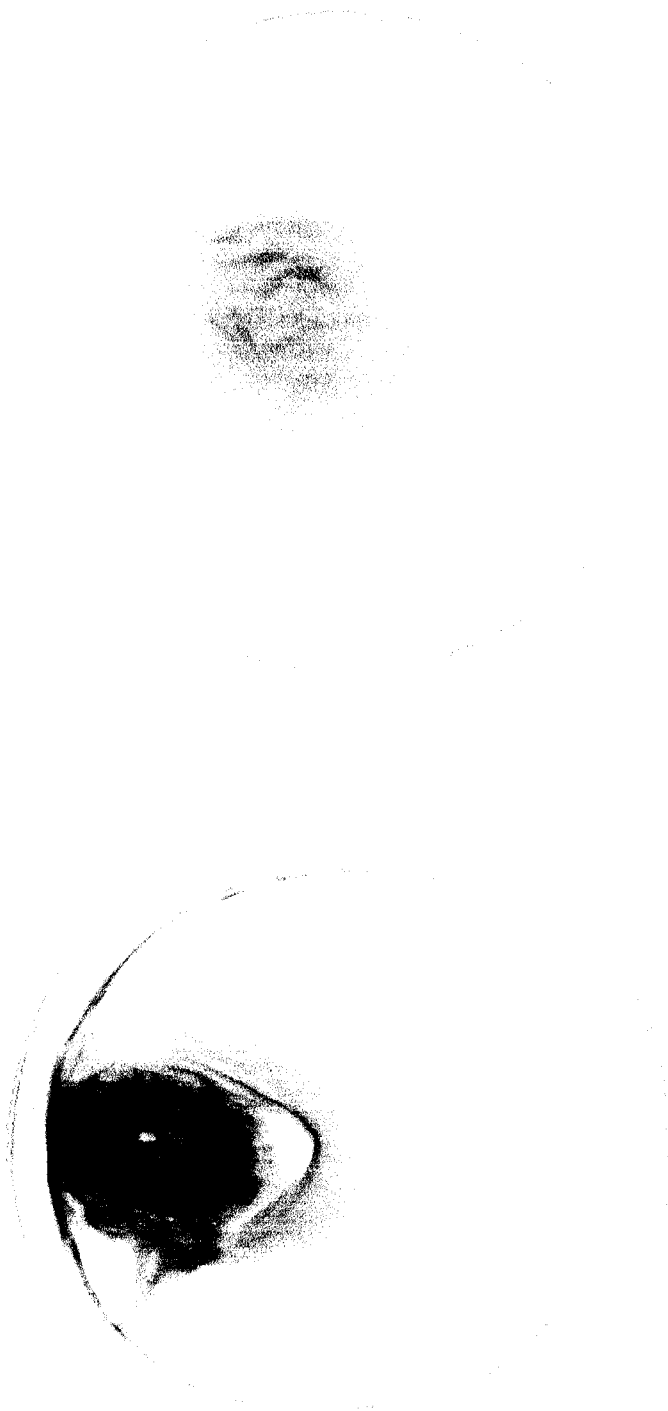


FIGURA 6.6 – Fotografias das blendas PEO₈:LiClO₄/POMA. Acima amostra em estado reduzido (condutor). Abaixo amostra em estado oxidado (não condutor).

Embora as imagens darem a impressão de que houve segregação, ao analisa-las de perto, é visível o fato de que uma “nata” se formou ao centro delas, porém que esta é homogênea sem a presença de pontos espalhados o que indicaria uma espécie de “precipitação” da POMA. Na verdade o que se vê é que devido a maior espessura desta “nata” tem-se que a coloração nesta região é mais acentuada que nas demais, mas é bastante clara a homogeneidade com relação à concentração de POMA por volume da blenda.

Para o término da secagem das amostras, ou seja, para se eliminar resquícios de solventes, as blendas ficaram sob vácuo primário por mais 5 dias em temperatura ambiente e 2 dias em $T = 60^{\circ}\text{C}$.

Secas, uma pequena fração de cada amostra obtida foi encapsulada sob vácuo em um tubo porta amostra para a realização das medidas de RMN. Para as caracterizações, foram utilizados os porta amostras padrões. O armazenamento do restante foi feito em um dessecador, em ambiente escuro e em temperatura de cerca de 5°C , com o intuito de se minimizar a degradação do material ao longo do período deste trabalho.

6.3 – Caracterização das amostras

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações realizadas no sistema PEO:LiClO₄/POMA.

Como mencionado anteriormente este trabalho foi realizado a partir do estudo de três amostras: PEO₈:LiClO₄, PEO₈:LiClO₄/POMA deprotonada e

PEO₈:LiClO₄/POMA protonada. Estes sistemas poderão ser referidos no texto simplesmente como PEO₈:LiClO₄/POMA e PEO₈:LiClO₄/POMA⁺ para a blenda deprotonada e protonada respectivamente.

6.3.1 – Análise térmica por DSC

Medidas de análise térmica por DSC foram realizadas com o objetivo de se obter informações a respeito da dinâmica das fases presentes nas blendas, uma vez que estes materiais são semi-cristalinos a temperatura ambiente. A figura 6.7 ilustra os termogramas obtidos a uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

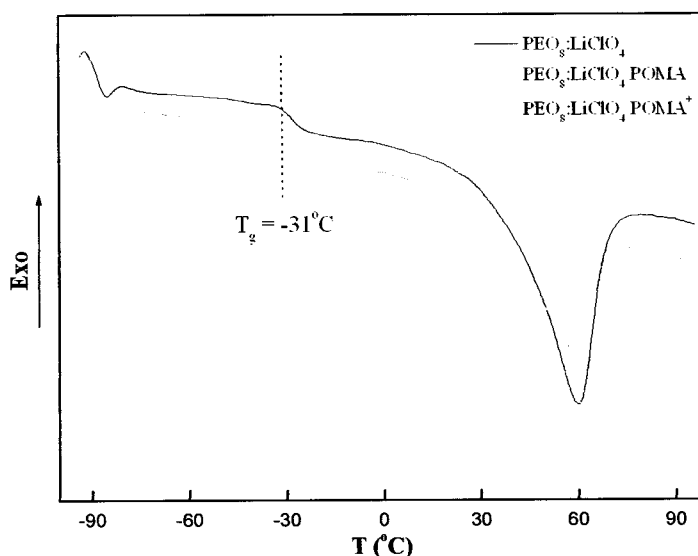


FIGURA 6.7 – Termogramas por DSC obtidos a taxa de 5°C/min dos compostos: Preto – PEO₈:LiClO₄; Vermelho – PEO₈:LiClO₄/POMA deprotonada; Verde – PEO₈:LiClO₄/POMA protonada.

Partindo de baixas temperaturas, os termogramas ilustram em cerca de

-31°C alterações nas linhas de base das três amostras medidas. Este comportamento foi associado à temperatura de transição vítrea T_g de cada material. De fato, eletrólitos poliméricos com base de PEO em geral apresentam $T_g \approx -40$ °C [Tambelli (2002)]. Em cerca de 30°C ou 40°C, as curvas observam o início de um pico endotérmico. Nestas temperaturas tem-se o início da fusão da fase cristalina em cada amostra, ou seja, T_f . Pouco adiante os ápices dos picos T_p são ilustrados. A tabela 6.1 ilustra os resultados obtidos dos termogramas.

Amostra	T_g (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)
PEO ₈ :LiClO ₄	-31,0	30,0	60,0
PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA	-31,0	31,5	58,0
PEO ₈ :LiClO ₄ /POMA ⁺	-31,0	36,5	66,0

TABELA 6.1 – Resultados obtidos dos termogramas por DSC. Os símbolos POMA e POMA⁺ indicam POMA deprotonada e POMA protonada respectivamente.

6.3.2 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

Polímeros ditos condutores eletrônicos, como a POMA por exemplo, são polímeros que possuem, quando em seus estados excitados, a capacidade de conduzir eletronicamente. Nestes sistemas isto ocorre devido à presença de polarons que por sua vez são um estado de excitação estável e que leva estes polímeros ao grau de condutores eletrônicos. Para se obter este estado excitado é necessário que se adicione uma pequena quantidade de um ácido como o HCl por exemplo, o qual faz com que um próton una-se aos os átomos de nitrogênio, presentes na cadeia

polimérica, cuja carga positiva é neutralizada por um ânion Cl⁻ vizinho. Isto tudo provoca um rearranjo da célula unitária, que passa a ter um número ímpar de elétrons, que por sua vez distorce a rede, constituindo assim o portador de carga. Este mecanismo permite o transporte de cargas, mantendo o número total de elétrons da cadeia polimérica constante. Assim, estes elétrons livres, “criados” pelo novo estado excitado do polímero condutor podem ser observados através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica, e quanto maior for o número destes elétrons livres, maior será o estado condutor do polímero e, portanto mais intenso será o sinal de RPE.

As figuras 6.8 e 6.9 mostram os espectros de RPE de onda contínua na banda-X em temperatura ambiente para as amostras preparadas com POMA nos estados não protonado e protonado.

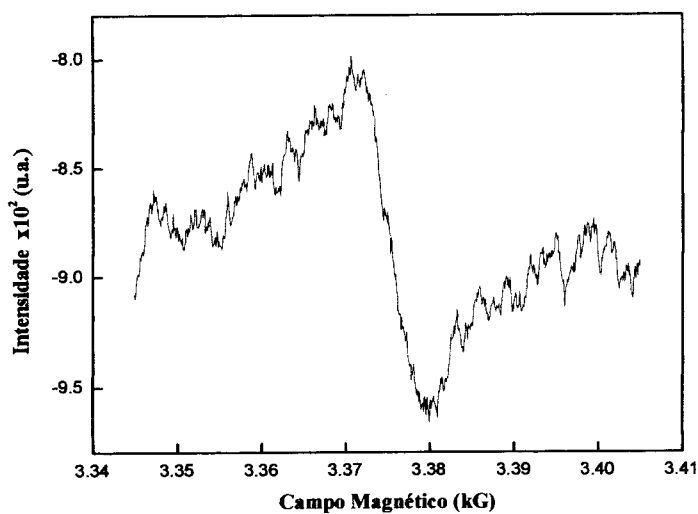


FIGURA 6.8 – Espectro de RPE em temperatura ambiente da blenda PEO₈:LiClO₄/POMA (não protonada).

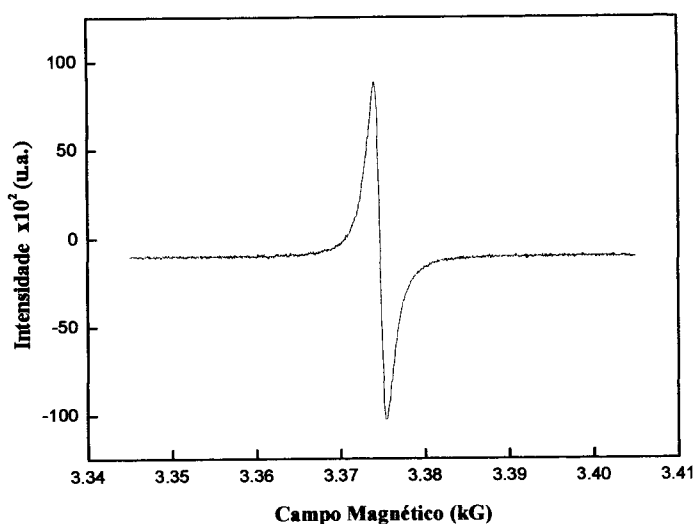


FIGURA 6.9 – Espectro de RPE em temperatura ambiente da blenda PEO₈:LiClO₄/POMA (protonada).

Uma vez que ambos espectros foram medidos sob as mesmas condições experimentais, e mostraram o mesmo valor do fator g efetivo ($g \approx 2,007$) é possível fazer uma comparação quantitativa entre eles. O primeiro fato que chama a atenção é a diferença na intensidade dos espectros, onde o da blenda preparada com a POMA protonada é cerca de duas ordens de grandeza maior que a observada no espectro da blenda preparada com POMA não protonada. Este resultado, como mencionado anteriormente, mostra que o estado de protonação do polímero condutor tem influência direta na intensidade do sinal de RPE, podendo este ser utilizado como instrumento comparativo do grau de condução da POMA no sistema polimérico. Em segundo lugar, as larguras das linhas obtidas também se diferenciaram, sendo de 8 Gauss obtido da blenda com POMA no estado não condutor eletrônico (ou pouco condutora) e 1,5 Gauss para a blenda com a POMA no

estado condutor. Esta diferença entre as larguras pode ter várias explicações. A primeira hipótese é que esta linha observada na amostra preparada com a POMA não protonada pode ser oriunda de um outro defeito no sistema polimérico que não os pólarons. Uma vez que o espectro observado na amostra dopada é cerca de cem vezes mais intenso que o observado para a outra, não podemos dizer que esta linha da amostra não dopada não está presente no espectro da amostra dopada. Se esta linha fosse observada em ambas amostras então poderia se afirmar certamente que (i) a amostra não dopada não possui polarons; (ii) há um outro defeito no sistema provocando esta linha pouco intensa. Uma segunda hipótese é que os polarons existentes na amostra não dopada, por algum motivo estão parados ou tem baixa mobilidade nesta amostra, pois assim as interações seriam significativas e provocariam um alargamento da linha.

6.4 – Ressonância Magnética Nuclear

6.4.1 – RMN do ¹H

6.4.1.a – Espectro estático do ¹H

A figura 6.10 mostra o espectro de RMN do ¹H à 36MHz da blenda blenda PEO₈LiClO₄/POMA, medido a temperatura de -196°C.

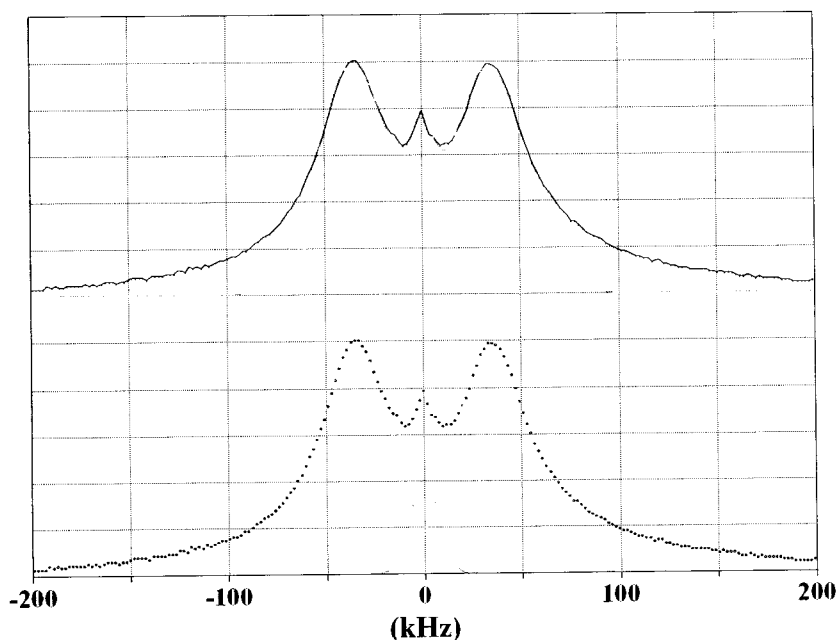


FIGURA 6.10 – Espectro de RMN do ^1H em $T = -196^\circ\text{C}$ da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$. Os pontos e a linha preta denotam os dados experimentais, as curvas verde, lilás e azul são formas Gaussianas utilizadas para o ajuste, a curva vermelha é o resultado da deconvolução.

Como pode ser observado na figura 6.10, o espectro de RMN do ^1H obtido para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ em baixas temperaturas (rede rígida [Abragam (1961)]) é bastante complexo, constituído por uma linha central e um par de satélites laterais separados por aproximadamente 68 kHz ou cerca de 16 Gauss. Este tipo de espectro, com um duplete separado por alguns Gauss, é o esperado para uma interação dipolar de dois prótons ($^1\text{H}-^1\text{H}$) separados de uma distância $r_{\text{H-H}}$ (*duplete de Pake*) [Gutowsky (1950), Abragam (1961)]. Este espectro foi analisado ajustando um linha central de forma gaussiana ($\Delta\nu \approx 17$ kHz) e um par de satélites laterais também de forma gaussiana ($\Delta\nu \approx 45$ kHz). A partir da separação dos picos do duplete foi possível calcular distância interprotônica $r_{\text{H-H}}$ utilizando a relação [Gutowsky (1950)]:

$$\Delta\omega_{H-H} = 3 \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

O valor obtido para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA é de $r_{H-H} \approx 1,7 \text{ \AA}$.

Da mesma maneira foram feitas medidas dos espectros de RMN do ¹H da blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺ e do eletrólito puro PEO₈LiClO₄. Estes estão ilustrados nas figuras 6.11 e 6.12.

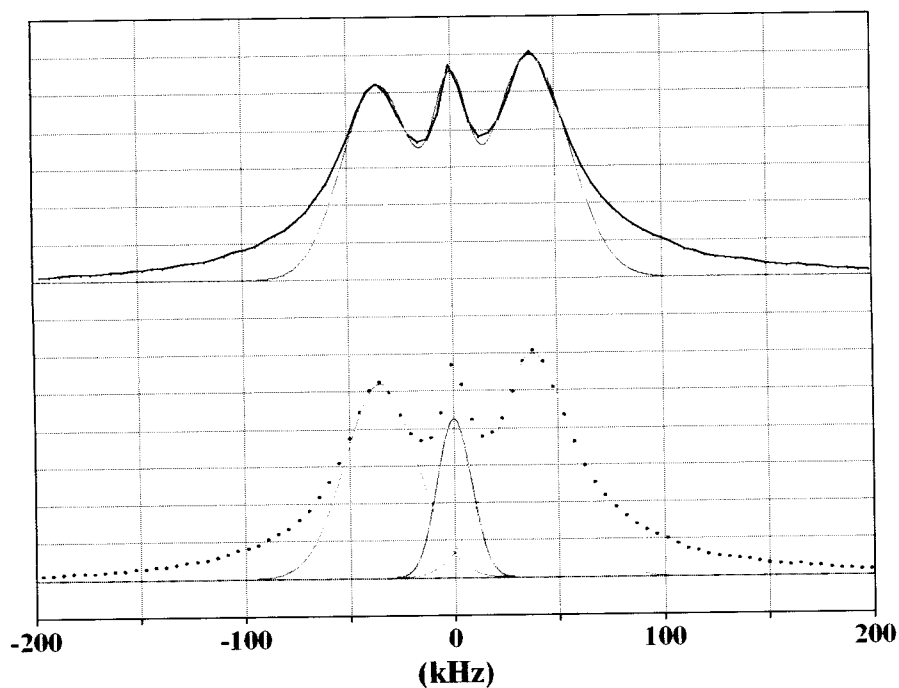


FIGURA 6.11 – Espectro de RMN do ¹H em T = -196°C da blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺. Os pontos e a linha preta denotam os dados experimentais, as curvas verde, lilás de azul são formas Gaussianas utilizadas para o ajuste, a curva vermelha é o resultado da deconvolução.

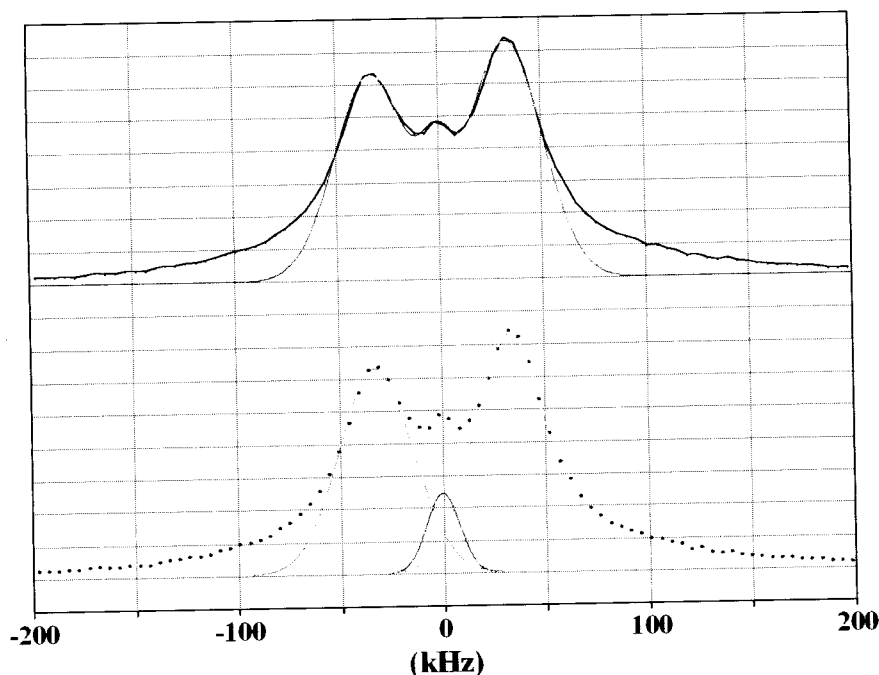


FIGURA 6.12 – Espectro de RMN do ^1H em $T = -196^\circ\text{C}$ do eletrólito $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$. Os pontos e a linha preta denotam os dados experimentais, as curvas verde, lilás e azul são formas Gaussianas utilizadas para o ajuste, a curva vermelha é o resultado da deconvolução.

Semelhantemente ao espectro observado para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$, os espectros obtidos para os dois outros sistemas estudados mostraram-se bastante complexos, com a presença de um duplete e uma linha central. No entanto, as figuras 6.11 e 6.12 mostram uma pequena diferença de intensidade entre os lados do duplete no mesmo espectro. Isto muito provavelmente ocorreu devido a uma excitação não homogênea dos núcleos daquela amostra. Isto pode ocorrer principalmente por limitações de equipamento utilizado. A tabela 6.2 ilustra os resultados dos ajustes realizados nos três sistemas, bem como os valores obtidos para as distâncias r_{H-H} .

	ΔH Duplete (kHz)	ΔH L. Central (kHz)	Separação dos dupletos	r_{H-H} (Å)
PEO ₈ LiClO ₄ /POMA	45	17	68	1,7
PEO ₈ LiClO ₄ /POMA ⁺	45	18	74	1,7
PEO ₈ LiClO ₄	45	17	79	1,65

TABELA 6.2 – Resultados obtidos dos ajustes dos espectros de RMN do ¹H dos sistemas estudados. ΔH indica a largura da linha a meia altura.

Na literatura é encontrado para o H₂O, $r_{H-H} \approx 1,55$ Å e para o CH₂ valores entre $r_{H-H} \approx 1,7$ à 1,9 Å [Gutowsky (1950), Fyfe (1983)]. Isto sugere que os dupletos observados nas blendas e no eletrólito são provenientes principalmente das moléculas de CH₂ pertencentes a cadeia do PEO. No entanto não pode-se descartar que uma pequena quantidade de água esteja presente nos sistemas estudados. Embora durante o processo de preparação tenha sido tomado todo cuidado para que os compostos não absorvessem água do ambiente, os componentes dos sistemas como o PEO e o LiClO₄ são altamente higroscópicos e embora passem por processos de secagem rigorosos, podem conter resquícios de água em meio as suas moléculas. Uma vez que não houve alteração significativa entre os espectros de RMN do ¹H das blendas e do eletrólito puro, pode-se admitir que a POMA não produz interferência substancial nas interações dipolares H – H dos átomos de hidrogênio das cadeias do PEO.

6.4.1.b – Dependência do espectro estático do ¹H com a temperatura

Como descrito na seção 2.7, o aumento gradativo da temperatura faz com que as macromoléculas comecem a se movimentar, que por sua vez provocam flutuações dos campos locais dipolares. Isto faz com que a linha de RMN sofra um processo de estreitamento. Assim, a figura 6.13, ilustra o estreitamento da linha de RMN em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA.

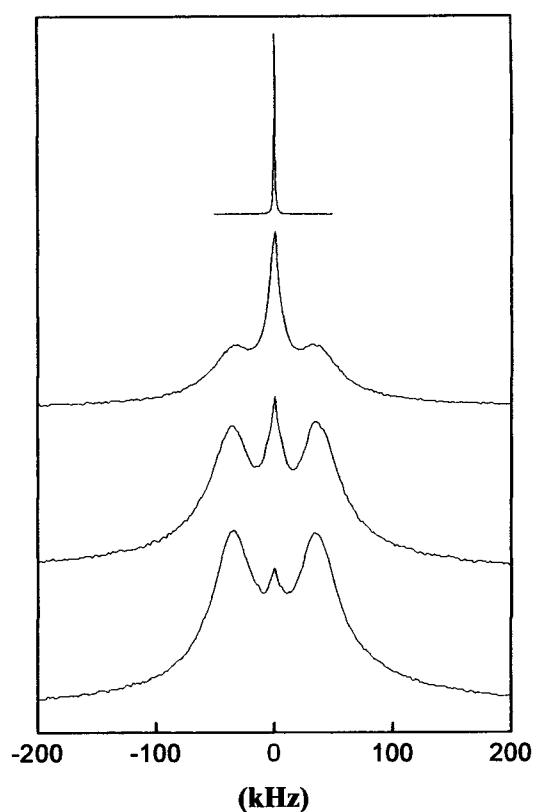


FIGURA 6.13 – Espectros de RMN do ¹H obtidos da blenda PEO₈LiClO₄/POMA, nas temperaturas indicadas na figura.

Em temperaturas acima de -50 °C, a linha se estreita e sua forma se torna gradativamente Lorentziana. Isto ocorre devido aos movimentos segmentários das cadeias poliméricas do PEO, os quais provocam um cancelamento progressivo das interações dipolares (basicamente ¹H-¹H e ¹H-⁷Li), como está descrito na seção 2.7. Assim, a mobilidade das cadeias poliméricas do PEO é suficientemente alta para produzir um estreitamento considerável da linha de ressonância, resultando numa largura residual em altas temperaturas ($\Delta\nu \approx 0,9$ kHz em $T \approx 310$ K), que é somente uma pequena fração da largura de linha em baixas temperaturas ($\Delta\nu \approx 17$ kHz em $T < 250$ K). Em geral, nos eletrólitos poliméricos o início estreitamento de linha de ressonância do ¹H e do ⁷Li ocorrem a cerca da temperatura de transição vítrea, ($T_g = -31$ °C para o POE₈:LiClO₄), o que indica que os movimentos macromoleculares correspondentes devem estar associados com o mecanismo de transição vítrea [Johansson (1996)]. Uma vez que as blendas estudadas são à base de PEO é esperado que possuam o mesmo tipo de comportamento que os eletrólitos poliméricos comuns.

O fenômeno de estreitamento pode ser melhor observado através da figura 6.14, que mostra a largura total a meia altura da linha central em função da temperatura dos sistemas estudados.

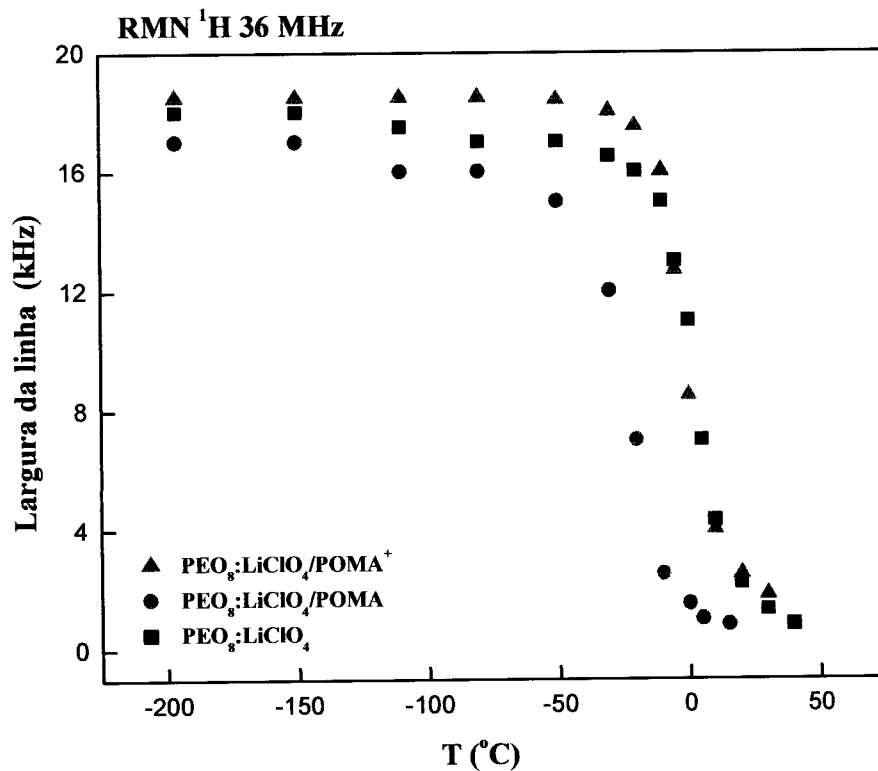


FIGURA 6.14 – Gráfico da largura da linha central à meia altura dos espectros de RMN, em função da temperatura para os sistemas poliméricos: ■ PEO₈:LiClO₄; ● PEO₈:LiClO₄/POMA e ▲ PEO₈:LiClO₄/POMA⁺.

Nesta figura é possível visualizar claramente o processo de estreitamento da linha de RMN das blendas e do eletrólito puro. Uma vez que o estreitamento indica mobilidade, pode-se relacionar a temperatura do início do estreitamento com o início dos movimentos iônicos ou moleculares. Assim, observando a figura 6.14, verifica-se que a blenda não protonada experimenta o estreitamento da linha de RMN do ¹H em mais baixa temperatura, de forma que é possível afirmar que este sistema readquire mobilidade em mais baixas temperaturas que os demais.

6.4.1.c – Relaxação spin-rede

Acima de T_g os movimentos do ^1H das cadeias poliméricas são da ordem de vários kHz a alguns MHz. Desta forma a relaxação é governada pelas flutuações dipolares causadas pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas. Assim, para estudar estes movimentos foram realizadas medidas dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) do ^1H em função da temperatura em todas as amostras. A figura abaixo ilustra a taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura para a blenda no estado não condutor eletrônico (deprotonada).

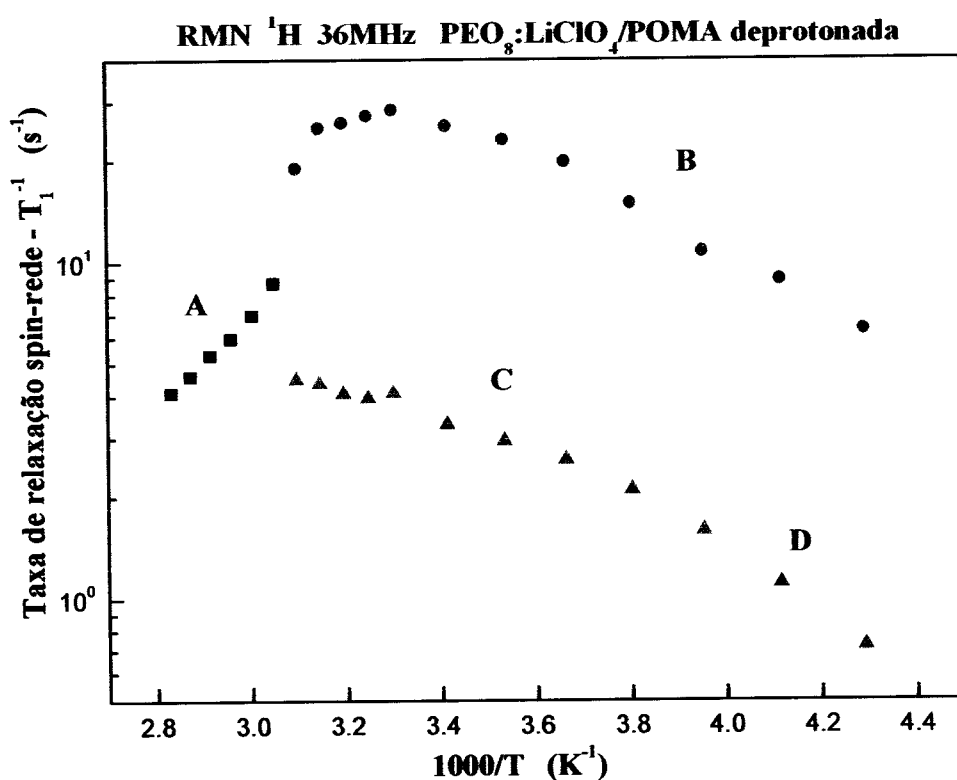


FIGURA 6.15 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA.

Nesta figura observa-se a presença de dois tempos de relaxação para temperaturas entre $-40^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$ e um único tempo para temperaturas maiores que 50°C . Este comportamento de não exponenciabilidade da recuperação da magnetização $M_x(t)$ também foi observado na blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺ e no eletrólito puro PEO₈LiClO₄ (figuras 6.16 e 6.17) e por esse motivo, os gráficos dos resultados das medidas dos tempos de relaxação spin-rede foram divididos em duas regiões: Região I, onde há um só tempo de relaxação, e Região II, onde dois tempos de relaxação são observados.

Em particular para a figura 6.15, na região II é possível observar que o tempo de relaxação curto presente neste intervalo de temperatura possui um máximo na taxa de relaxação spin-rede em $T \approx 30^{\circ}\text{C}$ com $T_1^{-1} \approx 27 \text{ s}^{-1}$. Considerando a relaxação um processo termicamente ativado, pode-se extrair através das inclinações das retas do gráfico de T_1^{-1} versus $1000/T$, o parâmetro energia de ativação, que por sua vez pode ser interpretada como a barreira de energia que deve ser vencida para que ocorram mudanças conformacionais das cadeias poliméricas do PEO. Os valores encontrados para E_a podem ser observados na tabela 6.3. Para o caso específico da componente curta do tempo de relaxação observada na figura 6.15, utilizando-se da condição de máximo, $\omega\tau_c \approx 0,6$, prevista pelo modelo de BPP (descrito no capítulo 2) e τ_c seguindo uma relação de Arrhenius, pode-se calcular o pré fator do tempo de correlação τ_0 e o tempo de correlação τ_c para uma temperatura desejada. Os resultados obtidos, que por sua vez são consistentes com os encontrados na literatura para eletrólitos com base de PEO [Bloise (2001), Tambelli (2002)], estão ilustrados na tabela 6.3. Os processos A – D, estão relacionados às respectivas inclinações das retas do gráfico da figura 6.15.

Processo:	A	B	C	D
E _a (eV)	0,3	0,15	0,1	0,2
τ ₀ (s)	—	8,1,x10 ⁻¹²	—	—
τ _c (s) (T=300K)	—	2,7,x10 ⁻⁹	—	—

TABELA 6.3 – Resultados de parâmetros obtidos através da RMN do PEO₈:LiClO₄/POMA.

Pode-se observar uma pequena variação da energia de ativação para os diferentes processos. No entanto não é observado um máximo da taxa de relaxação para os processos A, C e D, o que impossibilita a determinação do tempo de correlação, parâmetro este, cujo inverso, está relacionado à frequência dos movimentos conformacionais das cadeias poliméricas.

O valor obtido para τ_c do processo B pode ser comparado com o valor obtido por Lartigue et al, nas blendas PEO:PMMA (deuterada). Estes autores observaram um máximo na taxa de relaxação (T₁⁻¹) do ¹H nas amostras com 70% de PEO, medida em 60 MHz, em T ≈ 290 K. Nessa temperatura, τ_c ≈ 3x10⁻⁹ s, que está em bom acordo com o valor obtido em T = 300K para a blenda PEO₈:LiClO₄/POMA [Lartigue (1997)].

A figura 6.16 mostra agora os resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura para a blenda no estado condutor eletrônico.

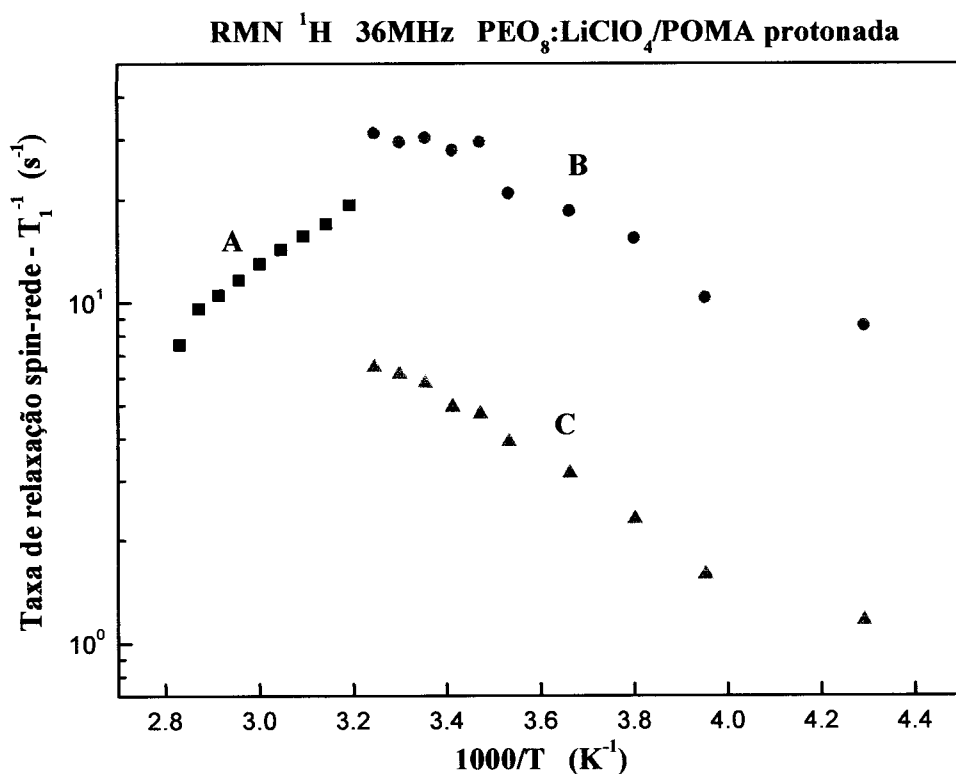


FIGURA 6.16 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ¹H em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺.

Nesta figura pode-se observar um comportamento bastante semelhante ao encontrado para o sistema não condutor eletrônico. Como principal diferença tem-se que não foi observado na região II um máximo da taxa de relaxação spin-rede para o tempo curto. Muito provavelmente a alteração da exponenciabilidade, a qual ilustra uma espécie de descontinuidade dos resultados, não permite que o máximo seja observado através desta técnica de medida, uma vez que este ponto se deslocou para mais baixas temperaturas neste sistema.

As energias de ativação obtidas conforme descrito anteriormente para os diferentes processos do sistema protonado estão descritas na tabela 6.4.

Processo:	A	B	C
E _a (eV)	0,18	0,14	0,17

TABELA 6.4 – Resultados de parâmetros obtidos através da RMN do PEO₈:LiClO₄/POMA⁺.

A figura 6.17 ilustra os resultados da taxa de relaxação spin-rede obtidos para o eletrólito PEO₈:LiClO₄.

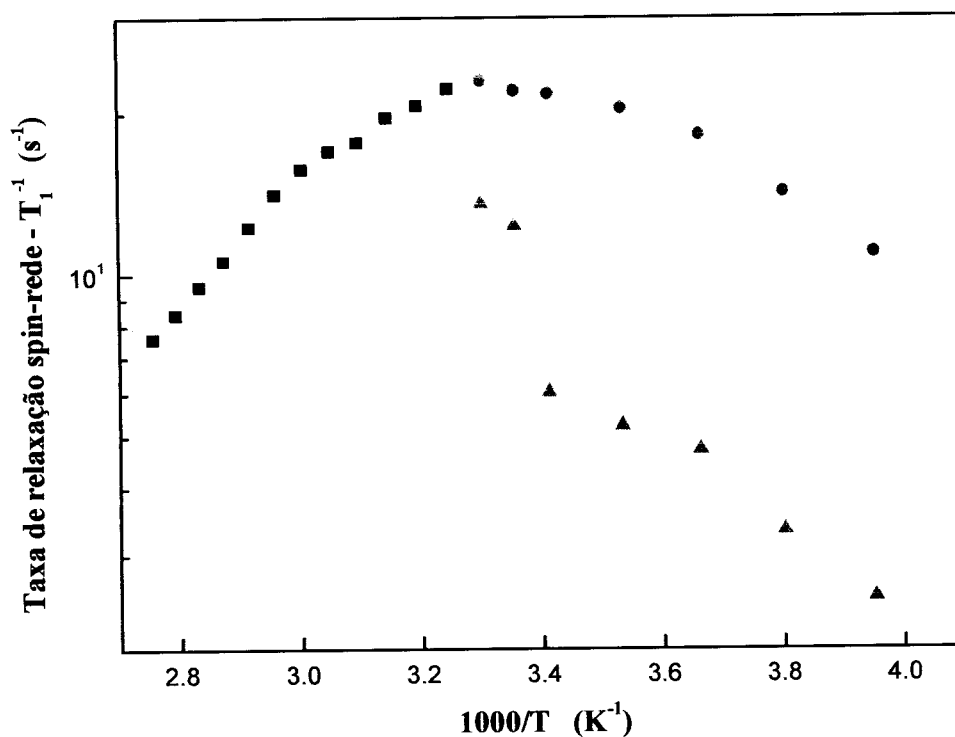


FIGURA 6.17 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ¹H em função da temperatura para o eletrólito PEO₈LiClO₄.

Nesta figura é possível observar a semelhança do comportamento da relaxação spin-rede em função da temperatura entre as blendas e o eletrólito puro.

Isto se deve ao fato de que estes compostos são sistemas semi-cristalinos, ou seja fase amorfa e fase cristalina coexistem num certo intervalo de temperatura. Uma vez que a mobilidade do ¹H provoca flutuações nos campos locais magnéticos e este é um poderoso mecanismo de relaxação e se for considerado que para a região II os núcleos situados na fase cristalina possuem mobilidades mais restritas que os situados nas regiões amorfas, é possível associar o tempo de relaxação longo aos prótons da fase cristalina e o tempo de relaxação curto àqueles prótons da fase amorfa. Esta hipótese mostra também que acima das temperaturas de fusão das fases cristalinas de cada composto é no mínimo razoável se esperar um único tempo de relaxação na região I.

6.4.2 – RMN do ⁷Li

6.4.2.a – Espectro estático do ⁷Li

Núcleos com número quântico de spin $I > 1/2$ possuem um momento de quadrupolo elétrico que interage com o gradiente de campo elétrico gerado pela distribuição de cargas no sítio do núcleo. A intensidade desta interação quadrupolar depende fortemente das ligações químicas, de forma que o espectro e a relaxação quadrupolar do lítio por exemplo somente sofrem alterações se houver mudanças na configuração eletrônica, ou seja nos gradientes de campos elétricos no sítio do núcleo.

Para um sistema poli-cristalino, como os eletrólitos poliméricos por exemplo, é esperado que o espectro de RMN de um spin 3/2 seja constituído de uma

componente estreita devido as transições $1/2 \leftrightarrow -1/2$ e um duplete devido as transições $3/2 \leftrightarrow 1/2$ e $-1/2 \leftrightarrow 3/2$ (Seção 2.4). Por serem estes sistemas heterogêneos e desordenados, é esperado que haja uma distribuição de gradientes de campo elétrico o que resulta em uma forma de linha larga para as transições dos satélites. Esta superposição de uma linha estreita e uma linha larga é tipicamente observada em sistema desordenados [Chung (1991)]. Nos espectros de RMN do ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$) a linha da “transição central” que está associada com a transição entre os auto-estados $1/2$ e $-1/2$, não é alargada pelo acoplamento quadrupolar (em primeira ordem) (Seção 2.4).

O estudo da forma de linha em baixa temperatura nas blendas de PEO₈:LiClO₄/POMA mostrou que os espectros são constituídos de um linha estreita bastante intensa proveniente de interações dipolares e uma linha larga pouco intensa proveniente de interações quadrupolares. A figura 6.18 mostra o espectro de RMN do ${}^7\text{Li}$ obtido em $T = -100^\circ\text{C}$ para a blenda no estado não condutor eletrônico.

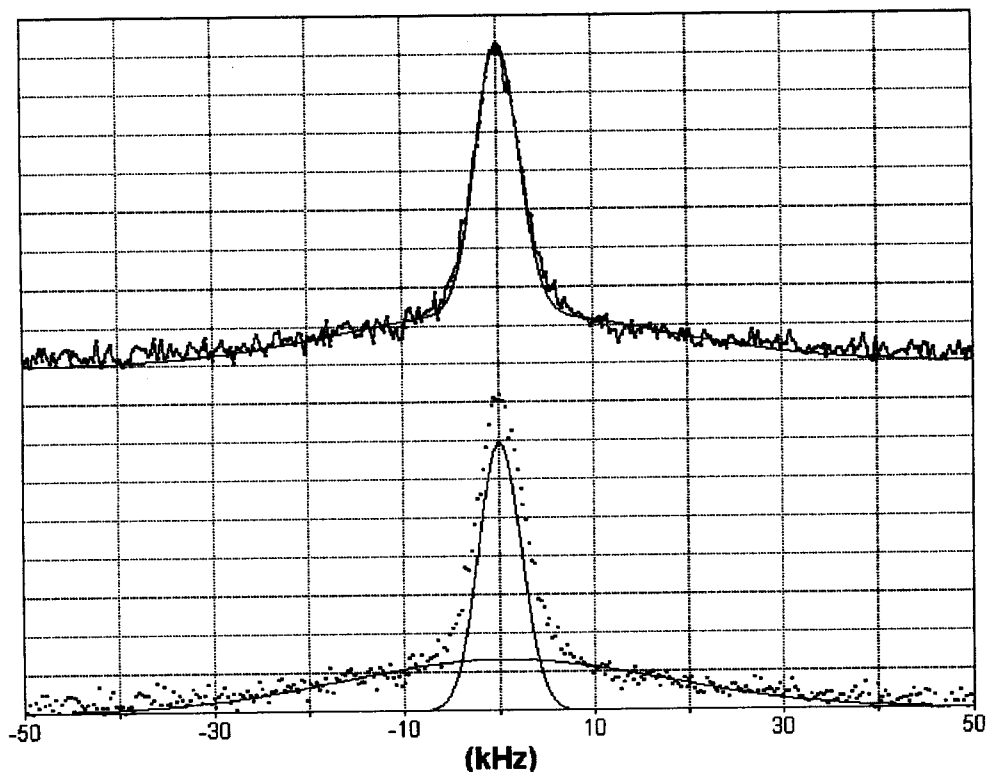


FIGURA 6.18 – Espectro de RMN do ⁷Li da blenda PEO₈LiClO₄/POMA (estado não condutor) em T = -100°C. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.

A figura 6.18 mostra claramente a superposição de duas linhas como mencionado acima. De fato, um espectro com um pico intenso e uma banda alargada nas laterais pode ser visto, evidenciando o caráter quadrupolar do ⁷Li nestes materiais. Assim, os espectros foram ajustados com duas linhas gaussianas, sendo o valor da largura a meia altura de cerca de 5,3kHz para a componente estreita e de cerca de 40 kHz para a componente larga (satélites). É importante salientar que a linha central (estreita) neste caso não é alargada pelo acoplamento quadrupolar (em primeira ordem), logo esta representa apenas interações dipolares magnéticas (Seção 2.4).

Da mesma maneira, foram realizadas medidas do espectro de RMN do

⁷Li em baixas temperaturas para a blenda protonada. A figura 6.19 mostra o espectro de RMN obtido em T = -100°C.

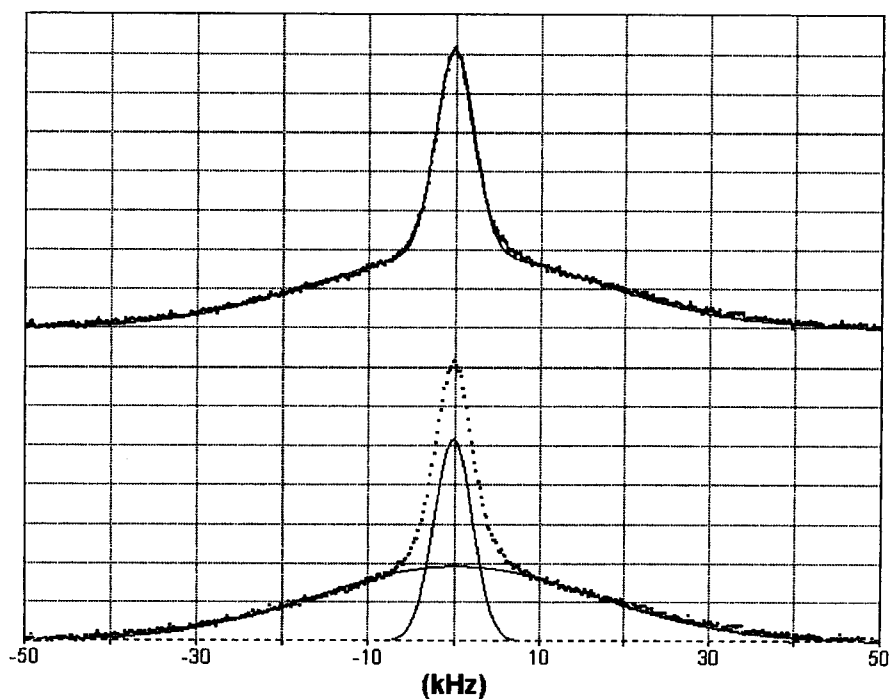


FIGURA 6.19 – Espectro de RMN do ⁷Li da blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺ em T = -100°C.

Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita.

Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.

Como pode ser visto na figura acima, o espectro de RMN para este sistema é muito semelhante àquele observado para a blenda deprotonada, com uma linha intensa devido as transições $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ e uma linha bastante alargada devido as transições $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$. As larguras a meia altura das Gaussianas ajustadas são de 5,3 kHz para a linha dipolar e 40 kHz para a linha quadrupolar, mostrando que tanto as interações dipolares como as interações quadrupolares não foram afetadas pela deprotonação da blenda.

Como forma de se ter uma referência, foi medido também o espectro

de RMN do ⁷Li para uma amostra do eletrólito PEO₈:LiClO₄, nas mesmas condições das anteriores. A figura 6.20 ilustra o espectro obtido para o eletrólito puro em T = -100 °C.

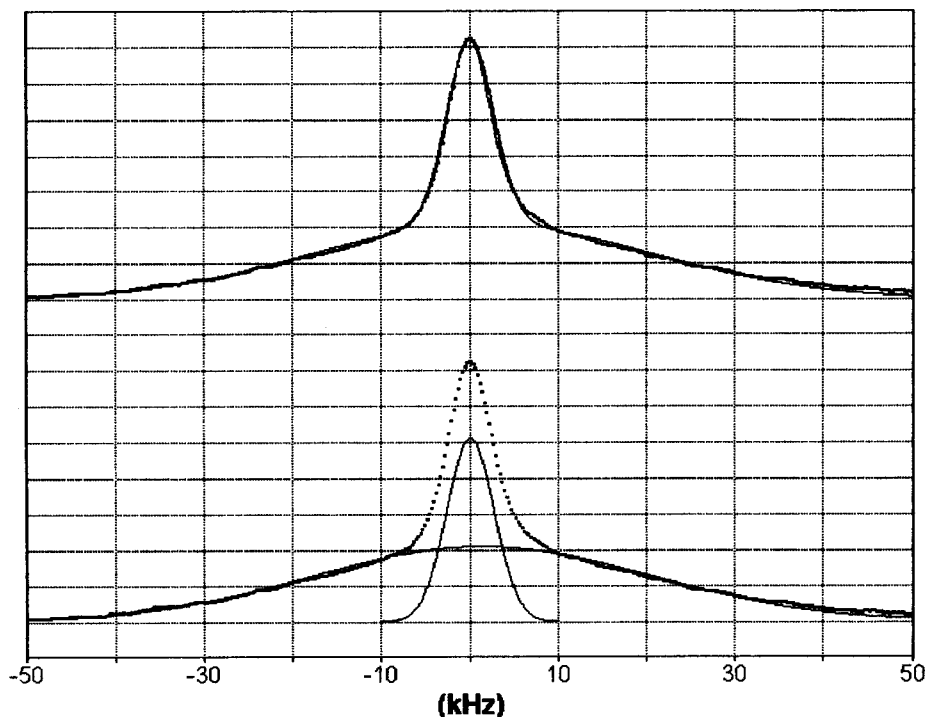


FIGURA 6.20 – Espectro de RMN do ⁷Li do eletrólito PEO₈LiClO₄ em T = -100°C. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.

A figura 6.20 mostra um espectro muito semelhante aos anteriores, como era esperado, no entanto, os valores das larguras das linhas Gaussianas ajustadas são agora um pouco maiores. A linha dipolar ajustada possui para o eletrólito puro largura a meia altura de 6,3 kHz e a linha quadrupolar 45 kHz. Este resultado mostra que de alguma forma a adição da POMA altera a intensidade das interações dipolares. Isto será discutido logo adiante.

Através de medidas de desacoplamento dipolar ⁷Li – ¹H, técnica que

permite anular as interações dipolares entre os núcleos, é possível calcular a contribuição destas interações a partir da largura da linha de ressonância do ⁷Li. A figura 6.21 mostra o caso da blenda deprotonada.

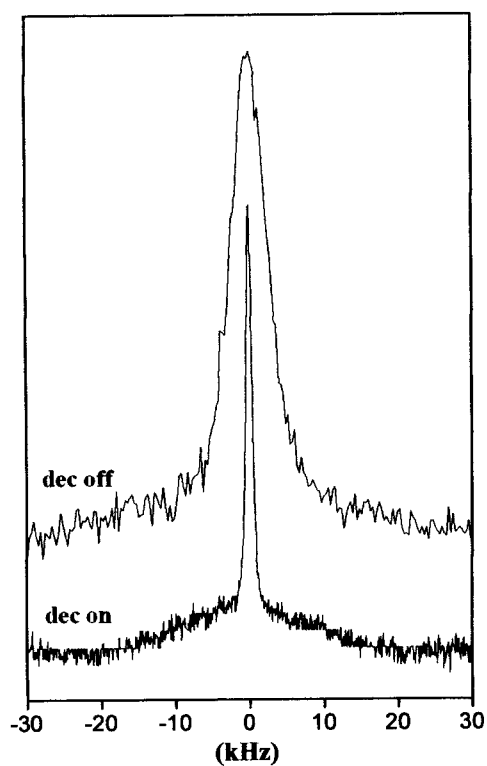


FIGURA 6.21 – Espectros de RMN do ⁷Li da blenda PEO₈LiClO₄/POMA em T = -100°C. Em cima espectro padrão. Em baixo espectro com desacoplamento ⁷L – ¹H.

É evidente nesta figura um estreitamento bastante intenso da linha dipolar. A figura 6.22 mostra o espectro com desacoplamento isoladamente e seu respectivo ajuste.

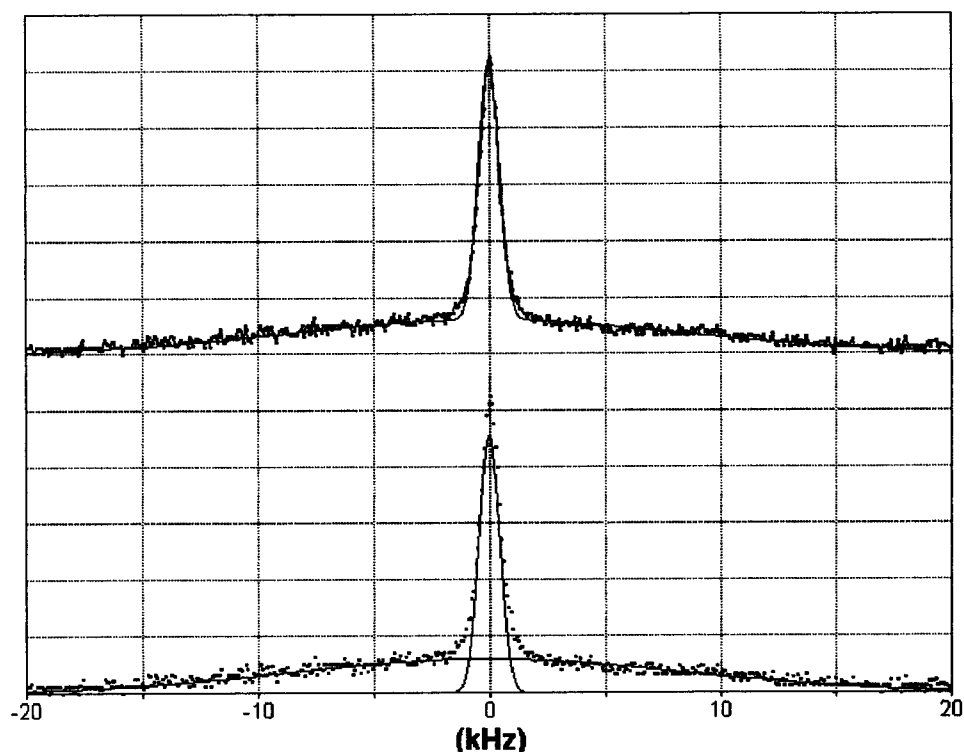


FIGURA 6.22 – Espectro de RMN do ${}^7\text{Li}$ da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}$ no estado não condutor em $T = -100^\circ\text{C}$ com desacoplamento ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.

Do ajuste de forma gaussiana obteve-se uma largura total a meia altura para a linha dipolar de cerca de 1kHz contra 5,3 kHz para o espectro medido sem desacoplamento dipolar ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$, indicando uma forte interação entre o ${}^7\text{Li}$ e os prótons das cadeias do PEO (lembrando que a quantidade de POMA na amostra é muito pequena se comparada à quantidade de PEO). Uma vez que os demais núcleos existentes na amostra cujos isótopos que possuem momento magnético nuclear diferente de zero (${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{N}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{35}\text{Cl}$, ${}^{36}\text{Cl}$, ${}^{37}\text{Cl}$ e ${}^6\text{Li}$), ou possuem abundância natural e/ou constante magnetogírica muito pequenas ou suas quantidades totais na amostra são desprezíveis. Assim, é possível afirmar com bastante segurança que a

linha desacoplada observada na figura 6.22 é proveniente das interações dipolares ⁷Li - ⁷Li. Com isto, as distâncias médias Li – Li e Li – H podem ser calculadas através da relação de Van Vleck e o valor de M₂ pode ser obtido da largura total a meia altura da linha gaussiana ajustada (Seção 2.6). A tabela 6.5 ilustra os resultados obtidos para a blenda deprotonada:

	Dec Off	Dec On
ΔH (kHz)	5,3	1,0
M ₂ (G ²)	1,85	0,07

TABELA 6.5 – Resumo dos resultados das medidas da largura da linha dipolar e do segundo momento calculado para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA no estado não condutor em T = -100°C.

Utilizando as relações de Van Vleck, obtém-se a distância média Li – Li de aproximadamente 3,8 Å, que por sua vez é pouco maior que a distância média entre dois oxigênios consecutivos na cadeia do PEO (~ 3Å).

Assumindo que cada Li, como resultado da complexação, esteja rodeado por oito prótons (este número pode variar entre 6 e 12) a distância Li – H calculada é de 3 Å.

Estes mesmos resultados foram obtidos para a blenda protonada. As figuras 6.23 e 6.24 mostram a comparação entre os espectros com e sem desacoplamento dipolar Li – H e o ajuste do espectro com desacoplamento, respectivamente.

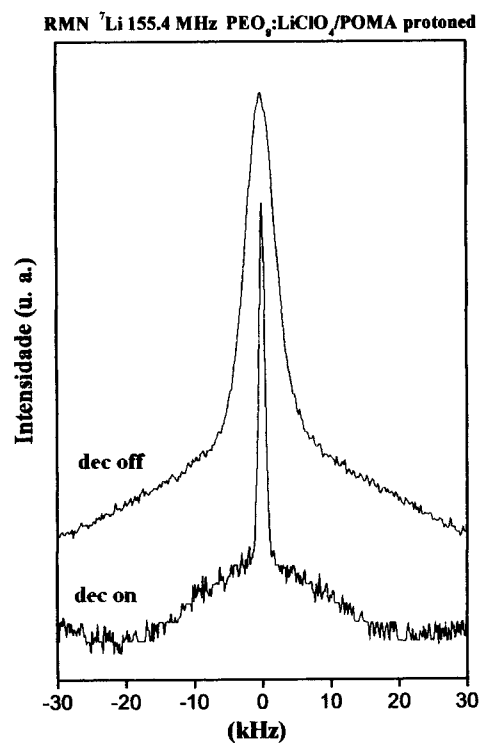


FIGURA 6.23 – Espectros de RMN do ⁷Li da blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺ em T = -100°C. Em cima espectro padrão. Em baixo espectro com desacoplamento ⁷L – ¹H.

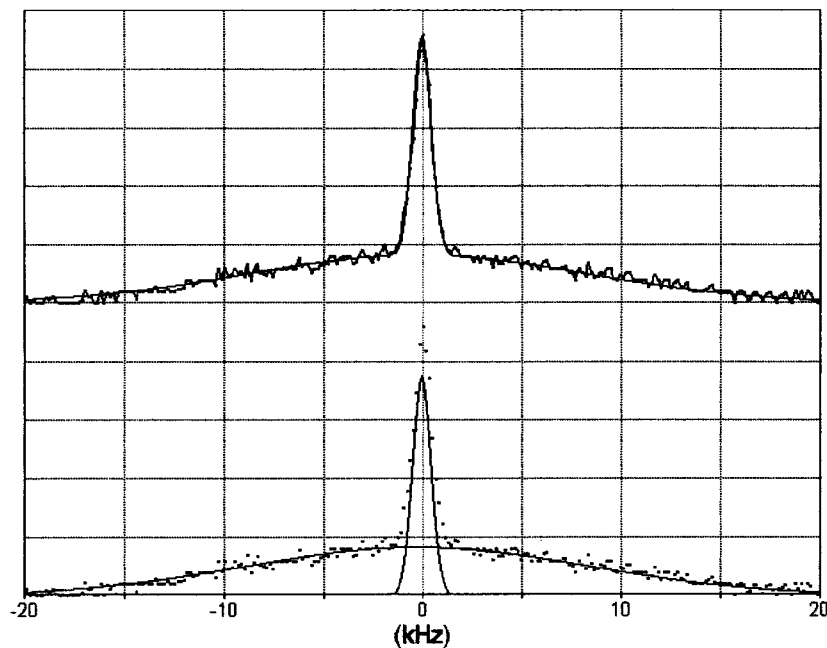


FIGURA 6.24 – Espectro de RMN do ${}^7\text{Li}$ da blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$ em $T = -100^\circ\text{C}$ com desacoplamento ${}^7\text{Li} - {}^1\text{H}$. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.

A tabela 6.6 ilustra os resultados obtidos para a blenda protonada:

	Dec Off	Dec On
ΔH (kHz)	5,3	1,0
M_2 (G ²)	1,85	0,07

TABELA 6.6 – Resumo dos resultados das medidas da largura da linha dipolar e do segundo momento calculado para a blenda $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4/\text{POMA}^+$ em $T = -100^\circ\text{C}$.

Supondo as mesmas condições, as distâncias médias Li – Li e Li – H são portanto 3,8 Å e 3 Å respectivamente.

A fim de se ter um fator de comparação, ou seja, estabelecer o grau de interferência da adição da POMA nas interações dipolares devido a variação das distâncias nucleares citadas acima, a mesma sistemática de medidas foi utilizada para a amostra de PEO₈:LiClO₄ puro. As figuras 6.25 e 6.26 mostram a comparação entre os espectros com e sem desacoplamento dipolar Li – H e o ajuste do espectro com desacoplamento, respectivamente para este eletrólito.

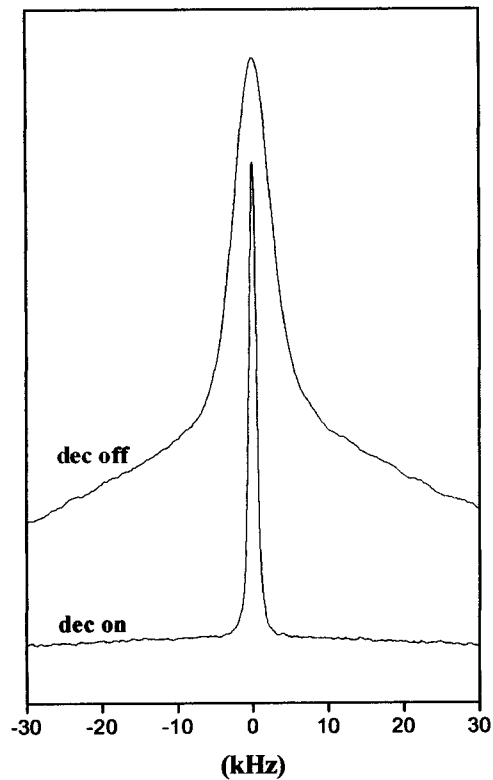


FIGURA 6.25 – Espectros de RMN do ⁷Li do eletrólito PEO₈LiClO₄ em T = -100°C. Em cima espectro padrão. Em baixo espectro com desacoplamento ⁷L – ¹H.

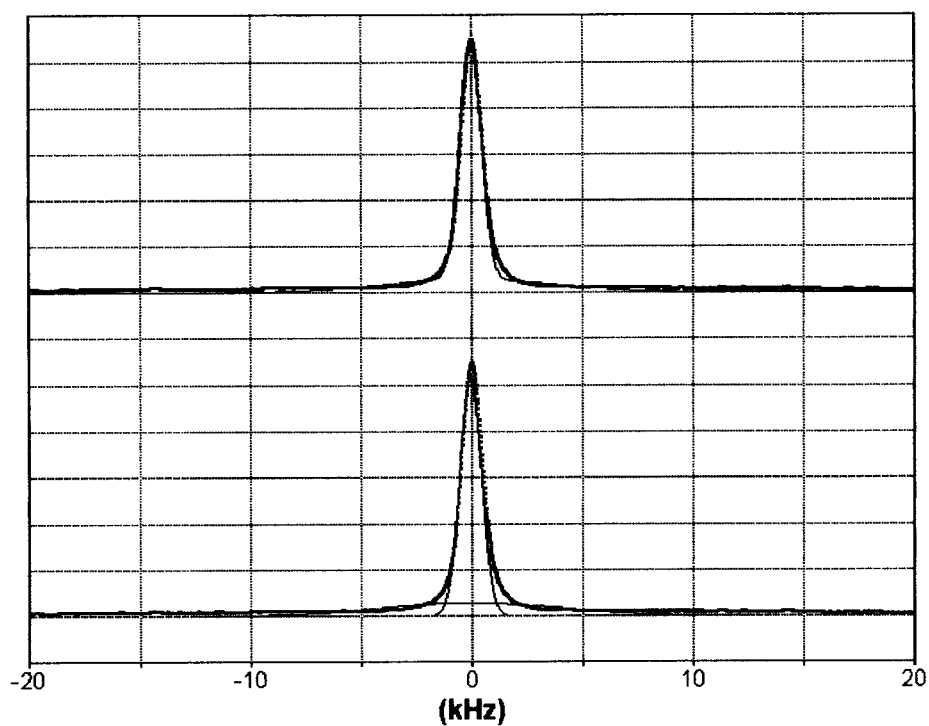


FIGURA 6.26 – Espectro de RMN do ⁷Li do eletrólito PEO₈LiClO₄ em T = -100°C com desacoplamento ⁷Li – ¹H. Acima: ajuste com a superposição de duas linhas Gaussianas, uma larga e uma estreita. Abaixo: linhas Gaussianas utilizadas para o ajuste.

Da mesma forma a tabela 6.7 ilustra os resultados obtidos para o eletrólito puro.

	Dec Off	Dec On
ΔH (kHz)	6,3	1,3
M_2 (G ²)	2,61	0,11

TABELA 6.7 – Resumo dos resultados das medidas da largura da linha dipolar e do segundo momento calculado para a blenda POMA/PEO₈LiClO₄ no estado condutor em T = -100°C.

Utilizando estes valores para calcular as distâncias Li – Li e Li – H, utilizando as mesmas considerações descritas para as blendas, obtemos que as

distâncias Li – Li (3,5 Å) e Li – H (2,8 Å) são ligeiramente menores que as encontradas nas blendas.

6.4.2.b – Dependência do espectro estático do ⁷Li com a temperatura

Com o aumento da temperatura, os íons e moléculas começam a readquirir progressivamente suas mobilidades. Através de medidas da linha de RMN em função da temperatura é possível determinar o momento em que isso ocorre, assim como observar o fenômeno denominado de *Motional Narrowing*, que é o estreitamento do espectro de RMN causado pelos movimentos iônicos e/ou moleculares. A figura 6.27 ilustra esse fenômeno para a blenda deprotonada.

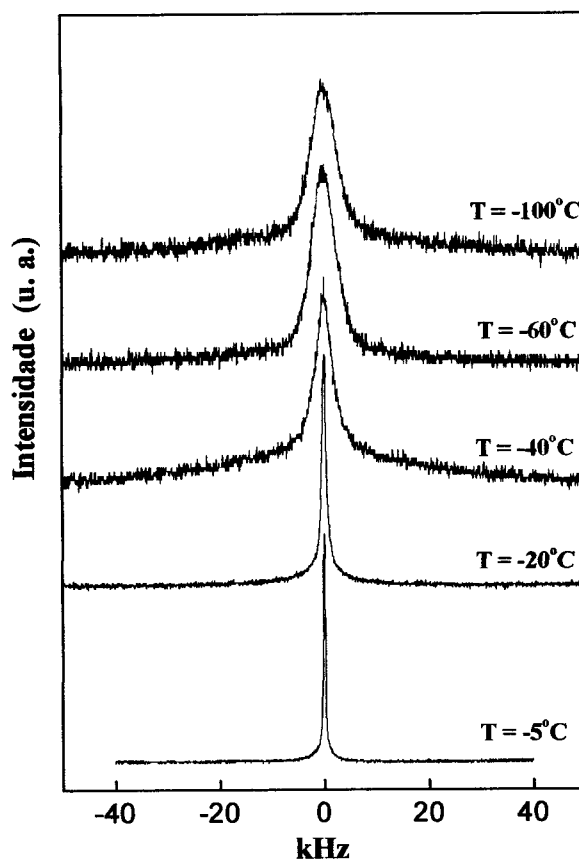


FIGURA 6.27 – Espectros de RMN do ⁷Li da blenda PEO₈LiClO₄/POMA no estado não condutor, medidos em temperaturas ilustradas na figura.

Como pode ser visto na figura 6.27, o espectro de RMN do ⁷Li sofre um estreitamento bastante expressivo a partir de -60°C. Com o início dos movimentos dos íons Li⁺, flutuações dos campos magnéticos dipolares são observadas por cada núcleo. Estas flutuações, por sua vez, fazem com que a grandeza das interações dipolares magnética experimentada por cada núcleo de ⁷Li da amostra tenha uma variação muito rápida se comparado ao tempo de medida, fazendo com que seu valor médio observado seja muito menor que seu valor instantâneo, ou seja, provoca a promediação destas interações. Sendo a largura da linha de RMN uma

medida direta destas interações, então é esperado que os espectros sofram o processo de estreitamento. Este fenômeno foi também observado na blenda protonada e no eletrólito puro (figuras 6.28 e 6.29).

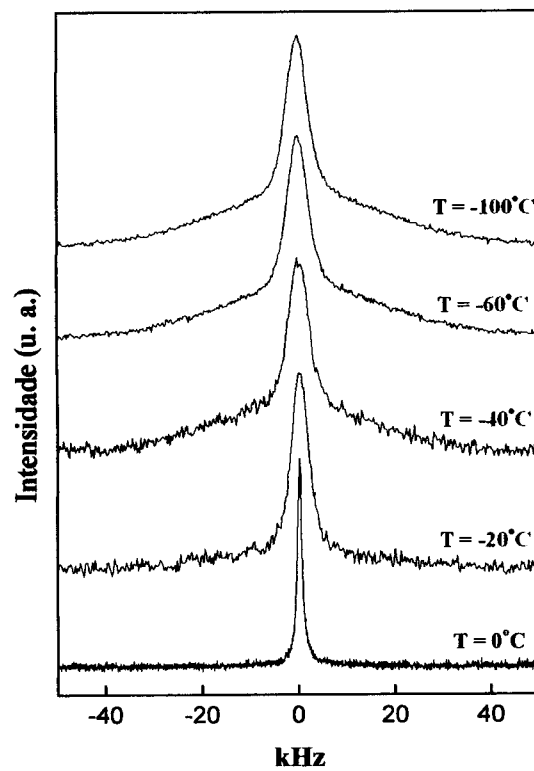


FIGURA 6.28 – Espectros de RMN do ⁷Li da blenda PEO₃LiClO₄/POMA⁺, medidos em temperaturas ilustradas na figura.

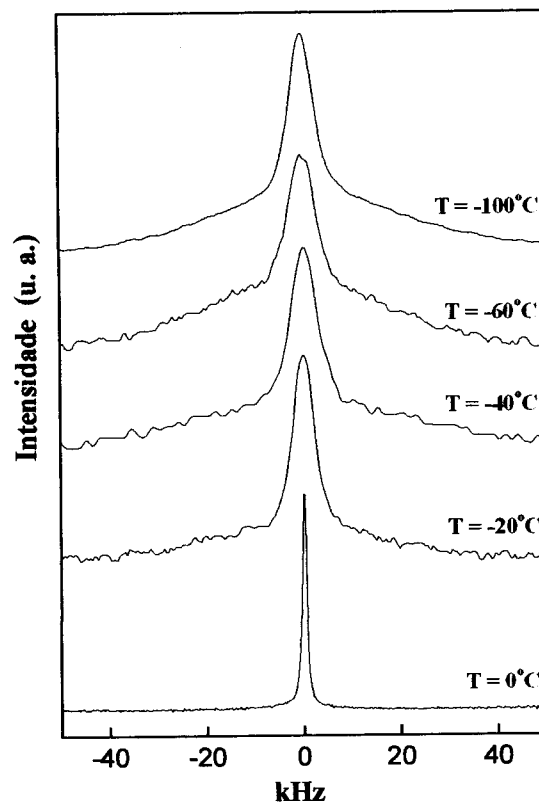


FIGURA 6.29 – Espectros de RMN do ⁷Li do eletrólito puro PEO₈LiClO₄, medidos em temperaturas ilustradas na figura.

Através do gráfico da largura a meia altura da linha dipolar, é possível observar claramente o fenômeno descrito acima, além de obter as temperaturas do início das mobilidades iônicas apresentados por cada sistema. A figura 6.30 mostra os valores das larguras de linha para as blendas deprotonada e protonada, assim como para o eletrólito puro.

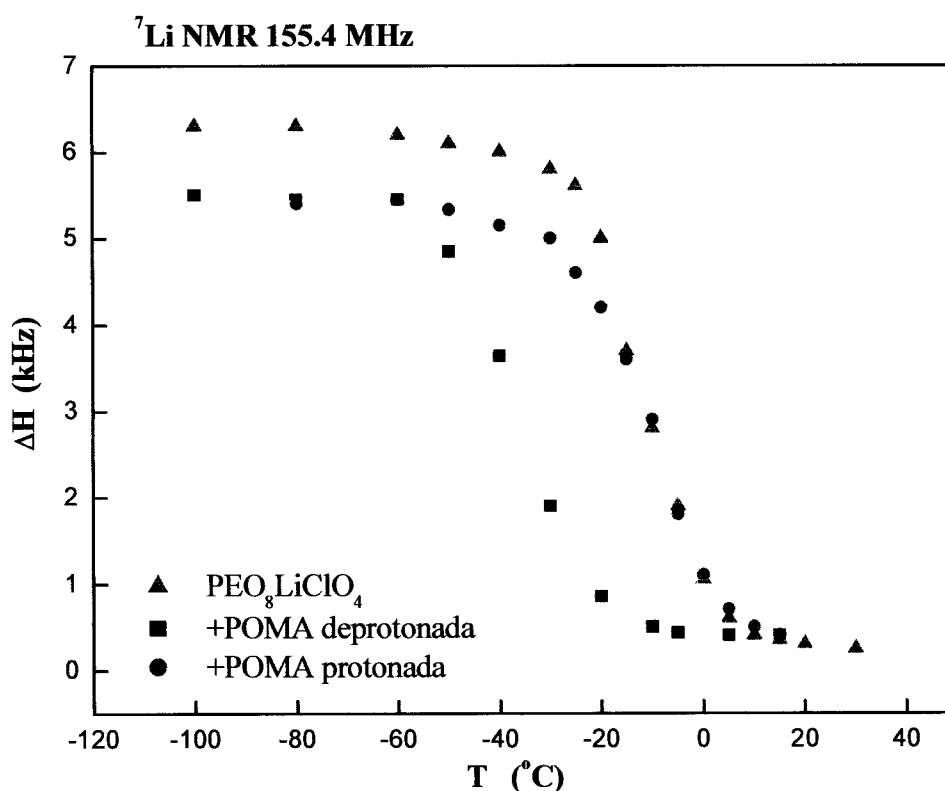


FIGURA 6.30 – Gráfico da largura de linha a meia altura da linha dipolar dos espectros de RMN do ⁷Li em função da temperatura para as blendas: ■ PEO₈LiClO₄/POMA; • PEO₈LiClO₄/POMA⁺; e para o eletrólito puro: ▲ PEO₈LiClO₄.

Nesta figura observa-se claramente o estreitamento das linhas de RMN do ⁷Li nos sistemas estudados. Em baixas temperaturas os espectros possuem linhas com largura da ordem de 6 kHz, que com o aumento da temperatura estreitam-se restando apenas uma linha residual com apenas algumas dezenas de Hertz. Este estreitamento é atribuído à modulação das interações dipolo-dipolo ⁷Li – ¹H (interações entre os íons de Lítio e os prótons das cadeias poliméricas do PEO), resultante dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas. O fato de o início

do estreitamento ocorrer próximo a T_g é uma consequência do início dos movimentos das cadeias poliméricas do PEO. Esta correspondência observada nos resultados é já bem estabelecida na literatura de eletrólitos poliméricos, e mostra que a mobilidade do lítio nestes sistemas está associado com os movimentos segmentários das cadeias poliméricas, os quais são parametrizados pela temperatura de transição vítrea T_g [Panero (1992), Chung (1999)].

Uma vez que este estreitamento está relacionado com a mobilidade iônica do Li⁺ e das cadeias poliméricas do PEO, conclui-se que a observação de um estreitamento em mais baixa temperatura indica os íons readquiriram suas mobilidades em temperaturas menores, como é o caso da blenda deprotonada. Nesta blenda a temperatura do início do estreitamento é de cerca de -50 °C contra -30° para a blenda protonada e para o eletrólito puro, indicando que o sistema PEO₈LiClO₄/POMA possui mobilidade iônica em mais baixa temperatura que o sistema protonado, ou seja, de alguma forma o estado de protonação da POMA altera as propriedades da mobilidade iônica da blenda. Este resultado também concorda com o resultados do estreitamento da linha de RMN do ¹H, o qual mostrou que a blenda deprotonada exibe o estreitamento espectral em menor temperatura que os demais sistemas estudados (figura 6.14). É importante salientar que a RMN permite observar o sistema “microscopicamente”, ou seja, ao contrario de uma medida de condutividade iônica que considera apenas movimentos translacionais, a RMN é sensível a movimentos reorientacionais e rotacionais além dos translacionais. Estes resultados deixam a seguinte questão: qual é o mecanismo que faz com que a mobilidade iônica das blendas seja alterada em função do estado de oxidação da POMA?

6.4.2.c – Relaxação spin-rede

Para melhor estudar a mobilidade iônica do Li⁺, foram realizadas medidas do tempo de relaxação spin-rede do ⁷Li em função da temperatura para ambos os sistemas e também para o eletrólito puro. A figura 6.31 mostra os resultados obtidos para a blenda no estado não condutor.

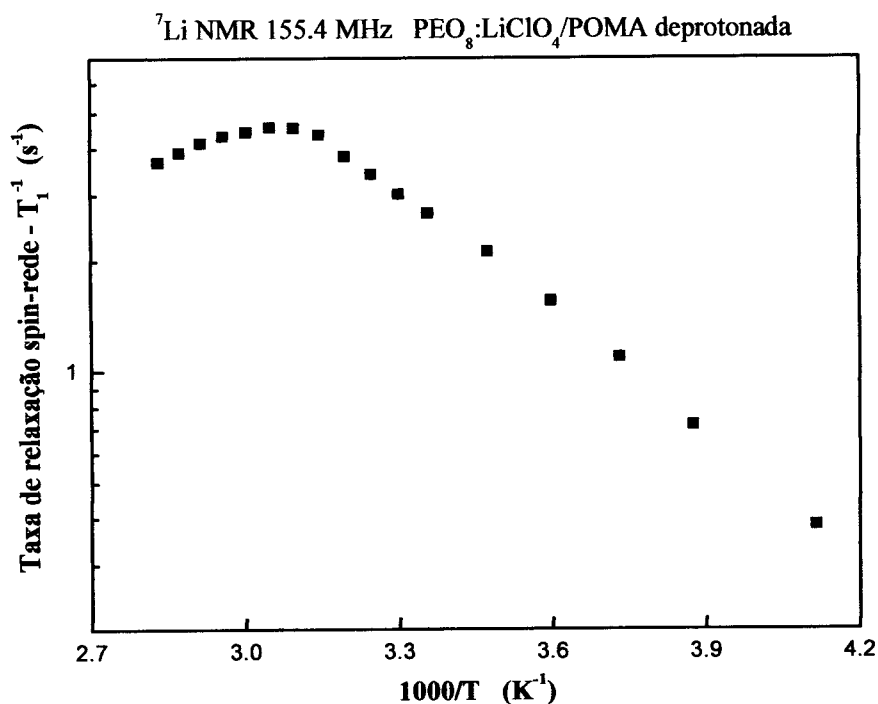


FIGURA 6.31 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA.

Nesta figura é possível observar uma grande variação da taxa de relaxação em função da temperatura, sendo que está experimentando um máximo em cerca de 50 °C. Utilizando o modelo de BPP (seção 2.5) pode-se obter a energia de ativação E_a, que por sua vez está relacionada à energia mínima necessária para que o

íons Li⁺ possam “saltar” de um grupo de coordenação para outro grupo de coordenação das cadeias do PEO e o pré-fator do tempo de correlação τ_0 e a partir destes o tempo de correlação para a temperatura do máximo de T_1^{-1} . Os parâmetros obtidos da figura 6.31 são $E_a \approx 0,21$ eV, $\tau_0 \approx 3,2 \times 10^{-13}$ s e $\tau_c \approx 6 \times 10^{-10}$ s no máximo de T_1^{-1} .

Os resultados da medida do tempo de relaxação spin-rede, obtidos para a blenda no estado condutor podem ser observados na figura 6.32.

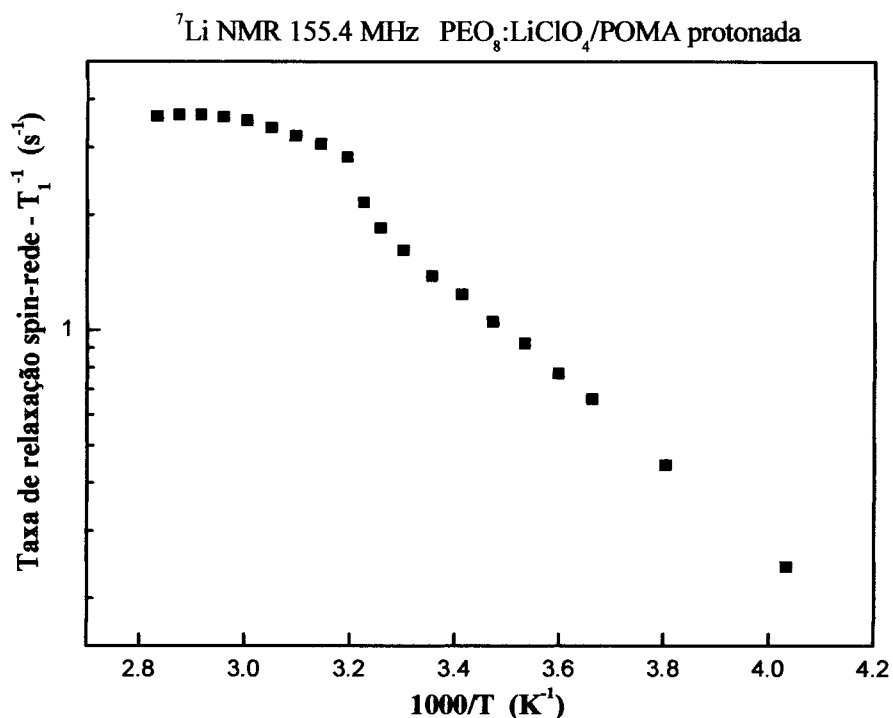


FIGURA 6.32 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺.

Da mesma maneira que na blenda deprotonada, aqui é possível observar a presença de um máximo da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li, mas no

entanto duas fortes características diferenciam as duas curvas. A primeira delas é que para a blenda condutora eletrônica, o máximo de T_1^{-1} vs $1/T$ apresentou-se em uma temperatura ($T \approx 70^\circ\text{C}$) mais elevada que para a blenda deprotonada ($T \approx 50^\circ\text{C}$) cerca de 20°C . Isto é mais um fator indicativo de que a mobilidade iônica a uma dada temperatura é maior na blenda preparada com POMA não condutora eletrônica. A segunda característica é que em cerca de 40°C observa-se para esta blenda, uma pequena descontinuidade na curva da taxa de relaxação em função da temperatura. Esta descontinuidade, que pode estar ligada a diversos fatores, pode estar “camuflada” na curva de T_1^{-1} vs $1/T$ da blenda deprotonada devido à presença do máximo da taxa de relaxação (os argumentos serão discutidos mais adiante). A presença desta quebra no gráfico da taxa de relaxação spin-rede impossibilitou a determinação do tempo de correlação τ_c conforme foi feito para a blenda deprotonada, dificultando uma análise mais precisa da mobilidade iônica neste sistema. Apenas o parâmetro energia de ativação pode ser obtido através da Lei de Arrhenius, supondo-se mais uma vez um sistema termicamente ativado. O valor $E_a = 0,22\text{eV}$ obtido é o mesmo que o encontrado para a blenda deprotonada, o que indica que o estado de protonação da POMA não tem efeito na barreira de energia para os movimentos segmentários das cadeias do PEO.

Apenas para fins comparativos, será suposto que a descontinuidade observada na taxa de relaxação spin-rede não interfere nas propriedades de mobilidade iônica. Com isto pode-se considerar que o máximo de T_1^{-1} observado em $T \approx 70^\circ\text{C}$ pode ser utilizado para a determinação do tempo de correlação, através da condição de máximo $\omega_0 \tau_c \approx 0,6$ ($\tau_c \approx 6 \times 10^{-10}$ s no máximo de T_1^{-1}). Isto dá: $\tau_0 \approx 3,5 \times 10^{-13}$ s.

Antes de mostrar o gráfico comparativo do tempo de correlação das blendas vejamos primeiramente os resultados da relaxação spin-rede para a amostra de eletrólito puro, ilustrados na figura 6.33.

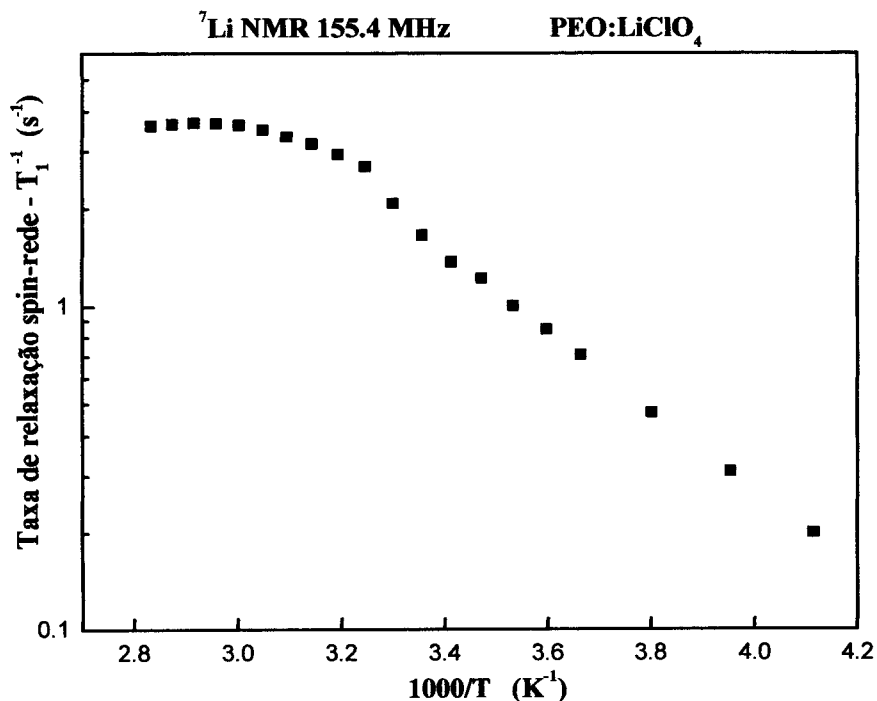


FIGURA 6.33 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li em função da temperatura para o eletrólito puro PEO₈LiClO₄.

Nesta figura é possível observar claramente o mesmo comportamento de T_1^{-1} vs T^{-1} observado para a blenda protonada, sendo diferenciado apenas pela temperatura da descontinuidade observada, que para este eletrólito se apresenta em $T \approx 33^\circ\text{C}$. Assim, da mesma maneira e com as mesmas considerações os parâmetros obtidos foram: $E_a \approx 0,2 \text{ eV}$ e $\tau_0 \approx 6,9 \times 10^{-13} \text{ s}$.

Comparando os valores obtidos para os três sistemas, observa-se que pouco eles se diferenciam, tendo maior destaque os resultados da blenda

deprotonada. A figura 6.34 sobrepõe as curvas da taxa de relaxação spin-rede versus o inverso da temperatura afim de que se possa melhor comparar as características dos sistemas estudados.

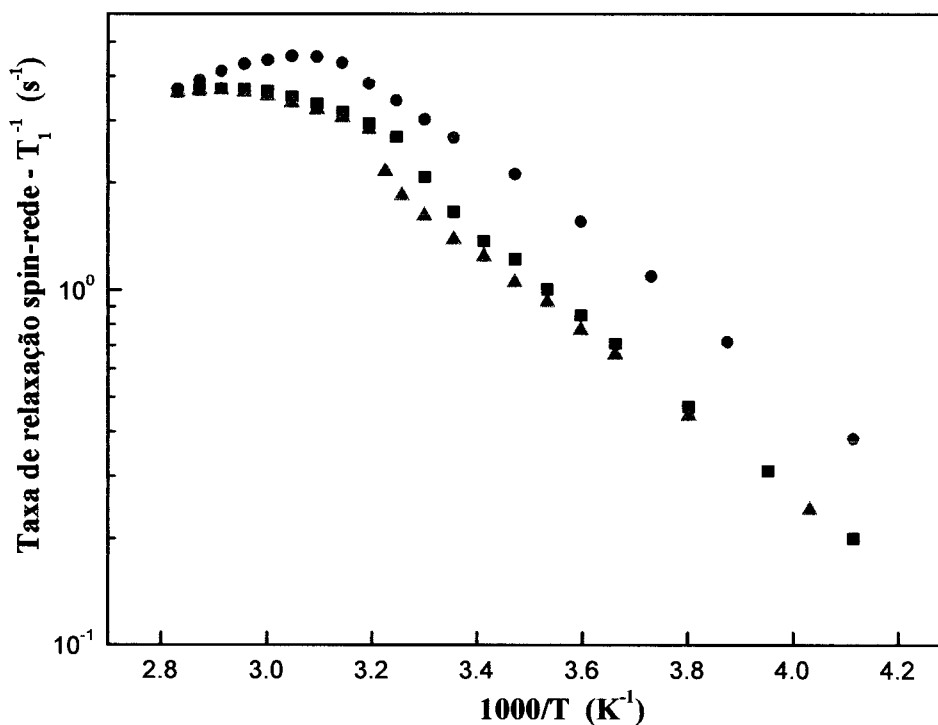


FIGURA 6.34 – Gráfico da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li em função da temperatura para: ■ PEO₈:LiClO₄; • PEO₈:LiClO₄/POMA e ▲ PEO₈:LiClO₄/POMA⁺.

Uma característica marcante neste gráfico é o fato de que o valor do tempo de relaxação spin-rede não é alterado quando se adiciona POMA protonada (nas quantidades utilizadas nos experimentos) ao eletrólito puro, ou seja, a contribuição eletrônica esperada não se manifesta através do tempo de relaxação, uma vez que:

$$\frac{1}{T_{1 \text{ Medido}}} = \frac{1}{T_{1 \text{ Dipolar}}} + \frac{1}{T_{1 \text{ Quadrupolar}}} + \frac{1}{T_{1 \text{ Eletrônico}}} + \dots \quad (\text{Eq. 6.3})$$

Logo a contribuição eletrônica, que na maioria dos casos é um forte mecanismo de relaxação, deve apresentar-se de alguma outra maneira ainda não observada ou identificada. Com isto os mecanismos dominantes são as interações dipolares magnéticas e quadrupolares elétricas.

Para determinar qual das interações (dipolar ou quadrupolar) é a dominante como mecanismo de relaxação nestes sistemas, foi calculado o valor de T_1^{-1} esperado para o máximo da taxa de relaxação spin-rede, através da relação [Abragam (1961)]:

$$\frac{1}{T_{1 \text{ Dip.}}} = \frac{1,44}{\omega_0} \frac{2}{3} \gamma^2 M_2 \quad (\text{Eq. 6.4})$$

onde M_2 é o segundo momento obtido da medida de forma de linha em baixa temperatura, ω_0 é a frequência de Larmor e γ é o fator giromagnético do ⁷Li. Para a blenda deprotonada o valor obtido é de $T_{1 \text{ (Dip.)}}^{-1} \approx 0,2 \text{ s}^{-1}$. Logo é possível afirmar que:

$$\frac{1}{T_{1 \text{ Q}}} = \frac{1}{T_{1 \text{ Medido}}} - \frac{1}{T_{1 \text{ Dip}}} = 4,56 - 0,2 = 4,36 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

e portanto o mecanismo de relaxação do ⁷Li dominante são as interações quadrupolares elétricas.

Conhecendo o valor de $T_{1 \text{ Q}}^{-1}$ no máximo da taxa de relaxação, é possível estimar a constante de quadrupolo elétrico Q através da relação (seção 2.5):

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_Q = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (\text{Eq. 6.6})$$

onde $I = 3/2$ e η é o parâmetro de assimetria do tensor do gradiente de campo elétrico

e pode variar de 0 a 1, sendo que ao atribuir $\eta = 0$ será introduzido nos cálculos um erro máximo de 15%. Com isto tudo:

$$\frac{1}{T_{1Q}} \approx \frac{2\pi^2}{5} Q \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (\text{Eq. 6.7})$$

que por sua vez apresenta um máximo quando $\omega_0 \tau_c \approx 0,6$, o que produz:

$$\frac{1}{T_{1Q}} \approx \frac{2\pi^2}{5} Q \frac{1,44}{\omega_0} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

Utilizando esta relação e o valor de T_{1Q}^{-1} determinado acima, obtemos que a constante de quadrupolo elétrico é da ordem de 30 kHz. Este valor por sua vez é comparável com o valor de Q obtido através da largura da linha quadrupolar ajustada na figura 6.18. Uma vez que $\nu_Q \approx \Delta H_Q/2 = 3Q/2I(2I-1) \approx 20$, obtém-se que $Q \approx 40$ kHz, que por sua vez também está em boa concordância com valores de Q para o ⁷Li medido em outros eletrólitos poliméricos de lítio [Bloise (2001)].

Uma vez que não há variação considerável dos parâmetros utilizados para o cálculo de Q entre os sistemas estudados, os valores obtidos para os demais sistemas foram os mesmos, ou seja, $Q \approx 40$ kHz.

Considerando agora os valores obtidos dos tempos de correlação, utilizando a relação de Arrhenius descrita anteriormente, foi graficado o tempo de correlação versus a temperatura na figura 6.35.

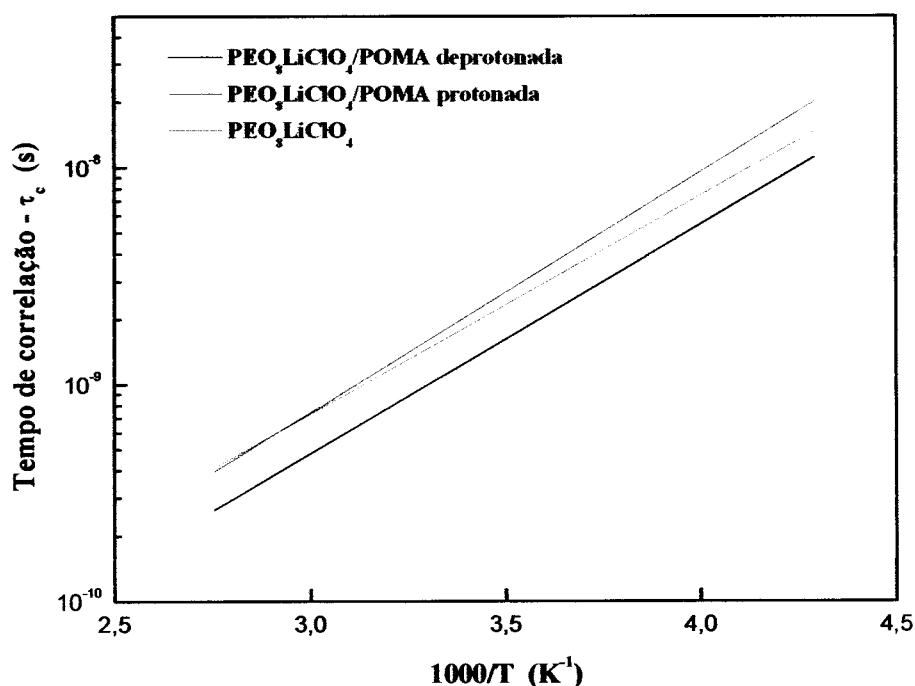


FIGURA 6.35 – Gráfico do tempo de correlação τ_c em função do inverso da temperatura para: PEO₈:LiClO₄; PEO₈:LiClO₄/POMA e PEO₈:LiClO₄/POMA⁺.

Neste gráfico é possível observar o comportamento do tempo de correlação em função da temperatura para os sistemas estudados. Embora as curvas estejam muito próximas umas das outras, a blenda deprotonada mostra-se em todo o intervalo de temperatura estudado uma frequência de “saltos” $\nu_c=1/\tau_c$, maior que o encontrado para o eletrólito puro que por sua vez possui uma frequência de “saltos” encontrada na blenda protonada. Isto indica que a blenda deprotonada possui mobilidade ligeiramente maior que a protonada e o eletrólito puro.

Finalmente, tratando da descontinuidade observada nas curvas de relaxação spin-rede do ⁷Li, foi observada uma relação entre as descontinuidades

apresentadas nos resultados de relaxação do ¹H e do ⁷Li. Quando é feita a superposição dos resultados de relaxação esta relação pode ser facilmente visualizada. A figura 6.36 mostra a superposição das curvas para o caso da blenda protonada.

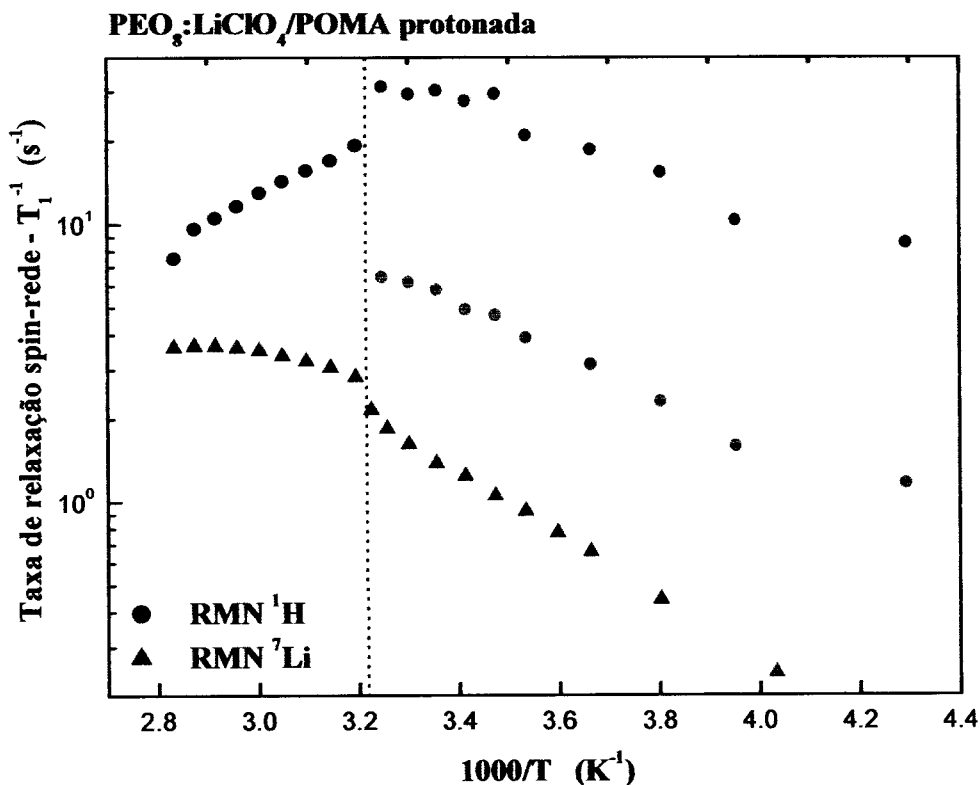


FIGURA 6.36 – Superposição dos gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li e do ¹H em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA⁺.

Neste gráfico é possível observar que há algum tipo de relação entre a descontinuidade observada através da RMN do ⁷Li e a exponenciabilidade da recuperação da magnetização M_z(t) da RMN do ¹H, ou seja, esta descontinuidade aparece exatamente na mesma temperatura em que a relaxação do próton deixa de ser

descrita por dois tempos de relaxação para ser descrito por apenas uma única constante de tempo T_1 (considerando aquecimento). Este comportamento é também visualizado nos resultados do eletrólito puro e talvez esteja “camuflado” nos resultados da blenda deprotonada. A figura 6.37 mostra a superposição dos resultados para a blenda deprotonada.

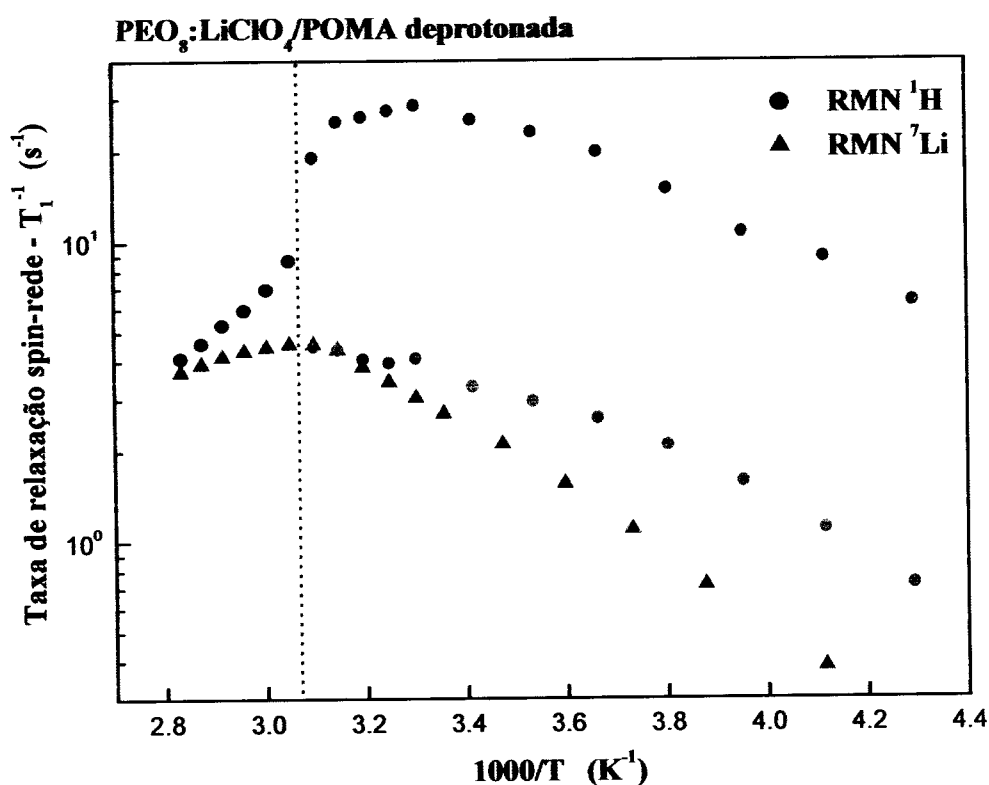


FIGURA 6.37 – Superposição dos gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li e do ¹H em função da temperatura para a blenda PEO₈LiClO₄/POMA deprotonada.

Neste gráfico observar-se claramente que o máximo de T_1^{-1} do ⁷Li ocorre exatamente na temperatura em que se esperaria observar uma descontinuidade desta curva, uma vez que é neste ponto que a recuperação da magnetização $M_x(t)$ do

¹H deixa de ser descrita por duas exponenciais para ser descrita por uma única exponencial, conforme observado para a blenda protonada.

A figura 6.38 mostra a superposição dos resultados de relaxação do ⁷Li e do ¹H para o eletrólito puro.

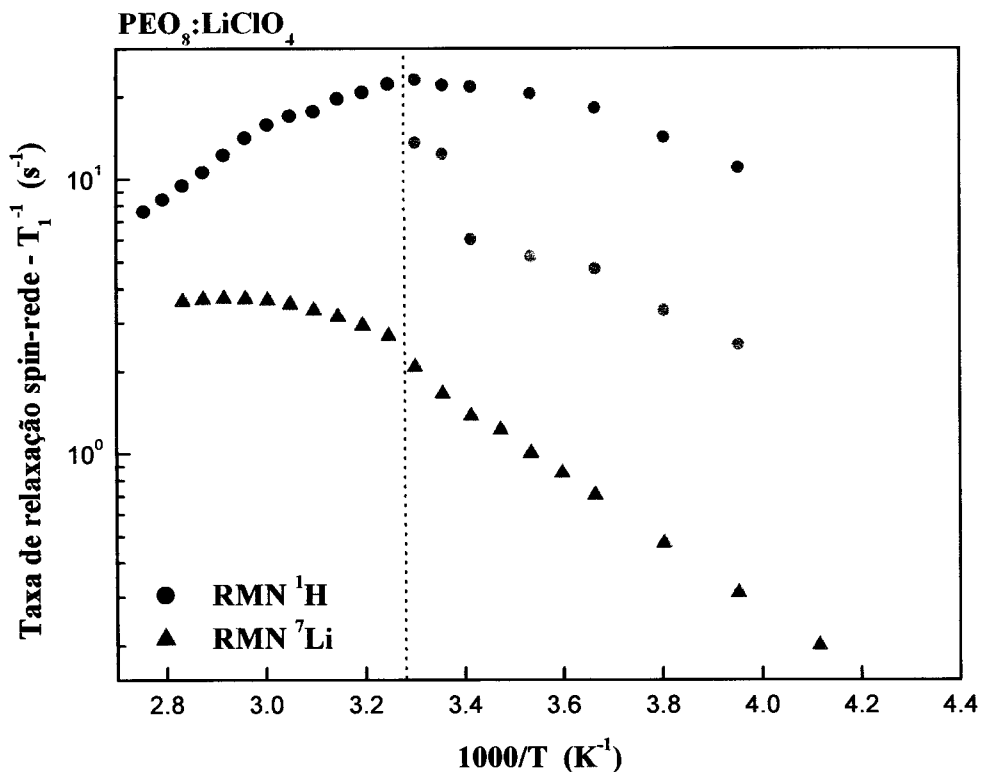


FIGURA 6.38 – Superposição dos gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li e do ¹H em função da temperatura para o eletrólito puro PEO₈LiClO₄.

Mais uma vez a relação entre os resultados é observada através da coincidência da descontinuidade nos dados de lítio com a mudança na exponencialidade do ¹H. O importante a destacar neste ponto é que este comportamento observado nada tem haver com a POMA e/ou seu estado de

protonação, pois deve ser uma característica intrínseca do PEO:LiClO₄, ou seja, deve estar intimamente ligado ao fato de este polímero ser um sistema semi-cristalino. A POMA e seu estado de protonação deve, portanto, apenas alterar a temperatura em que o eletrólito deixa de possuir fase amorfa e cristalina, para ser apenas amorfo, isto é, a temperatura de fusão da fase cristalina.

Apesar da riqueza de resultados, muitas perguntas a respeito dos mecanismos de transporte iônico nas blendas ainda estão em aberto. Para respondê-las, é necessário que estudos de condutividade ac e RPE sejam realizados. Estas técnicas aliadas aos resultados de RMN iriam permitir uma visão mais ampla dos processos envolvidos na condução iônica e/ou eletrônica destes materiais. Assim fica como proposta futura realizar estas medidas para que então se possa chegar as respostas desejadas, criando subsídios para que seja possível sugerir um modelo para os mecanismos de transporte das blendas de PEO:LiClO₄/POMA.

6.5 - Referências bibliográficas

1. Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1961).
2. Bloise A.C., Tambelli C.C., Franco RWA., Donoso J.P., Magon C.J., Souza M.F., Rosario A.V., Pereira E.C., *Electrochimica Acta* 46, 1571 (2001).
3. Chung S.H., Jeffrey K.R., Stevens J.R., *J. Chem. Phys.*, 94, 1803 (1991).
4. Chung S.H., Wang Y., Greenbaum S.G., Golodnitsky D., Peled E, *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 553mvn (1999).
5. Fyfe C.A., *Solid State NMR For Chemists*, C.F.C Press, Guelph, Ontário, Canadá, 1983.
6. Guillermo A., Lartigue C., Cohen Addad J.P., *Macromolecules* 31, 769 (1998)
7. Gutowsky H.S. and Pake G.E., *The Journal of Chemical Physics*, Vol 18, No 2, pp 162-170, (1950).
8. Johansson A. and Tegenfeldt J., *J. Chem. Phys.*, 104 (13), 5317, (1996).
9. Kahol P.K., Pinto N.J., *Synthetic Metals* 140, 269 (2004)
10. Lartigue C. Guillermo A., Cohen-Addad J.P., *J. of Polymer Science: Pol. Phys.* 35, 1095 (1997).
11. Lin G., Zhang J., Cao H., Jones A.A., *J. Phys Chem B.* 107, 6179 (2003)
12. Lutz T.R., He Y., Ediger M.D., Cao H., Lin G., Jones A.A., *Macromolecules* 36, 1724 (2003)
13. Panero S., Scrosati B., Greenbaum S.G., *Electrochim. Acta* 37, 1533 (1992).
14. Schantz S., Veeman W.S., *J. Polymer Science: Polym. Physics* 35, 2681 (1997)
15. Tambelli C.C., Bloise A.C., Donoso J.P., Magon C.J., Rosario A.V., Pereira E.C., *Electrochimica Acta* 47, 1677 (2002).

7 – Conclusões

Os estudos experimentais apresentados nesta Tese possibilitaram obter um grande avanço para compreensão dos mecanismos de transporte iônico em diferentes espécies de condutores iônicos. Mais especificamente, os resultados permitiram a utilização, discussão e utilização de modelos que descrevessem os processos de condução iônica. Desta forma, a seguir serão apresentados, de forma resumida, as principais conclusões e perspectivas dos estudos realizados, descritos nos capítulos anteriores.

7.1 – Vidros de $\text{PbGeO}_3 - \text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$

Os resultados obtidos para os sistemas vítreos $\text{PbGeO}_3 - \text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$, mostraram que nestes sistemas os mecanismos de transporte iônico são diferentes conforme as regiões de temperatura. Iniciando de baixas para altas temperaturas, observou-se que abaixo de 300 K a relaxação spin-rede aumenta monotonicamente com a temperatura e depende sub-linearmente da frequência de Larmor, de forma que T_1^{-1} pode ser expressa como uma lei de potências dependente da temperatura e da frequência de Larmor. Para explicar esse comportamento, foi utilizado um modelo comumente aplicado em vidros de fluoretos em baixas temperaturas. Segundo o modelo sugerido, nessa região, os movimentos iônicos no vidro são muito lentos e os mecanismos que governam a relaxação são excitações de baixas frequências termicamente ativadas dos modos desordenados intrínsecos de estado vítreo da matéria, provocados por rearranjos estruturais de pequenos grupos de átomos. É importante salientar que nos vidros de fluoretos comuns encontrados na literatura, este comportamento se estende até cerca de 450K, enquanto que para os vidros de oxifluoretos, aqui estudados, este comportamento é presente apenas abaixo de 300K. Acima desta temperatura, tem início uma região onde os movimentos difusionais dos F^- se tornam efetivos. Nesta região, delimitada pela temperatura ambiente e a de transição vítrea, as flutuações dos campos magnéticos dipolares do ^{19}F são os mecanismos responsáveis pela relaxação e o valor de T_1^{-1} aumenta cerca de três ordens de grandeza para os vidros $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$, enquanto que para os vidros de fluoretos como ZrF_4 e InF_3 , a taxa de relaxação spin rede aumenta menos de uma ordem de grandeza refletindo a baixa mobilidade iônica neste outros vidros. Mais ainda, os resultados de largura de linha mostraram que para os vidros de

oxifluoretos, o estreitamento ocorre em cerca de 240K, ou seja, 60K abaixo da temperatura na qual é relatado o estreitamento do ^{19}F para os vidros com base de ZrF_4 (ZBLALI e ZBLAN por exemplo). Estes resultados sugerem que a mobilidade iônica nos vidros de oxifluoretos estudados é suficientemente grande para conseguir promediar as interações dipolares em menores temperaturas se comparado com os vidros de fluorzirconatos.

Ao se descrever a dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede, observou-se um desvio do modelo de BPP nos vidros de oxifluoretos, o que está de acordo com a literatura. Isto porque um parâmetro de assimetria deve ser considerado ao se tentar descrever os resultados da taxa de relaxação spin-rede. Desta forma, uma função de correlação do tipo exponencial “*stretched*” foi utilizada para descrever os resultados. Destes argumentos, juntamente com os resultados de condutividade iônica foi possível obter o parâmetro de assimetria $\beta \approx 0,4$, que por sua vez está em concordância com o observado na literatura para outros vidros inorgânicos. Este valor de β permitiu estimar o comportamento da taxa de relaxação para temperaturas acima do máximo de T_1^{-1} . Próximo a T_g os resultados de relaxação mostraram uma nova alteração de comportamento, onde T_m indica o ponto onde movimentos rápidos dos íons de flúor se tornam efetivos, mostrando um comportamento semelhante à de um super-iônico.

Medidas de condutividade realizados em vidros de fluorgermanatos e floursilicatos em $T = 373 \text{ K}$, por exemplo, mostraram $\sigma \approx 10^{-6} \text{ S/cm}$, o que é cerca de duas à três ordens de grandeza maior que as relatadas na literatura para os vidros de fluoretos na mesma temperatura. Estudos anteriores de Raman e EXAFS sugerem que cadeias de metagermanatos formam a estrutura básica dos vidros de oxifluoretos

$\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ [Tambelli (2004)]. A análise do segundo momento do ^{19}F dos dados experimentais levou a conclusão que as distâncias F-F nos vidros são similares àquelas encontradas na fase cristalina pura $\beta\text{-PbF}_2$, sugerindo a existência de uma estrutura vítrea heterogênea de escala molecular, que pode ser descrita por regiões ricas em flúor permeando as cadeias de metagermanatos, estabelecendo uma conectividade de caminhos (*pathways*) de escala microscópica. A condutividade nestes vidros de oxifluoretos tem sido interpretada em base de que o transporte iônico ocorre nestes caminhos microscópicos das regiões ricas em flúor do vidro. Isto explica claramente as altas condutividades iônicas observadas nos vidros de oxifluoretos, se comparados a condutores iônicos pobres como os vidros de fluoretos, por exemplo. [Teke (1997), Runge (1996), Tambelli (2004)].

Este estudo foi apresentado em vários congressos nacionais e internacionais, o que permitiu que novas idéias fossem acrescentadas ao longo do tempo através de discussões com outros pesquisadores. Por fim, estes resultados foram publicados na revista *Journal of Chemical Physics* em maio de 2004 [Tambelli (2004)], sendo este trabalho um dos primeiros que discute os mecanismos de transporte iônico em vidros de oxifluoretos.

Embora esta Tese tenha sido concluída, muito ainda se tem a compreender a respeito da mobilidade iônica em vidros de oxifluoretos. Até o presente momento muito pouco se conhece a respeito das regiões ricas em flúor, característica esta que tem grande influência nos mecanismos de condução iônica. Por estes motivos, novas pesquisas nestes e em novos sistemas de oxifluoretos devem ser realizadas. Sistemas vítreos como os fluorboratos e fluorsilicatos de cádmio e chumbo, preparados pelos pesquisadores do Instituto de Química da Unesp

de Araraquara, dentre outros, são bons candidatos para um próximo estudo, uma vez que na literatura quase não há relatos de estudos dos mecanismos de transporte iônico através da Ressonância Magnética Nuclear, onde a importância desta técnica está na seletividade e na capacidade de observar microscopicamente o íon responsável pela condução iônica.

7.2 - Vítro-cerâmicas de $\text{PbGeO}_3 - \text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$

O estudo de RMN das vitro-cerâmicas de $\text{PbGeO}_3 - \text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$ mostrou que a mobilidade iônica nestes materiais se apresenta de uma maneira muito particular e diferente daquela apresentada nos vidros de fluoretos e oxifluoretos. Estas vitro-cerâmicas são materiais compósitos, onde nanocristais estão dispersos na matriz vítrea. Cristais, entre 100 e 1000 nm tem foram observados nas vitro-cerâmicas obtidas a partir do tratamento térmico de vidros de fluorgermanatos nas temperaturas dos picos de cristalização (633K e 736K). A condutividade da vitro-cerâmica tratada em $T = 633 \text{ K}$ (10^{-7} S/cm em $T = 500\text{K}$) é menor que a observada para o vidro correspondente, sugerindo que há regiões condutoras iônicas pobres nas interfaces entre os nanocristais de PbF_2 . Isto pode ser justificado pela presença de regiões isolantes (óxidos) ou regiões com íons de flúor de baixa mobilidade (provavelmente $\text{PbGeO}_{3-x}\text{F}_x$), de forma que os nano e micro-cristais superiônicos de $\beta\text{-PbF}_2$ ficam isolados uns dos outros.

Os resultados de relaxação spin-rede mostraram três processos separados para o ^{19}F , no intervalo entre 100 – 800K, que por sua vez foram associados com: (a) movimentos difusionais dos íons de flúor nos cristais de $\beta\text{-PbF}_2$;

(b) mobilidade do flúor na matriz vítrea; (c) baixa mobilidade do flúor em óxidos de flúor (provavelmente $\text{PbGeO}_{3-x}\text{F}_x$). A condutividade total das vitro-cerâmicas em geral, pode ser influenciada pelos diversos fatores: condutividades parciais das diferentes fases cristalinas e matriz vítrea, a presença de fases dispersas isoladas, a fração do volume das diferentes fases, a microestrutura dos nano cristais (tamanho, forma, interconexões) e as regiões de interface. A dependência da condutividade com o tratamento térmico pode ser explicada pela existência de um limite de percolação da difusão do flúor. Este limite de percolação é esperado quando uma estrutura de interconexão de caminhos ou *pathways* é formada entre os nano e microcristais. Para confirmar esta hipótese, seria necessário realizar um estudo da condutividade iônica e de RMN em amostras de vitro-cerâmicas variando-se a temperatura de tratamento térmico e da proporção de PbF_2 , que por sua vez fica como proposta para um estudo futuro.

Assim como os vidros fluorboratos e fluorsilicatos de cádmio e chumbo se mostram candidatos promissores, seus respectivos sistemas vitro-cerâmicos também são bons candidatos a estudos futuros, pois assim como os fluorgermanatos, estes materiais possuem várias aplicações tecnológicas, tais como em dispositivos eletroquímicos (baterias e sensores), ópticos (lasers e amplificadores), etc.

7.3 – Blendas de PEO:LiClO₄/POMA

O estudo das blendas PEO:LiClO₄/POMA mostrou que a adição de um polímero condutor a um eletrólito pode alterar as características do processo de condução iônica. Este novo sistema produzido conduz iônica e/ou eletronicamente, de modo que novas aplicações estão sendo sugeridas para estes sistemas.

Os métodos de preparação destes sistemas são muito importantes para a obtenção de uma blenda de boa qualidade, ou seja, um material homogêneo com ausência de agregados ou precipitações, com boa estabilidade química, ausência de solventes e baixa contaminação por água do ambiente, garantindo um alto grau de reprodutibilidade do sistema produzido. Isto porque vários problemas podem surgir se uma sistemática adequada não for seguida. A grande quantidade de variáveis dos métodos de preparação podem levar, se houver descuidos, a um sistema com baixo índice de reprodutibilidade. Desta forma, somente após varias tentativas frustradas, conseguiu-se adotar a sistemática descrita no capítulo 6, de forma que o sistema final é reprodutível e apresentou bons resultados das medidas realizadas.

As medidas de RMN do ¹H nestes sistemas poliméricos sugerem que embora a adição da POMA ao eletrólito não provocar grandes alterações estruturais nas cadeias das macromoléculas, a blenda PEO:LiClO₄/POMA (deprotonada) possui maior mobilidade das cadeias poliméricas que a blenda protonada e que o eletrólito puro. Isto se justifica nos resultados de largura de linha, que evidenciam um estreitamento da linha de RMN da blenda PEO:LiClO₄/POMA em mais baixa temperatura que nos demais. Infelizmente esta blenda foi à única a apresentar um

máximo na taxa de relaxação para o processo B (figuras 6.14, 6.15, 6.16) não permitindo uma comparação entre os tempos de correlação, o que daria uma comparação mais quantitativa da mobilidade do PEO entre os sistemas.

Os resultados de RMN do ^7Li mostraram que as blendas estudadas possuem mobilidade iônica comparável há outros eletrólitos com base de PEO e sais de lítio, descritos na literatura.

Como estudo preliminar, este trabalho trouxe uma série de novos resultados que necessitam ser melhor discutidos. Para isto é necessária a realização de novos estudos tais como da condutividade ac e de RPE em função da temperatura e concentração. O primeiro deles ajudará a esclarecer os mecanismos da condução iônica, mostrando o efeito da adição da POMA no eletrólito. O segundo, poderá mostrar o grau de formação dos polarons em função da concentração de POMA ou do grau de protonação, bem como esclarecer os mecanismos responsáveis pelo processo de condução eletrônica, ou seja, se há de fato mais algum mecanismo envolvido além dos polarons neste processo como indicam os resultados preliminares apresentados de RPE.

7.4 – Referências bibliográficas

1. Runge A., Kahnt H., Busenges Ber., Phys. Chem. 100 (9) 1526 (1996).
2. Tambelli C.C., Donoso J.P., Magon C.J., Bueno L.A., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L, Oliveira L.F.C., Kosaki I., J. of Chem. Phys, 120 (20) 9638 (2004)
3. Teke M. and Chadwick A., Mater. Sci. Forum 239-241, 421 (1997).

Anexo – Instrumentação: Sonda de RMN para altas temperaturas

A necessidade de realizar medidas em altas temperaturas ($T > 500\text{ K}$) nos vidros e nas vitro-cerâmicas motivou a construção de uma sonda que pudesse trabalhar entre a temperatura ambiente e cerca de 1000K. Todo aparato foi desenvolvido e construído no Instituto de Física de São Carlos.

Como ponto de partida, foi utilizada a carcaça de uma antiga sonda danificada, onde foram construídos o circuito ressonante e o sistema de aquecimento do equipamento. A figura 1 ilustra a visão externa do equipamento.

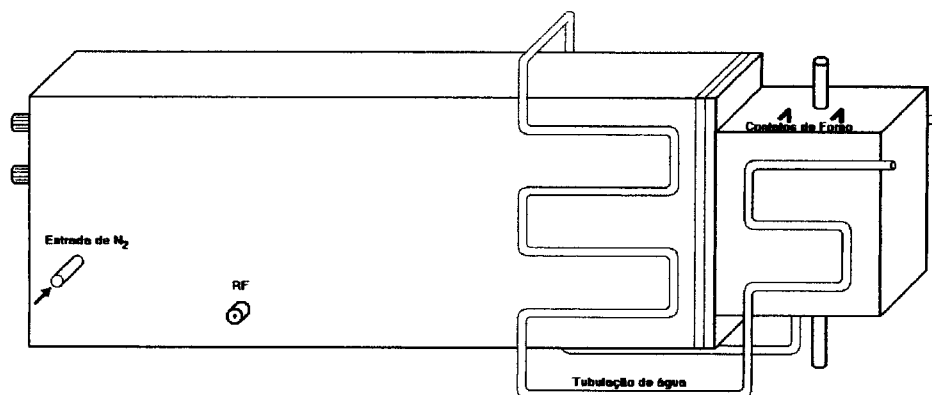


FIGURA 1 – Sonda de alta temperatura. Visão externa.

Este equipamento pode ser dividido em duas partes: (I) Parte traseira (à esquerda) onde estão instalados e devidamente isolados termicamente, os capacitores variáveis. (II) Parte dianteira ou cabeçote (à direita): onde estão dispostos o forno e a bobina do circuito ressonante.

Na parte traseira, estão dispostas as conexões de RF e os capacitores variáveis. Para garantir que estes últimos trabalhem a temperatura constante, foi instalado um “sopro” contínuo de nitrogênio gasoso diretamente sobre os capacitores e as lâminas de cobre que fazem o contato elétrico entre a bobina do circuito RLC e os capacitores. Isto porque uma alteração brusca de temperatura pode danificar permanentemente os capacitores variáveis. Externamente ao equipamento, um circuito de água circula permanentemente, evitando qualquer possibilidade de aquecimento deste compartimento.

A fim de se minimizar a troca de calor entre estas partes, a sonda foi construída em duas partes: a anterior com os capacitores variáveis, e a posterior com o forno e a bobina de detecção, sendo estas duas isoladas por uma cerâmica (figura 2).

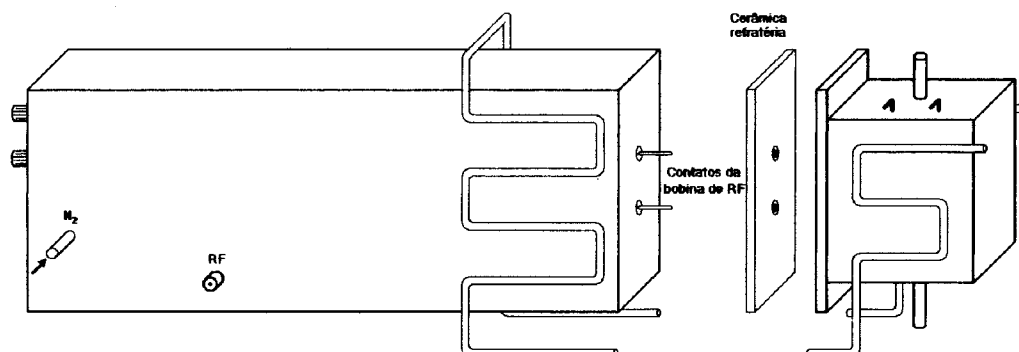


FIGURA 2 – Sonda de alta temperatura. Visão externa. Conexão do cabeçote.

Para construção do forno foi utilizado como elemento resistivo dissipativo de calor, ou seja, resistência térmica, um filamento de kantal não magnético. Este filamento foi modelado com o objetivo de cobrir totalmente a região da bobina de detecção (figura 3), para que se pudesse garantir uma maior estabilidade térmica e um baixo gradiente de temperatura nessa região. Assim o filamento foi construído em duas partes iguais, ficando uma da parte superior e outra na parte inferior (figura 3). Uma vez que a impedância elétrica da fonte acoplada ao sistema (15V) era de apenas $0,5 \Omega$, foi necessário conectar as duas partes do filamento resistivo em paralelo.

Para ajudar a estabilidade térmica, foram moldados em cimento refratário dois corpos envolventes (inferior e superior), criando com isto uma massa térmica capaz de guardar o calor dissipado pela resistência elétrica (figura 3).

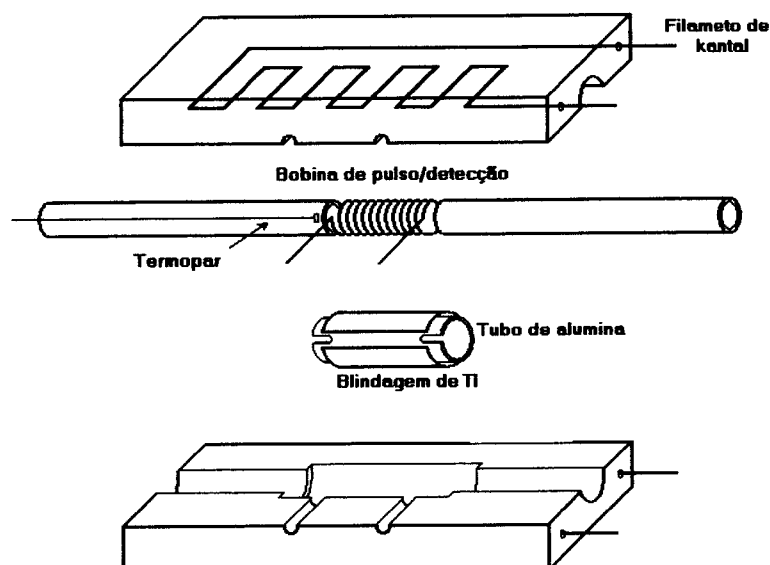


FIGURA 3 – Forno, bobina de RF, tubo de alumina e blindagem de cobre.

Uma vez que a temperatura de medidas é muito alta para o cobre, a bobina de detecção foi enrolada utilizando-se um filamento de platina de aproximadamente 60 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro. As dimensões finais da bobina foram de 1,5 cm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro interno. Pronta a bobina foi inserida em um tubo de alumina, material isolante elétrico e de alta capacidade térmica. Externamente ao tubo de alumina foi colocada uma capa de titânio, a qual foi conectada eletricamente ao terra da sonda. A função desta capa é de garantir uma blindagem eletromagnética da bobina, de forma que a corrente alternada que atravessa os filamentos do sistema de aquecimento não produza ruídos no sinal de RMN.

Para controle do sistema de aquecimento foi instalado próximo à bobina um termopar tipo J. Este se localiza imediatamente abaixo da posição onde a amostra é instalada (figura 3) e faz o intercâmbio entre a fonte e o controlador de

temperatura, de forma que o controle do sistema de temperatura do forno é totalmente automático.

A figura 4 ilustra a montagem do forno.

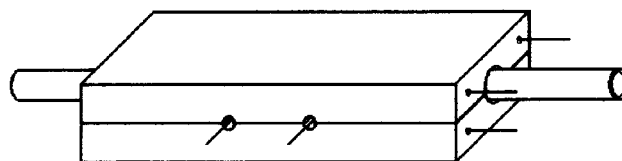


FIGURA 4 – Forno fechado com bobina em seu interior. Contatos do filamento do forno.

Com a bobina montada no interior do forno e este fechado, uma camada de lã de vidro foi adicionada entre as paredes da sonda e o forno, mantendo com isso um bom isolamento térmico e proporcionando a sustentação mecânica necessária para o forno. Afim de que se pudesse facilmente adicionar as amostras no interior da bobina um tubo de quartzo foi utilizado como guia.

O circuito de pulso e detecção é um circuito LC bastante simples, com dois capacitores variáveis C_1 (série) e C_2 (paralelo), cuja impedância para cada um deles varia de 0,5 a 12 pF . A figura 5 ilustra este circuito.

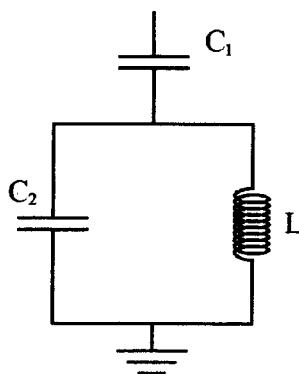


FIGURA 5 – Circuito ressonante.

Os capacitores variáveis C_1 e C_2 utilizados possuem valores de capacitâncias de até 12 pF, valor este que foi suficiente para acoplamento com a impedância do sistema de RF que é de 50Ω quando as medidas forem realizadas em 36MHz.

Após pronta, os resultados mostraram que a sonda construída satisfaz todos os requisitos desejados para o equipamento.