UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Estudo por técnicas de ressonância magnética nuclear das propriedades físicas de novos eletrólitos poliméricos e vidros fosfatos.

Caio Eduardo de Campos Tambelli

USP/IFSC/SBI

8-2-001607

Tese apresentada no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

São Carlos - SP

2003

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Tambelli, Caio Eduardo de Campos

Estudo por técnicas de ressonância magnética nuclear das propriedades físicas de novos eletrólitos poliméricos e vidros fosfatos.

170p

Tese (Doutorado) - IFSC - USP, 2003.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

1.Ressonância Magnética Nuclear. 2.Eletrólitos Poliméricos.
3. Vidros Fosfatos.
I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CAIO EDUARDO DE CAMPOS TAMBELLI, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29-05-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Gastón Eduardo Barberis – UNICAMP

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto – UFSCar

Prof. Dr. Tito José Bonagamba – IFSC/USP

Prof. Dr. José Fabian Schneider – IFSC/ USP

"Dedico este trabalho à minha esposa Ritamara."

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Agradecimentos:

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso por sua orientação, apoio e incentivo no desenvolvimento de todo o trabalho e também por sua grande sua amizade.

Ao Prof. Dr. Claudio José Magon, pelas sugestões, discussões e orientações, bem como pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. José Fabian Scheneider, pelas boas discussões, apoio, incentivo e pela amizade.

Aos Professores Dr. Ernesto Chaves Pereira, Dra. Agniezka Pawlicka e Dr. Younes Messadeq, pelas amostras que tornaram possível a realização deste trabalho, bem como pelas boas discussões e amizade.

Ao Professores Dr. Horácio Carlos Panepucci, Prof. Dr. Alberto Tannús, Prof. Dr. Tito José Bonagamba pelas sugestões, apoio e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Eduardo Azevedo pelas boas discussões, apoio e amizade.

Ao Engenheiro Dr. Édson L. G. Vidoto pela grande ajuda com os equipamentos, e por sua amizade.

A Dra. Adriane V. Rosário por preparar as amostras do eletrólito polimérico EG/AC, bem como pelas boas discussões e sugestões, e pela amizade.

A Dra. Anelise M. Regiane por preparar as amostras dos filmes de polissacarídeos, bem como pelas boas discussões e sugestões, e pela amizade.

A Carla M. Moya e Sílvia H. Benedicto por preparar os vidros fosfatos, bem como pelas boas discussões e sugestões, e pela amizade.

Ás secretarias do grupo de ressonância Isabel Possato e Maria Evangélia por toda ajuda e colaboração no decorrer de todo o trabalho.

Aos técnicos do grupo de ressonância Odir Carvalho, João G. Silva, José Carlos Gazziro pelo suporte técnico e pela amizade.

Ao técnico Carlos Bento do Departamento de Química pelas medidas de EDX bem como pelas boas sugestões.

Aos técnicos do laboratório de Criogenia pelo fornecimento de Nitrogênio, pela paciência e apoio.

Aos amigos do laboratório de RMN: Antonio C. Bloise Jr., Cassio C. Tambelli, José F. Lima e Leandro Lopes pelas interessantes discussões, pela convivência e pelas boas conversas.

Aos amigos Maria, João Vitor, Cristiane, Suzana, Ana Tereza, Nazareno, Henrrique, Klaus, Edna, Ednalva, Rodrigo, Rogério, Bernd, Fabio, Rômulo, Luis, Roberto, Queite, Paulo, Claudia, Gerson, Dione e muitos outros, pelas boas e divertidas conversas.

Aos meus pais João e Marcia, que com dedicação sempre me incentivaram no decorrer de todo trabalho. Agradeço também por todo apoio, compreensão e confiança.

Ao IFSC que permitiu a efetivação deste trabalho.

A FAPESP a pelo suporte financeiro prestado para a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Índice

Índice i
Lista de Figuras iv
Lista de Tabelas ix
Resumo xi
Abstract xii

Capítulo 1 - Introdução 1
1.1 - Condutores Iônicos Poliméricos 3
1.1.1 - Poliéster (Etileno Glicol / Ácido Cítrico) 6
1.1.2 – Hidroxietilcelulose / filmes de poliéter 7
1.2 - Vidros Fosfatos 9
1.3 - Referências 14

Capítulo 2 – Ressonância Magnética Nuclear 18
2.1 – Interações do Spin Nuclear em Sólidos 18
2.1.1 – Interação Dipolar 19
2.1.2 – Interação Quadrupolar 23
2.1.3 – Interação de Desvio Químico 28
2.2 – Método dos Momentos 33
2.3 – Relaxação Nuclear 35
2.3.1 – Relaxação Dipolar 35
2.3.2 – Relaxação Quadrupolar 37
2.4 - Referências 38

Capítulo 3 – Técnicas de Experimentais de RMN 39
3.1 – Espectrômetro de RMN 39
3.2 – Técnicas de medidas de RMN 40
3.2.1 - Forma de Linha 40
3.2.2 - Tempo de relaxação spin-rede T_1 43
3.2.3 – Desacoplamento Dipolar 44
3.2.4 – Rotação Segundo Ângulo Mágico (MAS) 46
3.3 – Referências 48

Capítulo 4 – Poliéster (Etileno Glicol / Ácido Cítrico) 49
4.1 - Introdução 49
4.2 - Metodologia 49
4.3 - Resultados e discussões 52
4.3.1 – Ressonância Magnética Nuclear 52
Forma de Linha 52
Largura de linha 61
Relaxação 64
4.3.2 – RMN do EG/AC:$LiClO_4$ em função da viscosidade. 75
Forma de Linha 75
Largura de Linha 78
Relaxação 79
4.4 - Conclusões 83
4.5 - Referências 85

Capítulo 5 – Hidroxietilcelulose / Filmes de Poliéter 87
5.1 – Introdução 87
5.2 - Metodologia 87
5.3 - Resultados e Discussões 91
5.3.1 – Condutividade A.C 91
5.3.2 – Ressonância Magnética Nuclear 93
Forma de Linha 93
Largura de Linha 97
Relaxação Nuclear 99
5.4 - Conclusões 111
5.5 – Referências 113

Capítulo 6 – Vidros Fosfatos 115
6.1 - Introdução 115
6.2 – Estrutura básica de vidros fosfatos 115
6.2.1 - O cristal trimetafosfato de Indio - $In(PO_3)_3$ 117
6.3 - Metodologia 119
6.4 - Resultados e Discussões 121
6.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura – EDX 121
6.4.2 - Espalhamento Raman 125
6.4.3 – Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução 127

RMN do vidro fosfato $In(PO_3)_3$ 129
RMN do sistema binário $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$ 141
6.5 – Conclusão 153
6.6 - Referências 155

Conclusões e Perspectivas 157

Apêndice 160
A1 - Programa de Cálculo dos Tensores da Anisotropia de Desvio Químico 160
A2 – Código do Programa 163

Anexo 168

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Lista de Figuras

Figura 2.1– Espectro de pó calculado para uma amostra policristalina[3]. 22

Figura 2.2 – Espectro de pó calculado para uma amostra policristalina convoluído com uma forma gaussiana. 23

Figura 2.3 – Desdobramento quadrupolar da linha de ressonância magnética de um núcleo com spin 3/2 com correções em primeira ordem. a) Níveis de energia, b) Espectro de um cristal simples[5]. 27

Figura 2.4 – Espectro de pó quadrupolar para um spin 3/2[6] 28

Figura 2.5 – Espectro de Pó para diferentes parâmetros de assimetria η 33

Figura 3.1 - Sequência eco quadrupolar. 42

Figura 3.2 - Seqüências de pulsos do método saturação recuperação. 44

Figura 3.3 – Desacoplamento dipolar heteronuclear ^{7}Li-$\{^{1}H\}$ 45

Figura 3.4 – Sequência de pulso eco quadrupolar com desacomplamento dipolar. 46

Figura 3.5– Espectro de ^{31}P do óxido de trifenilfosfina sólido $(C_6H_5)_3P{=}O$, medido na frequência de 34MHz. a) Amostras estacionária; b) MAS lento ν_r = 1,5 kHz; c) MAS rápido ν_r = 3kHz[10,11]. 47

Figura 4.1– Espectro de RMN do ^{1}H da amostra EG/AC medido a 36MHz a temperatura de 163K 52

Figura 4.2 – Espectros de RMN do próton ^{1}H, medidos à frequência de 36MHz para a amostra EG/AC:$LiNO_3$ do grupo 1, na temperatura de 163K. 53

Figura 4.3 – Espectros de RMN do próton ^{1}H, medidos à frequência de 36MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ do grupo 1, na temperatura de 163K. 53

Figura 4.4 – Estrutura monomérica do EG/AC. 54

Figura 4.5 – Espectro de RMN do ^{1}H da amostra EG/AC medido à 36MHz na temperatura de 153K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-). 55

Figura 4.6 – Espectro de RMN do ^{1}H da amostra EG/AC : $LiNO_3$ medido à 36MHz na temperatura de 163K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-)..... 56

Figura 4.7 – Espectro de RMN do ^1H da amostra EG/AC : $LiClO_4$ medido à 36MHz na temperatura de 163K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-)..... 56

Figura 4.8- Espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra EG/AC:$LiNO_3$ do grupo 2, na temperaturas de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do ^7Li-{^1H}. 59

Figura 4.9- Espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ do grupo 2, na temperaturas de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do ^7Li-{^1H}. 60

Figura 4.10– Comportamento da largura de linha espectral do ^1H medido à 36MHz em função da temperatura para o EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e o EG/AC:$LiClO_4$. 62

Figura 4.11 – Comportamento da largura de linha espectral do ^7Li medido à 155.43MHz em função da temperatura para o EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$ 63

Figura 4.12– $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medidos na frequência de 36MHz para o EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$..... 65

Figura 4.13 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medido na frequência de 36MHz, para o EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$, com seus respectivos ajustes teóricos..... 66

Figura 4.14 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medido na frequência de 155,43MHz para o EG/AC:$LiClO_4$..... 68

Figura 4.15 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medido na frequência de 155,43MHz, para o EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares. 70

Figura 4.16– Tempo de correlação (τ_c) em função da temperatura obtido a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^1H e do ^7Li assumindo a lei de Arrhenius para τ_c, para amostras EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$..... 73

Figura 4.17 - Espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 197 cP, na temperatura de 143K. 75

Figura 4.18 - Espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 868 cP, na temperatura de 143K 76

Figura 4.19 – Ajuste do espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 197 cP, à temperatura de 143K..... 77

Figura 4.20 – Ajuste do espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 868cP, à temperatura de 153K..... 77

Figura 4.21– Comportamento da largura de linha espectral do ^7Li medido à 155,43MHz em função da temperatura para o EG/AC:$LiClO_4$ para diferentes viscosidades. 78

Figura 4.22 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,4MHz para o EG/AC:$LiClO_4$ com diferentes viscosidades..... 80

Figura 4.23 – Tempo de correlação (τ_c) em função da temperatura obtido a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li assumindo a lei de Arrhenius para τ_c, para amostras EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 197cP, 245cP, 582cP e 868cP..... 82

Figura 5.1 - Esquema simplificado da estrutura de rede de hidroxietilcelulose entrecruzada com diisocianato de poli(óxido de etileno). 88

Figura 5.2 – Condutividade A.C. dos eletrólitos poliméricos HEC/DPEO:$LiClO_4$ preparado com derivados de celulose HEC QP300H (4), QP4400 (5) e QP30MH (6). 91

Figura 5.3– Espectro de RMN do próton ^1H medido à 36Mhz para as amostras QP300H/DPOE e QP300H/DPOE:$LiClO_4$ em temperaturas de 140K e 300K..... 94

Figura 5.4 - Espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra QP30MH/DPOE:$LiClO_4$, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^7Li e (b) Espectro de desacoplamento do ^7Li-{^1H}..... 95

Figura 5.5 – Largura de linha do ^1H-RMN em função da temperatura para o filme HEC/DPEO (•) e para o polieletrólito HEC/DPEO:$LiClO_4$ (o). 98

Figura 5.6 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medidos na frequência de 36MHz. (a) HEC com DPOE e com DPOP; (b) HEC com DPOE e com DPOE:$LiClO_4$. 99

Figura 5.7 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medidos na frequência de 36MHz para o filme QP300H/DPEO (•) e para o polieletrólito QP300H/DPEO:$LiClO_4$ (o), com seus respectivos ajustes teóricos. 101

Figura 5.8 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medidos na frequência de 36MHz para as amostras (QP300H, QP4400 e QP30MH) / DPOE:$LiClO_4$. 103

Figura 5.9 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medido na frequência de 155,43MHz para o polieletrólito HEC/DPEO:$LiClO_4$..... 104

Figura 5.10 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155.4MHz para as amostras (4) QP300H, (5) QP4400 e (6) QP30MH / DPOE:$LiClO_4$. 105

Figura 5.11 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155.43MHz para o QP300H/DPEO:$LiClO_4$, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares. 107

Figura 5.12 – Tempo de correlação (τ_c) do ^1H e ^7Li em função da temperatura obtido a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^1H e do ^7Li assumindo a lei de Arrhenius para τ_c. As

linhas solidas correspondem as amostras (4) QP4400, (5) QP30MH e (6) QP300H, as quais são coincidentes para o caso dos dados de ^{7}Li. As linhas pontilhadas correspondem ao (7) PPO_6LiBF_4, (8) PEO_8LiClO_4, (9) $PEG_{10}LiCF_3SO_3$, (10) $PPG_8LiCF_3SO_3$ e (11) PPO_8LiClO_4. 109

Figura 6.1 – Unidades estruturais básicas formada por tetraedro [PO_4] nos vidros fosfatos. 116

Figura 6.2 – Representação da cadeia em forma de hélice do $(PO_3)_n$, paralela ao eixo z[4]. 117

Figura 6.3 – Representação da célula unitária do polifosfato de índio $In(PO_3)_3$ ($0 < z < ½$)[4]. 118

Figura 6.4 – Espalhamento Raman do sistema binário $In(PO_3)_3$ - BaF_2[6]. 125

Figura 6.5 – Forma de linhas estáticas do ^{31}P esperadas para os vidros fosfatos 128

Figura 6.6 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ em função da frequência de rotação do rotor. 129

Figura 6.7 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ (tf = 1h) e dos cristais $InPO_4$ e $In(PO_3)_3$. (* picos isotrópicos)..... 130

Figura 6.8 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ variando o tempo de fusão. (*picos isotrópicos). 133

Figura 6.9 – Espectros de RMN de estático do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ variando o tempo de fusão. 135

Figura 6.10 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 0.5h. 137

Figura 6.11 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 1.0h. 137

Figura 6.12 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 2.0h. 138

Figura 6.13 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 4.0h. 138

Figura 6.14 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do sistema (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$ (*picos isotrópicos). 142

Figura 6.15 – Desvios químicos dos espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P em função da concentração de BaF_2. 142

Figura 6.16 – Espectros de RMN de estático do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ variando o tempo de fusão. 147

Figura 6.17 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.8In(PO_3)_3 – 0.2BaF_2$.. 148

Figura 6.18 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.7In(PO_3)_3 – 0.3BaF_2$.. 148

Figura 6.19 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.55In(PO_3)_3 - 0.45BaF_2$. 149
Figura 6.20 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.5In(PO_3)_3 - 0.5BaF_2$.. 149
Figura 6.21– Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.4In(PO_3)_3 - 0.6BaF_2$... 150

Figura A.1 – Ilustração da janela principal do programa..... 161
Figura A.2 – Ilustração da janela de parâmetros dos cálculos executados no programa. ... 162

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Amostras preparadas em função do tratamento térmico e da razão molar AC/Li. 51

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros do EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$. 57

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros do EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$. 57

Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos para estimativa da contribuição homonuclear e heteronuclear dos dados de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} das amostras EG/AC..... 60

Tabela 4.5 – Valores para Segundo momento de Van Vleck obtidos dos espectros de ^{7}Li e de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} das amostras EG/AC. 61

Tabela 4.6 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação e constante de acoplamento dipolar obtidos a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H..... 66

Tabela 4.7 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos utilizando a relação de Arrhenius nos dados da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H. 67

Tabela 4.8 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^{7}Li das amostras EG/AC..... 71

Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{1}H e do ^{7}Li das amostras EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$; T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação..... 73

Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos dos ajustes do ^{7}Li das amostras EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidades de 197cP, 245cP, 582 cP e 868 cP. 76

Tabela 4.11 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{7}Li das amostras EG/AC:$LiClO_4$ nas viscosidades de 197cP, 245cP, 582cP e 868cP; T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação. 82

Tabela 5.1 – Amostras 89

Tabela 5.2 – Parâmetros químicos e viscosidade das amostras de HEC..... 90

Tabela 5.3 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição heteronuclear dos espectros de ^{7}Li e de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} das amostras HEC/DPOE:$LiClO_4$. 95

Tabela 5.4 – Valores para Segundo momento de Van Vleck obtidos dos espectros de ^{7}Li e de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} das amostras HEC/DPOE:$LiClO_4$. 96

Tabela 5.5– Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos utilizando a lei Arrhenius para a taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do ^{1}H para as amostras HEC (DPOP, DPOE e DPOE:$LiClO_4$). 100

Tabela 5.6 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos a partir da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do ^{1}H utilizando o modelo BPP para as amostras HEC (DPOP, DPOE e DPOE:$LiClO_4$). 101

Tabela 5.7 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^{7}Li das amostras EG/AC. 108

Tabela 5.8 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{1}H e ^{7}Li das amostras HEC/DPEO:$LiClO_4$ preparada com três derivados de celulose HEC QP300H (2), HEC 4400 (6) e HEC 30MH (8). T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação. 110

Tabela 6.1 – Razão [O]/[P] do vidro $In(PO_3)_3$ e do sistema binário 123

Tabela 6.2 - Atribuições relativas às bandas dos vidros estudados. 126

Tabela 6.3 – Desvios químicos obtidos dos espectros de RMN (MAS) do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ cristal e dos vidros em função do tempo de fusão. 134

Tabela 6.4 – Valores típicos para os tensores de desvio químico para fosfatos não protonados apresentados em 1986 por Haubenraisser[12]. (a) Calculado e (b) Medidos. 136

Tabela 6. 5 - Valores típicos para os tensores de desvio químico para fosfatos protonados apresentados em 1994 por Hartmann 136

Tabela 6.6 – Parâmetros obtidos dos espectros de RMN estático do ^{31}P do vidro fosfato $In(PO_3)_3$ em função do tempo de fusão. 139

Tabela 6.7 - Valores dos desvios químicos do sistema (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$ e do cristal $InPO_4$. 142

Tabela 6.8 – Área relativa dos picos isotrópicos do sistema (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$ 143

Tabela 6.9 – Parâmetros obtidos dos espectros do ^{31}P estático do sistema binário (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$. 152

Resumo

Neste trabalho foram estudados novos eletrólitos poliméricos e vidros fosfatos utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear. Os eletrólitos estudados foram o poliéster (etileno glicol / ácido cítrico – EG/AC) e os filmes de hidroxietilcelulose (HEC) entrecruzados com diisocianatos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), ambos dopados com sais de lítio. No estudo dos eletrólitos poliméricos, foram realizadas medidas da forma de linha e da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H e do ^{7}Li em função da temperatura e da viscosidade, com objetivo de estudar a mobilidade da cadeia polimérica e dos íons lítio. Os valores para o tempo de correlação, obtidos dos dados de relaxação, mostram que a mobilidade da cadeia polimérica e dos íons lítio são comparáveis aos encontrados em outros eletrólitos poliméricos similares. Os sistemas vítreos estudados foram o vidro fosfato $In(PO_3)_3$ e o sistema binário $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$, com o objetivo de determinar o grau de polimerização da cadeia de fosfatos. Os estudos do ^{31}P MAS RMN para diferentes tempos de fusão dos vidros fosfatos, permitiram verificar que a presença da água reduz o comprimento da cadeia pela hidrólise das ligações P-O-P produzindo duas cadeias com grupos terminais –P–OH. A adição do BaF_2 no vidro fosfato, reduz o comprimento da cadeia de fosfatos formando oxigênio não ponteante. Altas concentrações do BaF_2 causa a depolimerização da cadeia de fosfatos formando grupos pirofosfatos (Q^1) e grupos ortofosfatos (Q^o).

IFSC-USP SERVIÇO DE PÓS-GRAD

Abstract

In this work we report the study of new polymer electrolytes and phosphate glasses using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique. The polymer electrolytes studied were polyester (glycol ethylene / citric acid) and films formed by hydroxyethylcelluloses (HEC), poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) diisocyanates, both with lithium salt. To study the mobility of polymer chains and lithium ions in the polymer electrolytes, measurements of the temperature and viscosity dependence of ^{1}H and ^{7}Li lineshape and spin-lattice relaxation rate were realized. The correlation times obtained from relaxation data, show that the mobility of polymer chains and lithium ions are comparable to those found in other similar polymer electrolytes. The degree of polymerization of the phosphate chain was studied in phosphate glass $In(PO_3)_3$ and in the binary system $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$. The ^{31}P MAS NMR for different melting times, indicate that the water reduces the chain length by hydrolyzing P–O–P bonds to produce two separated chains, terminated by –P–OH groups. The addition of BaF_2 in the phosphate glass, reduces the phosphate chain length by forming non-bridging oxygen ions. High concentration of BaF_2 causes depolymerization of the phosphate chain to create pyrophosphate groups (Q^1) and orthophosphate groups (Q^0).

Capítulo 1 - Introdução

O estudo de materiais com propriedades de condução iônica e o desenvolvimento de suas aplicações como eletrólitos poliméricos expandiram-se nos últimos 15 anos até tornarem-se uma importante área de pesquisa de natureza multidisciplinar. A procura de fontes energéticas alternativas para substituir os combustíveis fósseis, devido a fatores ambientais e econômicos, é o motivador do desenvolvimento de condutores iônicos poliméricos para uso em baterias, janelas eletrocrômicas, sensores gasosos e etc.

Atualmente, um grande número de pesquisadores está envolvido em pesquisas sobre novos eletrólitos poliméricos e seus mecanismos de condução, assim como nas estratégias para aumentar a condutividade ou modificar outras propriedades destes materiais[1-7]. O interesse científico e tecnológico destes materiais pode ser comprovado pelas recentes publicações em revistas como *Nature* e *Advanced Materials*[8-13], assim como em edições especiais publicadas por revistas especializadas [14-16].

Outros materiais tecnologicamente muito importante são os vidros fosfatos devido a suas propriedades como alto coeficiente de expansão térmica[17], baixa temperatura de transição e baixo ponto de fusão[18], que fazem destes vidros bons candidatos para aplicações em soldas entre vidros e partes metálicas, pois possuem coeficientes de expansão térmica similares a muitos metais, como o alumínio. Uma de suas aplicações prática está direcionada para a fabricação de tubos de televisão.

Estes vidros também apresentam diversas propriedades ópticas[19] que o coloca num patamar acima dos vidros silicatos e boratos. As propriedades que tornam os vidros fosfatos candidatos a diversas aplicações são atribuídas a sua estrutura a nível molecular.

Outras propriedades físicas podem ser obtidas ao adicionar o flúor nos vidros fosfatos, que geralmente diminuem os processos de cristalização. Estes vidros, chamados de fluorofosfatos, apresentam excelentes propriedades ópticas, como por exemplo baixo índice de refração, baixa viscosidade e pode apresentar alta transmissão na região do infravermelho dependendo da composição do vidro [20,21]. As principais aplicações tecnológicas destes materiais envolvem a produção de vidros ópticos, fibras ópticas para fins medicinais[22] e uso de fibras na industria automotiva. Estas fibras podem ser preparadas com maior facilidade quando comparada com as fibras de sílica, pois apresentam uma abertura numérica grande, maior que 0.3, e portanto podem ser aplicadas diretamente na industria elétrica e óptica para o endureciomento de resinas.

Esta tese envolve o estudo de dois sistemas diferentes: a) condutores iônicos poliméricos e b) vidros fosfatos.

a) Condutores Iônicos Poliméricos

Dentro desta área serão estudados os seguintes eletrólitos poliméricos:

- *Poliéster (Etileno Glicol / Ácido Cítrico)*
- *Hidroxietilcelulose / filmes de poliéter*

O objetivo principal deste trabalho é estudar a mobilidade da cadeia polimérica e do íon Li^+, bem como determinar os mecanismos responsáveis

pelos processos de relaxação, utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear – RMN do ^{1}H e do ^{7}Li.

b) Vidros Fosfatos

Dentro desta área serão estudados os seguintes sistemas vítreos:

- *Vidro fosfato* $In(PO_3)_3$
- *Sistema vítreo binário* $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$

O objetivo principal deste estudo é determinar o grau de polimerização da cadeia de fosfatos, utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear – RMN de alta resolução do ^{31}P.

A seguir resumiremos as principais propriedades destes materiais e descreveremos os objetivos específicos de cada estudo.

1.1 - Condutores Iônicos Poliméricos

Os **condutores iônicos poliméricos**, também chamados de ***eletrólitos poliméricos***, foram descobertos nos anos 70 por P.V. Wright (1973), M. Armand (1978) e colaboradores[23-24]. Estes materiais são complexados 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[1,2,25-28].

Para que ocorra o transporte iônico em um polímero sólido, deve haver um permanente processo de solvatação e desolvatação[29], sendo necessário que as cadeias poliméricas também se movimentem para assim criar novos sítios de coordenação para os quais os cátions possam migrar. Quanto maior for a dinâmica das cadeias poliméricas, maior a probabilidade de se criar sítios. É por este motivo que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre principalmente na região amorfa dos complexos, acima da temperatura de transição vítrea, T_g [30-32]. 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 $D \approx 10^{-8}$ cm^2/s a 320 K)[33]. 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 $T > T_g$ [34]. Isto mostra a importância dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas no transporte iônico destes materiais[26,35,36].

Os primeiros estudos em eletrólitos poliméricos compósitos realizados em eletrólitos poliméricos no grupo de Ressonância Magnética no Instituto de Física de São Carlos, foram iniciados em 1987 em decorrência do estágio de pós-doutorado do Dr. J. P. Donoso no grupo do Dr. Claude Berthier em Grenoble, França. No Grupo de Ressonância Magnética do IFSC os estudos em eletrólitos poliméricos e suas respectivas blendas e compósitos são desenvolvidos desde 1989. Durante estes anos foram publicados dez artigos em revistas de circulação internacional e foram defendidas quatro teses de doutorado e três dissertações de mestrado envolvendo

estes materiais. Os primeiros trabalhos foram realizados nos eletrólitos formados pelos poliéter poli(óxido de etileno) POE, e sais de lítio ($LiClO_4$ e $LiBF_4$), e tinham como objetivo estudar as propriedades estruturais e dinâmicas das cadeias poliméricas (através da RMN do ^1H), do cátion (RMN do ^7Li) e do anion (RMN do ^{19}F). Em 1992, foi defendida a primeira tese de doutorado [37] e em 1993 foi publicado um completo trabalho sobre os mecanismos de relaxação nestes eletrólitos [38]. Nos anos seguintes foram realizados outros trabalhos: (i) nos eletrólitos formados por poli(óxido de propileno), PPO, e sais de lítio, com o objetivo de estudar a diferença de mobilidade com relação aos complexos de POE; (ii) nos eletrólitos amorfos POE_8LiClO_4 e $POE_{6.7}LiBF_4$ com o objetivo de estudar os efeito da umidade, e (iii) no eletrólito formado por POE e o sal $Cu(CLO_4)_2$ com o objetivo de estudar a coordenação do íon Cu^{2+} usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica RPE [39,40].

Em 1996 teve início uma nova série de estudos envolvendo as técnicas de RMN, RPE e impedância complexa nos compósitos formados pelo eletrólito POE-$LiClO_4$ e partículas de *Carbon Black* (CB). Parte dos resultados destes estudos constam em uma tese de doutorado [41], foram apresentados em conferências de *Solid State Ionics* e publicados na revista de mesmo nome[42,43]. Paralelamente foi realizado um estudo sobre blendas poliméricas complexadas por sais de lítio[44].

Em 1998, inciamos os estudos desta tese nos eletrólitos poliméricos: (1) Etileno Glicol / Ácido Cítrico (Gel) e (2) Hidroxietilcelulose / Filmes de poliéter (Sólido).

1.1.1 - Poliéster (Etileno Glicol / Ácido Cítrico)

Recentemente as técnicas sol-gel têm sido muito importantes na obtenção de eletrólitos poliméricos. Os processos sol-gel apresentam vantagens em relação aos sistemas convencionais por serem mais baratos, mais simples e produzem filmes finos de diversas composições sobre uma grande variedade de superfície. Estes processos também permitem o controle da microestrutura, possibilita a deposição de filmes de óxidos mistos e facilita na introdução de diversos dopantes. Os processos sol-gel, vem sendo aplicado com sucesso na produção de filmes finos, bem como na preparação de cerâmicas, vidros e fibras.

Existem hoje várias técnicas que utilizam o processo sol-gel[45] para a preparação de filmes finos, dentre eles está o método de preparação de filmes via precursores poliméricos, a partir de etileno glicol (EG) e ácido cítrico (AC), apresentado em 1967 por Pechini[46]. Este método foi proposto inicialmente como método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalinos terrosos na forma de cerâmicas e filmes finos. Atualmente, este método vêm sendo aplicado na obtenção de materiais cerâmicos, eletrodos cromogênicos e também na utilização em dispositivos eletrocrômicos.

O eletrólito polimérico deste estudo é um poliéster, formado entre o Etileno Glicol (EG) e o Ácido Cítrico (AC), utilizado como precursor polimérico na obtenção de óxidos cerâmicos. Estes eletrólitos poliméricos geis EG/AC:$LiClO_4$ têm aplicação direta na obtenção de sensores gasosos e em dispositivos eletrônicos avançados [26, 47,48].

Este trabalho foi realizado em colaboração com prof. Dr. Ernesto C. Pereira e a Dra. Adriane V. Rosário do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos.

1.1.2 – Hidroxietilcelulose / filmes de poliéter

A fabricação de eletrólitos poliméricos a partir de materiais celulósicos (na forma de fibras ou derivados poliméricos) constitui um novo campo de pesquisas sobre a utilização de fontes renováveis como matéria prima[49,50]. A celulose, além de ser uma macromolécula abundante, é um polímero natural, renovável e biodegradável. Dentre as características mais importantes para a utilização destes materiais como eletrólitos poliméricos, podemos destacar suas propriedades mecânicas, sua baixa densidade, sua natureza orgânica e o baixo preço[51]. Filmes sólidos de hidroxietilcelulose (HEC) / Poliéter foram obtidos a partir de reações de entrecruzamento (enxertia) da HEC com diisocianatos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) com a introdução do $LiClO_4$. Algumas caracterizações preliminares (Raio-x, DSC, FTIR) mostram que estes filmes podem ser utilizados como eletrólitos sólidos em dispositivos eletrocrômicos.

A síntese destes eletrólitos poliméricos sólidos de *HEC* e PEO [ou de *HEC* com Poli(óxido de propileno), PPO] complexados com o sal de lítio $LiClO_4$, foram realizadas pelas pesquisadoras Profa. Dr. A. J. Pawlicka e Dra. A. Regiane, do IQSC-USP.

A RMN é reconhecidamente a técnica mais adequada para estudar condutores iônicos pois os tempos característicos da técnica, entre 10^{-4} e 10^{-8} s, são apropriados para o estudo dos movimentos resultantes de ativação térmica, uma vez que estes são da

mesma ordem de grandeza que a média dos tempos dos saltos iônicos nos processos de difusão, ou dos movimentos macromoleculares das cadeias poliméricas. Desta forma, a RMN constitui uma sonda microscópica, adequada tanto para o estudo das mudanças nas estruturas locais, quanto para estudar separadamente a dinâmica dos íons (cátion e ânions) e da cadeia polimérica.

A análise através das técnicas da RMN envolverá tanto o estudo dos espectros de ressonância (^1H e ^7Li) dos eletrólitos poliméricos, como as medidas da forma de linha, da largura de linha e do tempo de relaxação spin-rede (T_1), em função da temperatura. Analisaremos também a magnitude das interações dipolares e quadrupolares que afetam a ressonância do ^7Li, através da técnica de desacoplamento heteronuclear de alta potência ^1H-^7Li. Cabe ainda destacar a contribuição da técnica de RMN para discriminar a mobilidade das diferentes fases do material, bem como correlacionar os movimentos segmentários da cadeia poliméirca com as propriedades do transporte iônico do Li^+. [3,7,24-27,35,36].

1.2 - Vidros Fosfatos

O interesse em fosfatos alcalinos amorfos foram estimulados desde a década de 50 pela sua utilização em diversas aplicações industriais, por exemplo agentes no tratamento de água pesada, dispersantes para processamento de argilas e na fabricação de pigmentos. Estudando estes materiais, Van Wazer[52] estabeleceu os fundamentos para a compreensão da natureza dos vidros fosfatos. Na mesma época, Kordes e colaboradores[53,54], estudaram as terras alcalinas nos vidros fosfatos, incluindo composições que transmitem no ultravioleta e notaram algumas tendências anômalas nas propriedades físicas, na qual sugeriram que a composição depende do número de coordenação do metal cátion como o Zn^{2+}.

Em 1960 iniciou uma nova era nas pesquisas dos vidros fosfatos com o advento do *laser* do estado sólido, onde foram apresentadas novas composições que forneciam baixo coeficiente termo-ópticos quando comparado aos vidros silicatos, sendo bons candidatos para aplicações em *lasers* de alta potência[55].

E mais recentemente os vidros fosfatos têm sido bem desenvolvidos para diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, composições de aluminofosfatos que apresentam temperaturas de transição abaixo de 400°C e coeficientes de expansão térmica maiores que 150 x 10^{-7} /°C, com aplicação direta em selantes herméticos[56]. Outros exemplo são os fosfatos de zinco que são quimicamente estáveis, com temperatura de transição abaixo de 400°C e podem ser formados com polímeros de alta temperatura para produzir compósitos orgânicos ou inorgânicos[57]. Por outro lado, composições amorfas de lítio fosfato, apresentam

condução iônica rápida, o que permite sua utilização como eletrólitos poliméricos sólidos[58].

Em 1991, Martin[59] publicou um review a respeito da estrutura molecular dos vidros fosfatos. Logo após seu trabalho, muitos pesquisadores publicaram trabalhos apresentando novas informações estruturais sobre os vidros fosfatos. Hoje existem excelentes *reviews* que tratam estudos estruturais em vidros fosfatos, incluindo os trabalhos de Van Wazer[52], Abe[60], Martin[59], Brow[61] e outros.

Os vidros fosfatos possuem interessantes estruturas moleculares. Por exemplo, um vidro metafosfato pode ser composto de cadeias de fosfatos com comprimento teoricamente infinito. Cadeias com ligações cruzadas, ou um aumento da taxa [O]/[P], ou por adicionando óxidos ou fluoretos covalentes, tal como o BaF_2, afeta significativamente as propriedades dos vidros. Assim torna-se imprescindível saber como a composição afeta a estrutura dos vidros fosfatos.

A seguir faremos uma breve revisão dos trabalhos em sistemas vítreos realizados no grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos.

O estudo dos condutores iônicos vítreos iniciaram em 1994 com a colaboração o Dr. Y. Messaddeq (LAMAF-UNESP). Os objetivos desta colaboração eram estudar os mecanismos de relaxação do ^{19}F e os processos de cristalização em vidros de fluoretos utilizando as técnicas de ressonância magnética. Entre os resultados desta colaboração podemos mencionar a publicação de dois artigos em revistas[62,63], três trabalhos em preparação [64], duas teses de doutorado no IFSC/USP[40,41] e várias comunicações em congressos e encontros no Brasil e no exterior.

O primeiro estudo de RMN em vidros de fluoretos foi desenvolvido em colaboração com a pesquisadora Dra. Angela Delben (CCET-UFMS). Foram estudados inicialmente os vidros de composição $40InF_3$ - $20ZnF_2$ - $20SrF_2$ -$2GaF_3$ -

$2NaF\text{-}16BaF_2$ (temperatura de transição vítrea, $T_g = 570$ K) e $50ZrF_4$ - $20BaF_2$ -21LiF - $5LaF_3$ - $4AlF_3$ ($T_g = 520$ K). As medidas de relaxação spin-rede do ^{19}F foram realizadas entre 180K e 900 K, em amostras puras e amostras dopadas com um íon paramagnético (Gd^{3+}). O objetivo do estudo era identificar os mecanismos de relaxação do ^{19}F e determinar alguns parâmetros que caracterizam as propriedades dinâmicas do íon F^- em altas temperaturas [40]. As curvas de relaxação nos permitiram distinguir a presença de três processos de relaxação:

1. Na região vítrea, $T < 300$ K, onde a taxa de relaxação do ^{19}F (T_1^{-1}) aumenta monotonicamente com o aumento da temperatura. Nesta região, onde o material é amorfo, a dependência térmica pode ser descrita pela lei empírica: $T_1^{-1} \propto T^{1+\alpha}\,\omega^{\beta}$, onde α e β são parâmetros empíricos e ω é a freqüência de Larmor [65].

2. Na região vítrea entre 300 K e T_g, onde a taxa de relaxação começa a sentir o efeito da difusão iônica. Neste caso a relaxação nuclear resulta da superposição do mecanismo anterior com a contribuição devida aos movimentos termicamente ativados dos íons de flúor. Este tipo de mecanismo, devido aos movimentos termicamente ativados, torna-se dominante na região $T > T_g$, onde a difusão rápida dos íons F^- nas fases cristalinas, resulta num típico processo de relaxação onde (T_1^{-1}) apresenta um máximo a uma dada temperatura.

3. Nas amostras dopadas com 0.1% de Gd^{3+} , observou-se o aumento da taxa de relaxação spin-rede do ^{19}F em quase uma ordem de grandeza. Este comportamento foi explicado considerando o acoplamento dipolar entre os núcleos de flúor com os íons paramagnéticos[63].

Em 1997 teve início um estudo enfocando o processo de cristalização de um vidro fluoroindeto de composição $40InF_3$ - $20ZnF_2$ - 20 SrF_2 - $20BaF_2$., utilizando as técnicas de difração de raios-X, calorimetria diferencial (DSC) e RMN do ^{19}F. As amostras foram tratadas termicamente a temperaturas entre T_g (573K) e a temperatura de cristalização (653K). Os difractogramas permitiram identificar algumas fases cristalinas formadas nas amostras tratadas a 680K. Da dependência de T_1 com a temperatura foi possível identificar os íons móveis de flúor e determinar sua energia de ativação, $E_a \cong 0.18$ eV[62].

Neste trabalho tinhamos como objetivo inical identificar os mecanismos de relaxação do ^{19}F relacionado com as propriedades dinâmicas do íon F^- em altas temperaturas, bem como determinar os processos de cristalização do sistema binário $(1\text{-}x)In(PO_3)_3$ - $xBaF_2$ utilizando a técnica de RMN do ^{19}F. Resultados preliminalres de RMN do ^{19}F e EDX, mostraram a ausência do flúor neste sistema vítreo. Com intuito de verificar quais fatores estariam relacionados com a ausência do flúor, redirecionamos o estudo para a compreensão estrutural do vidro, através da técnica de RMN de alta resolução do ^{31}P. Para tanto foram realizados estudos dos vidros Polifosfatos de Índio $In(PO_3)_3$ e do sistema binário $(1\text{-}x)In(PO_3)_3$ - $xBaF_2$.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com o prof. Dr. Younes Messadeq, Msa. Silvia H. S. Benedicto do (Instituto de Química de Araraquara – UNESP) e Msa. Carla M. Moya do Instituto de Física de São Carlos - USP.

Os estudos de RMN de alta resolução dos vidros fosfatos envolverão medidas de RMN do ^{31}P dos espectros estáticos e realizando rotação segundo ângulo mágico em temperatura ambiente. A interação de desvio químico é sensível à vizinhança local do núcleo ressonante, e a técnica de RMN alta resolução permite a

medida do deslocamento químico isotrópico σ_{ISO}[66]. Outros parâmetros mensuráveis são a anisotropia $\Delta\sigma$ e o parâmetro de assimetria η_{cs} do tensor de deslocamento químico, que podem ser obtidos de espectros medidos com baixas velocidades de rotação ou estáticos[67-69]. Para os vidros fosfatos, a conectividade dos grupos PO_4 é um parâmetro de importância na descrição da estrutura da rede vítrea. Os grupos PO_4 são classificados de acordo a sua interconexão como espécies Q^n onde n é o número de oxigênios por tetraedro compartilhados com outros tetraedros (n = 0, 1, 2, 3). O desvio químico isotrópico de cada uma destas espécies Q^n assume valores dentro de faixas relativamente definidas, fato que permite identificar as conexões presentes na rede e quantificar sua ocorrência. Existem outras correlações para o deslocamento químico de uma espécie Q^n determinada e a vizinhança iônica, por exemplo com a eletronegatividade ou com o potencial eletrostático iônico Z/r[70]. Estas correlações permitem identificar a coordenação preferencial dos oxigênios pertencentes aos fosfatos com as espécies iônicas presentes no vidro.

1.3 - Referências

[1] – P.G. Bruce, *Solid State Electrochemistry,* Cambridge University Press, (1995)

[2] – C. Julien, G.A. Nazri, *Solid State Batteries: materials design and optimization,* Kluwer Academic Publ., New York, (1994).

[3] – T. Kudo, K. Fueki, *Solid State Ionics,* Kodansha (Tokyo) & VCH (New York, 1990).

[4] – R.C. Agrawall, R.K. Gupta, *J. Materials Science* **34** (6), 1131, (1999).

[5] – M. Winter, J.O. Besenhard, M.E.Spahr, P. Novak, *Advanced Materials* **10** (10), 725, (1998)

[6] – M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *J. Power Sources* 97, 812 (2001)

[7] – F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes,* VCH Publisher (1991)

[8] – W.H. Meyer, *Advanced Materials* **10**, 439 (1998)

[9] – F. Croce, G.B. Appetecchi, B. Scrossati, *Nature* **394**, 456, July/30 (1998)

[10] – D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature* **402**, 792, Dec/16 (1999)

[11] – G.S. MacGlashan, Y.G. Andreev. P.G. Bruce, *Nature* **398**, 792, April/29 (1999)

[12] – Z. Gadjourova et al, *Nature*, **412**, 520, August/2 (2001)

[13] – G. Mao et al, *Nature* **405**, 163, May/11 (2000)

[14] – Proceedings of 10th International Meeting on Lithium Batteries. *J. Power Sources,* **97**, 1 (2001)

[15] – Chemistry of Materials, *Special Issue: organic-inorganic nanocomposite materials,* **13** (10), 3059 (2001)

[16] – M. Broussely, P. Bienson, B. Simon, *Electrochim. Acta, Special issue,* **45**, 3 (1999)

[17] – J.A.Wilder Jr, Sand76-197, *Sandia Nat. Labs,* Albuquerque, NM (November 1978)

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[18] – M.A.Tindyala, W.R.Ott, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **57**, 432 (1978)

[19] – R.M.Klein, A.G.Kolbeck, C.L.Qackenbush, *Am. Ceram. Bull.*, **57**, 57, (1978)

[20] – B.Kumar, R.Haris, *Phys.Chem.Glasses*, **25**, 155, (1984)

[21] – X.Zou, K.Itoh, H.Toratani, *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, 11, (1997)

[22] – G. Fuxi, J. Yasi and J. Fusong, J. Non-Cryst. Solids **52,** 263, (1982)

[23] – D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Polymer, **14**, 589 (1973)

[24] – M.B. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, *Second Int. Conf. on Solid Electrolytes*, St. Andrews, 651 (1978)

[25] – C.A.Vincent, *Progr. Solid State Chem.* **17**, 145 (1987)

[26] – M.B. Armand, *Solid State Ionics* **69**, 309 (1994)

[27] – F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*. VCH Publisher, (1991)

[28] – M.B. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, 2nd International Conference on Solid Electrolytes. Abstract 20-22. St Andrews, (1978)

[29] – Maria Gorette Cavalcante, Tese de Doutorado - *Caracterização de condutores iônicos de tipo polimérico por RMN e outras técnicas. Estudo do efeito da umidade. Sensores*. IFQSC/USP (1992)

[30] – M. Minier, C. Berthier, W. Gorecki, *J. Physique* **45**, 739 (1984)

[31] – C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B.Armand, *Solid State Ionics,* **11**, 91 (1983)

[32] – P.G. Bruce, *Phil. Trans. Royal Society of London*, **A** 415 (1996)

[33] – M.E. Ries, M.G. Brereton, J.M. Cruickshank, P.G. Klein, *Macromolecules,* **28,** 3282 (1995)

[34] – D.F. Shriver, P.G. Bruce, *Polymer Electrolytes I: General Principes*; in Solid State Electrochemistry. Ed. P.G. Bruce. Cambridge University Press, 95 (1995)

[35] – C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, *Solid State Ionics* **11**, 83 (1991)

[36] – Asano, K. Takegoshi, K. Hikichi, *Polymer Journal* **31**(7), 602 (1999)

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIO

[37] – M.G. Cavalcante, *Caracterização de condutores iônicos de tipo polimérico por RMN e outras técnicas.Estudo do efeito da umidade. Sensores.* Tese de Doutorado, IFQSC/USP (1992)

[38] - J.P. Donoso, T. Bonagamba, H. Panepucci, L.N. Oliveira W. Gorecki, C. Berthier, M. Armand, *Journal of Chemical Physics*, **98**(12), 10026 (1993)

[39] – J.P. Donoso et al, Electrochimica Acta 2357 e 2361 (1995)

[40] – P.L. Frare Jr., *Estudo de condutores iônicos vítreos e poliméricos por ressonância magnética nuclear*" Tese de Doutorado, IFQSC/USP (1996)

[41] – R.W.A. Franco. *Estudo, por técnicas de ressonância magnética (RPE e RMN) de vidros e de compósitos entre eletrólitos poliméricos e carbon black.* Tese Doutorado, IFSC/USP (1999)

[42] - R.W.A. Franco, J.P. Donoso, C.J. Magon, C. Rodella, A. Florentino, M. Saeki, J.M. Pernaut, A.L. Oliveira, *Solid State Ionics* **113-115**, 149 (1998)

[43] - R.W.A. Franco, J.P. Donoso, C.J. Magon, J.M. Pernaut, P.P. de Souza, *Solid State Ionics* **135-137**, 1181 (2000)

[44] – A.C. Bloise, *Estudo das propriedades de ressonância magnética em condutores iônicos poliméricos.* Dissertação de Mestrado, IFSC/USP (1998)

[45] – M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 7 (1996)

[46] – M.P. Pechini, U.S. Patent No. 3330697, July, (1967)

[47] – P.R. Bueno, A.J. Terezo, E.C. Pereira, L.O.S. Bulhões, (por ser publicado, 1998)

[48] – Abraham e col, *J. Electrochem Soc.* **136** (12) 3576 (1989), **138** (4) 921 (1991)

[49] – C. Schoenenberger, J.F. LeNest, A. Gandini, *Electrochim. Acta,* **40**, 2281 (1995)

[50] – Trejo-O'Reilly, J.A., Cavaille J.Y., Gandini A., *Cellulose,* **4**, 305 (1997)

[51] – Hon, D.N.S., *Cellulose*, **1**, 1 (1994)

[52] – J.R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, vol 1, Interscience, New York, (1958)

[53] – E. Kordes, W. Vogel, R. Feterowsky, *Z. Elektrochem.* **57**, 282 (1953)

[54] – E. Kordes, R. Nieder, *Glastechn. Ber.* **41**, 41 (1968)

[55] – M.J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 208 (1990)

[56] – R. Brow, L. Kovacic, R.E. Loehman, *Ceram. Trans.* **70**, 177 (1996)

[57] – C.J. Quinn, G.H.Bell, J.E. Dickinson, in Proceedings of the XVIth International Congress on Glass, vol 4 (1992)

[58] – J. Fu, J. *Mater. Sci.*, **33** (6), 1549 (1998)

[59] – S.W. Martin, *Eur. J. Solid. State Chem.* **28**, 163 (1991)

[60] – Y. Abe, in: M. Grayson, E.J. Griffth (Ed), Topics Phosphorous Chemistry, vol 11, Wiley, New York, (1983).

[61] – R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **263&264**, 1, (2000)

[62] - R.W.A. Franco, C.C. Tambelli, C.J. Magon, J.P. Donoso, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M. Poulain, *J. Chem Phys.* **109** (6) 2432-2436 (1998)

[63] - T. Auler, J.P. Donoso, P.L. Frare, C.J. Magon, Y. Messaddeq, A.A.S.T. Delben, *J. Non Crystalline Solids* **247**, 92 (1999)

[64] - Artigos em preparação: (A) Dynamics of fluorine ions in $PbGeO_3$-PbF_2-CdF_2 glass and glass-ceramic: A ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance and conductivity study; (B) Effects of glass crystallization on the EPR spectra of paramagnetic centers: Cu^{2+}, Mn^{2+} and Gd^{3+} in InF_3-based glasses.

[65] - D. Ravaine, W.G. Perera, M. Minier. J. de Physique, *Colloque* **C9**, 407 (1982)

[66] – M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Second Edition, Springer Verlag, Berlin (1983)

[67] – R. Maxwell, H. Eckert, *J. Phys. Chem.* **99**, 4768 (1995)

[68] – P. Mustarelli, E. Quartarone, F. Benevelli; *J. Non Crystalline Solids*, **232**, 532 (1998)

[69] – J. Herzfeld, A. Berger, *J.Chem.Phys.* **73**, 6021 (1980)

[70] – G. Turner, K. Smith, J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Mag. Res.* **70**, 408 (1986)

Capítulo 2 – Ressonância Magnética Nuclear

2.1 – Interações do Spin Nuclear em Sólidos

Num sólido, sob análise da Ressonância Magnética Nuclear, o spin núclear interage com sua vizinhança, quer através do seu momento magnético de spin, quer através do seu quadrupólo elétrico. Estas interações são anisotrópicas, isto é, dependem da orientação dos eixos cristalográficos relativamente ao campo magnético externo. Portanto, estas interações determinam a posição e a largura das linhas de ressonância, dando informações sobre a geometria, estrutura e movimentos no sólido. O estudo destas interações permitirá compreender melhor a estrutura e as propriedades dos sólidos; é também, indispensável na compreensão das técnicas utilizadas em alta resolução.

O Hamiltoniano de spin total que descreve as várias interações presentes num conjunto de nícleos de spin I sob ação de um campo magnético B_o pode ser decomposto pela soma das diferentes interações.

Primeiramente devemos distiguir as interações de spin nuclear entre campos externos (H_Z e H_{RF}) e campos internos, dado por:

$$H = H_{Ext} + H_{Int} \tag{2.1}$$

onde

$$H_{Ext} = H_Z + H_{RF} \tag{2.2}$$

Os termos H_Z e H_{RF} são as interações Zeeman com os campos magnéticos B_o e B_{RF} respectivamente.

As interações internas são representadas pela soma das interações: Dipolar H_D, Quadrupolar H_Q, Deslocamento Químico H_{DQ} e Acoplamento J H_J. Como as interações internas são muito menores que o campo magnético externo B_o, serão tratadas como perturbações da interação Zeeman.

$$H_{Int} = H_D + H_Q + H_{DQ} + H_J \tag{2.3}$$

Neste capítulo discutiremos somente as interações dipolar, quadrupolar e desvio químico.

2.1.1 – Interação Dipolar

A interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipólos magnéticos nucleares. O momento de dipólo magnético gera um pequeno campo magnético, que atuará na região vizinha. Os momentos de dipólos magnéticos vizinhos sentem esse campo magnético. Desta forma ao colocar os núcleos na presença de um campo magnético externo B_o, ocorrerá uma modificação do campo local visto por cada núcleo, o qual é dada por[1]:

$$B_{local} = B_o + B_d \tag{2.4}$$

O campo dipolar B_d depende dos momentos de dipólos magnéticos dos núcleos μ_i, das distâncias internucleares r_{ij} e dos ângulos que os vetores internucleares fazem com o campo externo B_o, dado pela seguinte equação:

$$B_d = \pm \frac{\mu_i}{r_{ij}^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{2.5}$$

onde o sinal ± depende da situação de spin do núcleo.

Assim freqüência de ressonância será dada em termos do campo local sentido pelo núcleo:

$$\omega_o = \gamma_i B_i = \gamma_i\left(B_o \pm B_d\right) \tag{2.6}$$

que resultará num desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, correspondendo às duas situações de spins do núcleo *j*.

A separação ΔB entre as linhas, dependerá de μ, r e θ, o que torna possível através do espectro característico da interação dipolar, determinar a distância internuclear de uma amostra cristalina.

Para um líquido, a contribuição da interação dipolar torna-se nula, devido ao movimento rápido e aleatório dos vetores internucleares, o que resulta num espectro com uma única linha estreita e bem definida, conhecido por espectro de alta resolução.

Para uma amostra policristalina, cada cristal leva a formação de duas linhas com separação $b = B_o - B^*$, onde com relação ao valor central é dada por[2]:

$$b = \in\alpha\,(3\mu^2 - 1) \tag{2.7}$$

com $\in = \pm 1$ e $\mu = \cos\theta$.

Como os cristais são orientados randomicamente, os diferentes valores são igualmente prováveis, e a superposição das linhas dos cristais individuais formam um contínuo espectro de densidade dado por:

$$f(b) \sim |du/db| \tag{2.8}$$

ou por:

$$f(b) \sim \frac{1}{|du|} \sim \left(\frac{\in b}{\alpha} + 1\right)^{-1/2} \tag{2.9}$$

A transição da linha $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ o qual corresponde a $\in = +1$, contribui para $f(b)$ no intervalo $-\alpha < b < 2\alpha$:

$$f_+(b) = (b/\alpha + 1)^{-1/2} \tag{2.10}$$

Similarmente, a transição da linha $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$ contribui para $f(b)$ no intervalo $-2\alpha < b < \alpha$:

$$f_-(b) = (-b/\alpha + 1)^{-1/2} \tag{2.11}$$

Desta forma o espectro total, pode ser definido por:

$$f(b)=\left(-\frac{b}{\alpha}+1\right)^{-1/2} \qquad (-2\alpha < b < -\alpha)$$

$$f(b)=\left(-\frac{b}{\alpha}+1\right)^{-1/2}+\left(\frac{b}{\alpha}+1\right)^{-1/2} \qquad (-\alpha < b < \alpha) \qquad (2.12)$$

$$f(b)=\left(\frac{b}{\alpha}+1\right)^{-1/2} \qquad (\alpha < b < 2\alpha)$$

Este espectro está ilustrado na figura (2.1), onde α têm valor igual a metade da separação entre os satélites ($\alpha = \Delta B/2$).

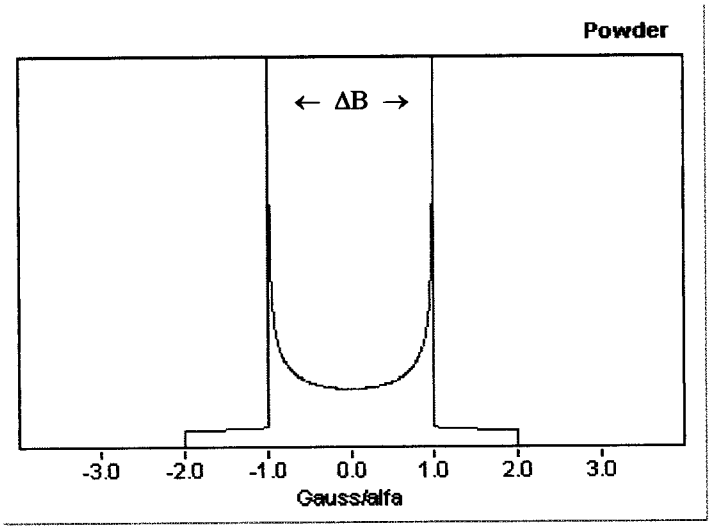


Figura 2.1– Espectro de pó calculado para uma amostra policristalina[3].

Mais precisamente, isto seria a forma do espectro se o espectro elementar de cada cristal fosse composto de duas linhas discretas. De fato esta linha é alargada pela interação entre os núcleos vizinhos. Portanto o espectro resultante é dado por:

$$F(B) = \int_{-\infty}^{\infty} f(B_o - B^*)\, S(B - B_o)\, dB_o \tag{2.13}$$

onde $S(B - B_o)$ representa a forma de uma linha individual de um cristal, onde podemos tomar como sendo uma função gaussiana,

$$S(B) = \frac{1}{\beta\pi\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{(B - B_o)^2}{2\beta^2} \right] \tag{2.14}$$

a qual boa aproximação para representar o alargamento dipolar[2] (figura 2.2).

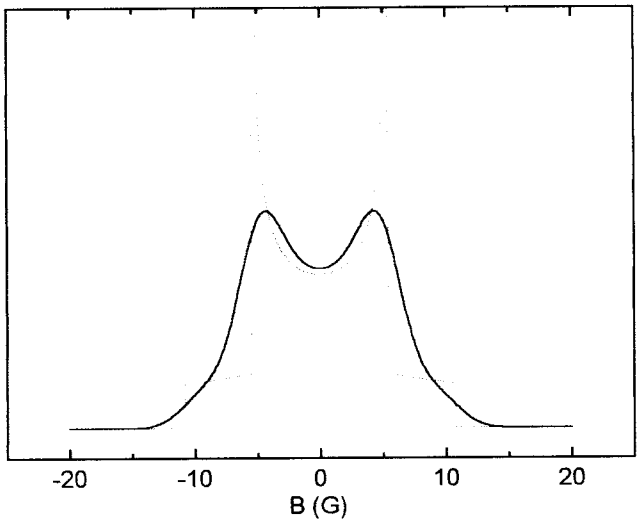


Figura 2.2 – Espectro de pó calculado para uma amostra policristalina convoluído com uma forma gaussiana.

2.1.2 – Interação Quadrupolar

Em se tratando de núcleos com spin maior que 1/2, como é o caso do ^{7}Li (I = 3/2), temos a interação entre momento de quadrupólo do núcleo com o gradiente de

campo elétrico gerado pela distribuição de cargas eletrônicas nas proximidades no núcleo. Na presença do campo magnético aplicado B_o, o Hamiltoniano do spin nuclear com o momento de quadrupolo é dado por[2]:

$$H = H_Z + H_Q \tag{2.15}$$

$$H = -\gamma\hbar\mathbf{B}\cdot\mathbf{I} + \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left\{3I_Z^2 - I(I+1) + \tfrac{1}{2}\eta(I^2 + I^2)\right\} \tag{2.16}$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo, eQ é o momento de quadrupólo e η é o parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico. Os eixos X, Y e Z são os eixos principais do tensor V_{ij} que descreve o gradiente de campo elétrico com:

$$V_{ZZ} \geq V_{YY} \geq V_{XX} \tag{2.17}$$

$$eq = V_{ZZ} \tag{2.18}$$

$$\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ} \tag{2.19}$$

Para altos campos magnéticos, como utilizado neste trabalho, a interação quadrupolar pode ser considerada uma perturbação da Hamiltoniana Zeeman, e portanto os autovalores da energia podem ser calculados utilizando a teoria de perturbação. Assim a correção quadrupolar energia total do spin nuclear será:

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} \tag{2.20}$$

O primeiro termo corresponde a energia Zeeman,

$$E_m^{(0)} = -\gamma\hbar B_o m = -h\nu_o m \tag{2.21}$$

onde ν_o é a frequência de Larmor.

A correção em primeira ordem para a energia será:

$$E_m^{(1)} = \frac{h\nu_Q}{4}[3\cos^2\theta - 1 + \eta \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\varphi](m^2 - \tfrac{1}{3}a) \tag{2.22}$$

A correção em segunda ordem para energia será:

$$E_m^{(2)} = \sum_{m \neq m'} \frac{\left|\langle m'|H_Q|m\rangle\right|^2}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}} \tag{2.23}$$

com

$$\nu_Q = \frac{6e^2qQ}{h2I(2I-1)}, \quad \nu_o = \frac{\gamma B_o}{2\pi}, \quad \mu = \cos\theta, \quad a = I(I+1) \tag{2.24}$$

Portanto as frequências de ressonância são definidas por:

$$\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \nu_o + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} + \ldots \tag{2.25}$$

Para o caso de simetria axial (η = 0), a correção de primeira ordem na frequência, será dada por:

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m\,1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = -\nu_Q (m - \tfrac{1}{2}) \frac{3\mu^2 - 1}{2} \tag{2.26}$$

Em primeira ordem a linha de ressonância se desdobra em $2I$ componentes, com intensidade relativa das transições m ↔ (m –1) igual a I(I + 1) – m(m – 1). Para spins semi inteiro, a frequência da transição central -1/2 ↔ 1/2 não é deslocada em primeira ordem pela interação quadrupolar. Já as frequências das outras linhas são deslocadas e os satélites correspondente as transições m ↔ (m –1) com m ≠ 1/2 são simetricamente dispostos em torno da linha central. Para o caso de um núcleo com spin 3/2, temos a presença de 3 linhas, sendo uma central devido as transição -1/2 ↔ 1/2 e dois satélites devido as transições -3/2 ↔ -1/2 e 1/2 ↔ 3/2. A intensidade relativa destas linhas são 3:4:3, como está ilustrado na figura (2.3)[4,5].

Assim as correções das frequências das linhas de ressonância em primeira ordem são para um spin 3/2, serão:

$$\nu_{1/2}^{(1)} = \frac{E_{3/2}^{(1)} - E_{1/2}^{(1)}}{h} = -\nu_Q (-1) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} = \frac{\nu_Q}{2}(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.27}$$

$$\nu_{1/2}^{(1)} = \frac{E_{-1/2}^{(1)} - E_{1/2}^{(1)}}{h} = -\nu_Q (0) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} = 0 \tag{2.28}$$

$$\nu_{3/2}^{(1)} = \frac{E_{1/2}^{(1)} - E_{3/2}^{(1)}}{h} = -\nu_Q (1) \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} = -\frac{\nu_Q}{2}(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.29}$$

Para um spin 3/2, $\nu_Q = e^2qQ/h$. Portanto as frequências de ressonância serão:

$$\nu_{-1/2} = \frac{\gamma B_o}{2\pi} + \frac{e^2 qQ}{2h}(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.30}$$

$$\nu_{1/2} = \frac{\gamma B_o}{2\pi} \tag{2.31}$$

$$\nu_{3/2} = \frac{\gamma B_o}{2\pi} - \frac{e^2 qQ}{2h}(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.32}$$

Assim, a separação espectral entre os satélites quadrupolares será:

$$\Delta\nu_{-1/2,3/2} = \frac{e^2 qQ}{h}(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.33}$$

$$\Delta\nu_{-1/2,3/2} = \nu_Q(3\cos^2\theta - 1) \tag{2.34}$$

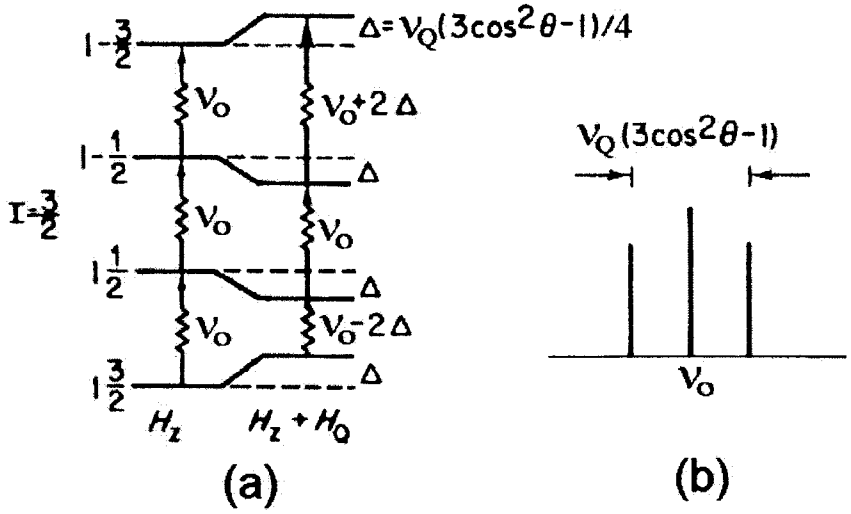


Figura 2.3 – Desdobramento quadrupolar da linha de ressonância magnética de um núcleo com spin 3/2 com correções em primeira ordem. a) Níveis de energia, b) Espectro de um cristal simples[5].

Na figura (2.4), podemos visualizar o espectro de pó quadrupolar com correção em primeira ordem para um spin 3/2, com simetria axial ($\eta = 0$). O espectro mostra a transição central -1/2 ↔ 1/2 sobreposta ao espectro das transições -3/2 ↔ -1/2 e 1/2 ↔ 3/2 e a convolução do espectro de pó com uma função gaussiana.

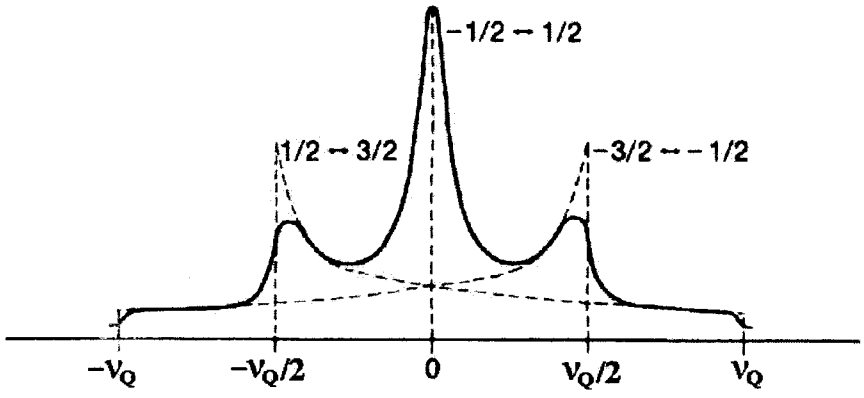


Figura 2.4 – Espectro de pó quadrupolar para um spin 3/2[6].

2.1.3 – Interação de Desvio Químico

O deslocamento químico ocorre devido ao fato dos elétrons que estão ao redor do núcleo alterarem localmente o campo magnético estático (B_o), portanto a frequência de ressonância do núcleo será deslocada com relação a B_o, isto é, ao aplicar um campo magnético estático sobre um sólido, serão induzidas correntes de circulação eletrônicas nas moléculas criando um campo local B' de tal forma que os elétrons exercem uma proteção magnética ou blindagem magnética sobre o núcleo. Este campo local induzido é dado por[6]:

$$B' = -\sigma B_o \qquad (2.35)$$

onde σ é a constante de proteção magnética do núcleo. Desta forma o campo magnético será dado por:

$$B = B' + B_o = (1 - \sigma) B_o \tag{2.36}$$

Da condição de ressonância,

$$\nu = \nu_o (1 - \sigma) \tag{2.37}$$

onde $\nu_o = \gamma B_o/2\pi$

Assim, uma maior constante de proteção magnética σ corresponde a uma menor freqüência ν.

Uma forma mais freqüente de definir o desvio químico entre núcleos i e j é:

$$\delta_{ij} = (\nu_i - \nu_j) / \nu_j \cong (\nu_i - \nu_j) / \nu_o = \sigma_i - \sigma_j \tag{2.38}$$

onde o valor δ é independente de B_o.

A hamiltoniana de desvio químico é dada por:

$$H_{DC} = \gamma \vec{I} \vec{\sigma} \vec{B} \tag{2.39}$$

O tensor $\vec{\sigma}$ depende da vizinhança do núcleo, o que permite determinar diferentes ressonâncias para núcleos da mesma espécie em sítios diferentes.

Esta hamiltoniana pode ser escrita num sistema de eixos principais (SEP), onde $\vec{\sigma}$ seja diagonal, e protanto[7,8]:

$$H_{DC} = I_z \omega_o (\sigma_{xx}^{SEP} \cos^2 \alpha \operatorname{sen}^2 \beta + \sigma_{yy}^{SEP} \operatorname{sen}^2 \alpha \operatorname{sen}^2 \beta + \sigma_{zz}^{SEP} \cos^2 \beta) \qquad (2.40)$$

Considerando apenas a parte secular da hamiltoniana (I_z). Os α e β são os ângulos de Euler entre SEP e os eixos do laboratório. Portanto podemos verificar que esta interação é anisotrópica pois possui um dependência orientacional entre os eixos do SEP e o campo magnético externo.

Definindo:

$$\delta = \sigma_{zz}^{SEP} \qquad (2.41)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{yy}^{SEP} - \sigma_{xx}^{SEP}}{\sigma_{zz}^{SEP}} \qquad (2.42)$$

A hamiltoniana pode ser escrita como:

$$H_{DC} = I_z \, \omega(\alpha,\beta) \qquad (2.43)$$

onde podemos escrever $\omega(\alpha,\beta)$ em termos de δ e σ:

$$\omega(\alpha,\beta) = \frac{\delta}{2}(3\cos^2(\beta) - 1 - \eta \operatorname{sen}^2 \beta \cos^2(2\alpha)) \qquad (2.44)$$

Os termos δ e η são conhecidos como parâmetros de anisotropia e assimetria do tensor σ respectivamente. Estes valores podem ser obtidos através de uma simulação numérica.

No caso de uma amostra policristalina, a orientação dos eixos cristalográficos de cada cristalito (pequenos cristais que compõe uma amostra policristalina) é aleatória em relação ao campo magnético externo aplicado na amostra[7]. Assim cada cristalito terá um sistema de coordenadas independentes para o SEP da interação de deslocamento químico, e portanto os ângulos de Euler não serão os mesmos para cada cristalito. Desta forma o espectro de ressonância magnética nuclear não será composto de uma única frequência, mas sim uma distribuição de frequências em função da orientação. Este espectro é conhecido por "espectro de pó".

Considerando que a intensidade do espectro é proporcional ao número de transições em uma certa frequência, e definindo a densidade espectral por $I(\omega)$, a forma do espectro será dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)d\omega = \int_{\alpha,\beta} P(\alpha,\beta)\,\mathrm{sen}\,\beta\, d\alpha\, d\beta \qquad (2.45)$$

onde $P(\alpha,\beta)$ é a probabilidade de que se tenha um dos cristalitos em uma certa direção (α,β).

No caso de $\eta = 0$ onde não existe a dependência com α, o cálculo de $I(\omega)$ fica simplificado, resultando em:

$$I(\omega) = \frac{1}{\delta\sqrt{3+\frac{6\omega}{\delta}}} \tag{2.46}$$

No caso de $\eta \neq 0$, os cálculos ficam mais complicados, resultando na equação:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(\omega)B(\omega-\omega')d\omega' \tag{2.47}$$

onde I'(ω) é a forma espectral ideal e B(ω-ω') é a função de alargamento da linha.

O espectro resultante apresentará uma faixa espectral entre ω_x e ω_z, ou entre $-\delta(1+\eta)/2$ e δ, que podem ser deduzidos diretamente da equação (2.44). Assim a distribuição de intensidade espectral nos limites entre ω_x e ω_z pode ser visualizado na figura (2.5) para diferentes valores do parâmetro de assimetria, cujos desvios isotrópicos são posicionados em $\omega = 0$. Uma singularidade ocorre em ω_y, devido ao alargamento homogêneo da linha, isto é, um máximo na intensidade espectral que diminui com o aumento de η. Geralmente a forma espectral é composta pela convolução da distribuição espectral teórica com uma função gaussiana.

A forma de linha pode ser calculada numericamente por varrendo os ângulos θ e ϕ sobre uma esfera unitária, calculando $\omega(\theta, \phi)$, e pesando as intensidades em $\omega = \omega(\theta, \phi)$ por $\cos\theta$, que é o tamanho do elemento de superfície representado por (θ, ϕ) (Apêndice A1).

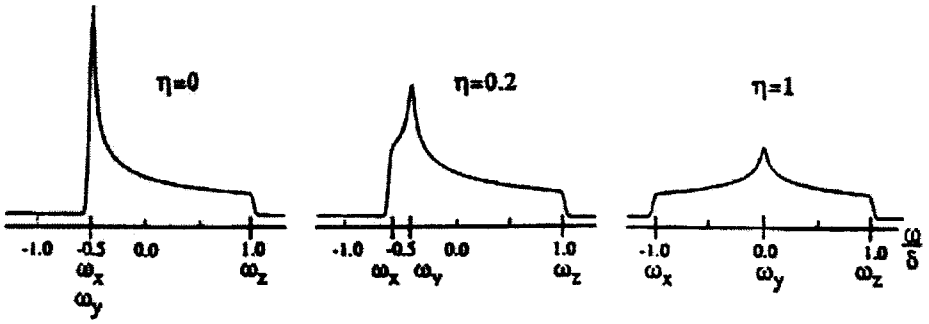


Figura 2.5 – Espectro de Pó para diferentes parâmetros de assimetria η

2.2 – Método dos Momentos

Normalmente as interações dipolares em sólidos originam sinais muito largos sem estrutura resolvida. Mesmo assim é possível obter as informações estruturais a partir da forma de linha pelo conhecido *método dos momentos*[6,9].

O momento de ordem i é definido por:

$$M_i = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \langle\omega\rangle)^i \, f(\omega) d\omega \tag{2.48}$$

onde $f(\omega)$ é a forma de linha normalizada do sinal e $\langle\omega\rangle$ é define o centro da forma de linha,

$$\langle\omega\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \omega \, f(\omega) d\omega \tag{2.49}$$

O segundo momento de Van Vleck[9] para o caso de um cristal simples com múltiplas interações dipolares com núcleos idênticos de spin I será:

$$M_2(\text{homo}) = \frac{3}{4}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{n}\sum_{j,k}\left[\frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})}{r_{jk}^6}\right] \qquad (2.50)$$

onde j e k se referem aos núcleos n, r_{jk} são as distâncias internucleares e θ_{jk} é o ângulo entre r_{jk} e B_o. Os outros núcleos do cristal com spin S que não estejam em ressonância, também contribuem para o segundo momento.

$$M_2(\text{hetero}) = \frac{1}{3}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\frac{1}{n}\sum_{j,f}\left[\frac{(1-3\cos^2\theta_{jf})}{r_{jf}^6}\right] \qquad (2.51)$$

onde *f* refere-se a esses núcleos.

Para uma amostra policristalina $\left\langle(1-3\cos^2\theta)^2\right\rangle = 4/5$, logo o segundo momento será:

$$M_2 \equiv \langle\Delta\omega\rangle^2 = \frac{3}{5}\gamma_I^4\hbar^2 I(I+1)\frac{1}{n}\sum_{j,k}\frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15}\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 S(S+1)\frac{1}{n}\sum_{j,f}\frac{1}{r_{jf}^6} \qquad (2.52)$$

Em muitos casos, a forma de linha é uma gaussiana dada por:

$$f(\omega-\omega_o) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{(Z\ Z_o)/2s^2} \qquad (2.53)$$

onde σ^2 é o segundo momento (M_2) de uma forma gaussiana.

2.3 – Relaxação Nuclear

A relaxação nuclear consiste de transições de spin nuclear estimuladas pela existência de movimentos moleculares que geram campos magnéticos (ou elétricos para núcleos quadrupolares) com uma dependência aleatória do tempo e que oscilem à frequência de Larmor ω_0. Desta forma, é possível obter informações acerca destes movimentos a partir da taxa de relaxação medida experimentalmente. A seguir serão tratas a relaxação dipolar (homonuclear e heteronuclear) e a relaxação quadrupolar[6].

2.3.1 – Relaxação Dipolar

A relaxação dipolar ocorre devido as flutuações dos campos magnéticos locais que modulam as interações dipolares. Existem dois tipos de interações dipolares que devem ser consideradas, a interação dipolar homonuclear e a heteronuclear.

No modelo BPP (*Bloembergen, Purcell* e *Pound*[10]), o qual assume que os movimentos são aleatórios e isotrópicos caracterizado por um tempo de correlação (τ_c), onde a função de correlação $G(t/\tau_c)$ decai exponencialmente com o tempo, a função densidade espectral $J(\omega)$, é portanto uma função lorentziana dada por:

$$J(\omega) = \frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_o^2} \tag{2.54}$$

No caso da interação dipolar homonuclear a taxa da relaxação spin-rede é dada por[5]:

$$\frac{1}{T_{1Homo}} = \left(\frac{2}{5}\right)\frac{\gamma^4\hbar^2}{r^6} I(I+1)\left\{\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_o^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_o^2\tau_o^2}\right\} \qquad (2.55)$$

onde termo $C_1 = 2\gamma^4 \square^2 I(I+1)/5r^6$ representa o acoplamento dipolar homonuclear com r sendo a distância internuclear média, γ é o fator giromagnético do núcleo, I é o número quântico de spin.

No caso da interação dipolar heteronuclear, a taxa de relaxação spin-rede é dada por:

$$\frac{1}{T_{1Het}} = \left(\frac{2}{5}\right)\frac{\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2}{r^6} S(S+1)\left\{\begin{array}{l}\frac{1}{3}\frac{\tau_c}{1+(\omega_{oI}-\omega_{oS})^2\tau_o^2} + \frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_o^2} \\ + \frac{2\tau_c}{1+(\omega_{oI}+\omega_{oS})^2\tau_o^2}\end{array}\right\} \qquad (2.56)$$

onde S é o número quântico do spin S, $C_2 = 2\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2\, S(S+1)/5r^6$ é a constante de acoplamento dipolar heteronuclear e a taxa de saltos $1/\tau_c$ é dada pela relação de Arrhenius.

$$\tau_c = \tau_o\, e^{E_a/kT} \qquad (2.57)$$

onde τ_c é o tempo de correlação, (tempo este que pode ser interpretado como sendo o tempo médio entre os saltos atômicos), τ_o é o pré-fator do tempo de correlação e E_a é a energia de ativação.

Em ambos os casos, temos uma forte dependência do tempo de relaxação com a separação dos dois spins.

2.3.2 – Relaxação Quadrupolar

Para o caso de núcleos com spin nuclear I > 1/2, devemos considerar a presença da relaxação quadrupolar, que ocorre devido as interações entre o momento de quadrupólo do núcleo com os gradientes de campos elétricos produzidos pela distribuição de cargas elétricas presentes na sua vizinhança. Quando temos mobilidades dos íons, o Hamiltoniano quadrupolar é modulado com o mesmo tempo de correlação τ_c das interações dipolares. Desta forma, podemos escrever a taxa de relaxação quadrupolar por[5]:

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \left(\frac{3}{40}\right)\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2\left\{\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\tau_o^2}+\frac{4\tau_c}{1+4\omega_o^2\tau_o^2}\right\} \quad (2.58)$$

No caso de um spin 3/2, a constante de acoplamento quadrupolar é dada por:

$$C_q = \{3\pi^2\,(2I+3)\,/\,10\,I^2\,(2I-1)\}(e^2qQ/h)^2 = (8\,\pi^2\,/\,5)\,\nu_Q^2 \quad (2.59)$$

onde $\nu_Q = e^2qQ/h$.

2.4 - Referências

[1] – C.E. Tambelli, Disseratação de Mestrado - *Estudo por ressonância magnética nuclear do condutor protônico* $HPb_2Nb_3O_{10}.H_2O$. São Carlos 1998, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[2] – A.Abragam, *The Principles of Nucelar Magnetism*, Oxford University Press, Oxford (1961).

[3] – A.C. Bloise Jr, Tese de Doutorado – *Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por Ressonância Magnética Nuclear*, São Carlos 2003, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[4] – M.H.Cohen and F.Reif, *Solid State Physics*, **5**, 321 (1957).

[5] – B.C.Gerstein and C.R. Dybowski, *Transient techniques in NMR of Solids*, Academic Press, London (1985).

[6] – V.M.S. Gil, C.F.G.C. Geraldes, *Ressonância magnética nuclear, fundamentos, métodos e aplicações*. Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

[7] – U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids*, Academic Press, London (1976).

[8] – K. Schmidt-Rohr and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1996).

[9] – J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168, (1948).

[10] – N. Bloemdergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound; *Physics Review*, **73**, p 679 (1948).

Capítulo 3 – Técnicas de Experimentais de RMN

3.1 – Espectrômetro de RMN.

Nos estudos dos eletrólitos poliméricos e dos vidros fosfatos, foram utilizados dois espectrômetros de RMN; um convencional e um de alta-resolução.

O espectrômetro de RMN convencional é constituído de um eletroímã da Varian, modelo V-7200 equipado com peças cônicas, capaz de gerar um campo magnético máximo de 15kGauss. A alimentação é feita através de uma fonte da Walker Scientific Inc. O sistema de Radio Frequência é constituído por um gerador de RF, modelo PTS160 (0,1-160MHz; 0,1-1Volt), modulador Tecmag e um amplificador de RF Matec 525 (100W)[1,2].

Este espectrômetro utiliza uma sonda convencional com um circuito LC, capaz de operar em temperaturas de -197°C à 150°C. Esta sonda utiliza um controlador de temperatura Gefran 3300 acoplado a um termopar cobre-constantan.

O espectrômetro de alta resolução é constituído por um magneto super condutor Oxford, com campo magnético estático de 9,4 Tesla, diâmetro de 89mm e um sistema de bobinas de shimming de 18 canais. O gerador de RF e o sistema de transmissão, modulação e recepção são da Varian modelo *Unity Inova 400*, e estão conectados a uma *SparcStation 5* da Sun, cujo software controlador é o VNMR[3,4].

A sonda utilizada na aquisição dos espectros de baixa resolução é o 7 mm Wideline da Dotty Scientific, modelo DSI-V186, cujo sistema de variação de temperatura permite o intervalo de -150°C a aproximadamente 120°C, com controlador também da Dotty modelo DSI TC3101.

A sonda utilizada na aquisição dos espectros de RMN de alta resolução realizando rotação segundo ângulo mágico (*MAS*) é da marca Varian com porta amostra para rotores de 7mm de diâmetro e sistema de variação de temperatura entre –50°C até 100°C.

3.2 – Técnicas de medidas de RMN

Nesta seção introduziremos as técnicas de medidas de ressonância magnética nuclear da forma de linha, do tempo de relaxação spin-rede (T_1), desacoplamento dipolar e alta resolução.

3.2.1 - Forma de Linha.

Para a medida da forma de linha, aplica-se um pulso de $\pi/2$, que roda a magnetização no plano xy ($M_x = M_y \neq 0$) e em seguida o sistema experimenta a relaxação no plano xy, devido a defasagem dos spins.

Como o sinal de RMN depende diretamente de dM_y/dt, ou seja a forma de linha depende diretamente de T_2 (tempo de relaxação spin-spin). As equações de Bloch[5] prevêem uma forma de linha lorentziana com uma largura a meia altura dada por:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \tag{3.1}$$

Devido a inomogeneidade (ΔB_o) do campo B_o nos vários pontos da amostra, há significativos desvios em relação a forma de linha. A contribuição não homogênea é dada por:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\gamma \Delta B_o}{2\pi} \tag{3.2}$$

Por analogia com a equação (3.1), o tempo de relaxação efetivo T_2^* será dado por:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \tag{3.3}$$

Mesmo que a forma de linha não seja uma lorentziana, T_2^* inclui contribuições da largura natural e da não homogeneidade do campo magnético:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_o}{2} \tag{3.4}$$

As medidas da forma de linha do ^1H foram realizadas utilizando o espectrômetro convencional, na freqüência de 36MHz no intervalo de temperatura de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

-140°C à 60°C, utilizando uma sequência de pulsos simples de $\pi/2$ com duração dos pulsos de 1μs a 2μs.

Para o caso do núcleo ^{7}Li foi utilizada a sequência de 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 $\pi/2$[3,6]. Esta refocalização é provocada através de um segundo pulso de $\pi/2$. A figura (3.1) ilustra a sequência.

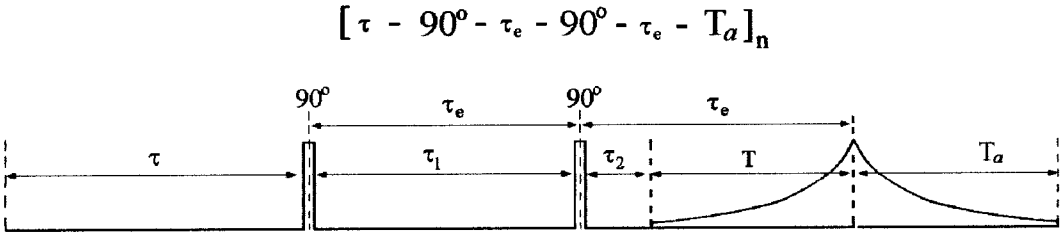


Figura 3.1 - Sequência eco quadrupolar.

Após a refocalização o sistema experimenta novamente a relaxação, permitindo assim a aquisição do sinal. O sinal referente ao tempo T deve ser desprezado da aquisição, podendo ser calculado por:

$$T = \tau_1 + \frac{pw}{2} - \tau_2 \tag{3.5}$$

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

Este tipo de sequência é usado quando o decaimento do FID é muito rápido, impossibilitando sua aquisição devido a limitações dos espectrômetros.

As medidas da forma de linha do ^7Li foram realizadas no espectrometro Varian 400 na freqüência de 155.4MHz num intervalo de temperatura de -120°C à 60°C. A duração dos pulsos variam de 1.5μs a 3μs.

3.2.2 - Tempo de relaxação spin-rede T_1.

Para a medida de T_1, utilizou-se o método de saturação recuperação, onde se aplica uma seqüência de 5 pulsos de $\pi/2$, que roda a magnetização no plano xy ($M_z = 0$). O intervalo entre estes pulsos são de 4μs. Em seguida aplica-se um pulso de deterioração da homogeneidade HS, que destroi também a magnetização transversa ($M_x = M_y = 0$), criando-se assim uma situação de saturação. Posteriormente o sistema experimenta a relaxação durante um tempo τ e a magnetização M_z é observada por meio de um segundo pulso de $\pi/2$ que dura um tempo T_a, para a aquisição do sinal (FID). Esta seqüência é repetida varias vezes com τ bem pequeno onde a componente M_z é quase nula, até τ suficientes para restabelecer a magnetização de equilíbrio ($M_z = M_o$). A seqüência está ilustrada na figura (3.2). Entre uma aquisição e outra costuma-se esperar um tempo igual à $5T_1$, para certificar que o sistema relaxou completamente. A restauração da magnetização M_z em função de τ mostra um comportamento do tipo exponencial, que fornecerá o tempo de relaxação spin-rede T_1[5].

$$[(90^{\circ}_{HS}) - \tau - 90^{\circ} - T_a]_n$$

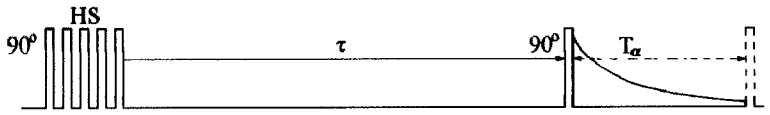


Figura 3.2 - Seqüências de pulsos do método saturação recuperação.

As medidas da taxa de relaxação spin-rede do ^1H foram realizadas no espectrômetro convencional na freqüência de 36MHz, no intervalo de temperatura de -60°C à 80°C, utilizando a sequência de pulsos "saturação-recuperação" com duração dos pulsos variando de 1μs a 2μs.

As medidas da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li foram realizadas no espectrômetro Varian 400 na freqüência de 155.4MHz num intervalo de temperatura de -60°C à 60°C. Em baixas temperaturas (-60°C à aproximadamente 0°C) foi utilizada a sequência de "eco quadrupolar" e para temperaturas acima de 0°C foi utilizada a sequência de pulsos "saturação-recuperação" com duração dos pulsos de 1.5μs a 3μs.

3.2.3 – Desacoplamento Dipolar

A eliminação do alargamento dipolar heteronuclear foi proposto inicialmente por Sarles e Cotts[7] em 1958 para o estudos de núcleos pouco abundantes. A presença de núcleos abundantes, como o caso do hidrogênio, formará um campo local sobre os núcleos pouco abundantes, responsável pelo alargamento dipolar heteronuclear. Devido então a presença da interação dipolar heteronuclear é possível desacoplar os núcleos observados pouco abundantes dos núcleos abundantes, através

da redução do momento magnético efetivo do núcleo abundante, pela aplicação de um campo de radio frequência (RF) B_2 que manterá o momento de dipólo magnético μ em alta rotação (figura 3.3). Desta forma, o valor médio de μ será nulo e portanto será eliminado o campo local do núcleo abundante sobre o núcleo observado, isto é, o alargamento dipolar heteronuclear será eliminado[8].

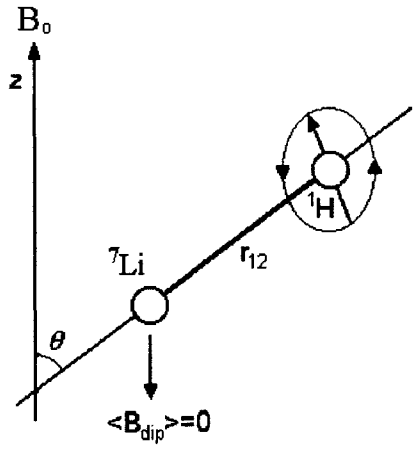


Figura 3.3 – Desacoplamento dipolar heteronuclear ^{7}Li-{^{1}H}

Para as medidas de desacoplamento ^{7}Li –{^{1}H}, foi utilizada a sequência de eco quadrupolar para a aquisição do ^{7}Li. Após o segundo pulso de $\pi/2$, durante a refocalização do sinal do ^{7}Li é aplicado simultaneamente um pulso, através do segundo canal da sonda na frequência do ^{1}H, como ilustra a figura (3.4). Estas medidas foram realizadas na temperatura de 183K.

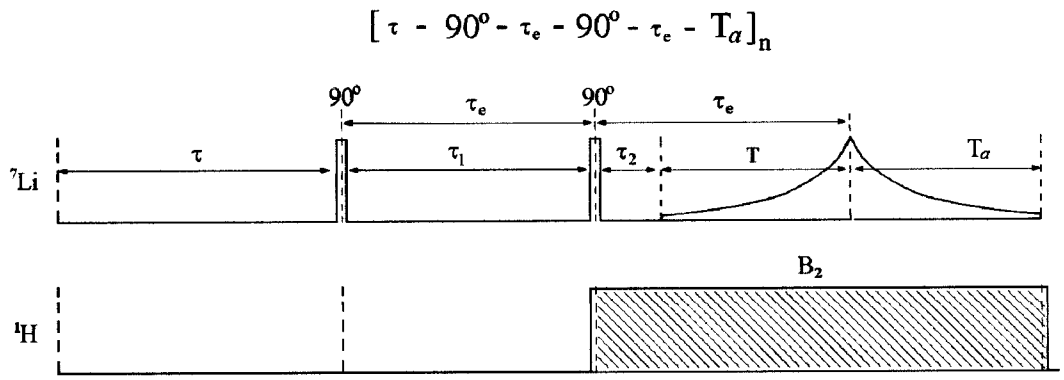


Figura 3.4 – Sequência de pulso eco quadrupolar com desacomplamento dipolar.

3.2.4 – Rotação Segundo Ângulo Mágico (MAS)

As medidas do espectros de alta resolução do ^{31}P foram realizadas utilizando a sonda de alta resolução aplicando uma sequência simples de um pulso de $\pi/2$. A amostra é colocada num rotor de 7mm e rotacionada num eixo de 54.74° do campo magnético estático, afim de alinhar todos os vetores internucleares segundo este ângulo. Desta forma o termo geométrico $(3\cos^2\theta - 1)$, responsável pelo alargamento dipolar e pela anisotropia de desvio químico, seria anulado de tal modo a obter uma linha bem resolvida[5,9].

Esta técnica foi proposta inicialmente para anular ou reduzir as interações anisotrópicas ao seu valor isotrópico, desde que a frequência de rotação ν_r seja comparável à largura da linha de ressonância estática. Quando a frequência de rotação da amostra ν_r for inferior à largura da linha estática, o sinal isotrópico aparece ladeado de bandas laterais separadas de ν_r (figura 3.5). A medida que ν_r

aumenta as intensidades das bandas laterais diminuem rapidamente e se afastam da linha central.

As medidas dos espectros de alta resolução do ^{31}P foram realizadas no espectrômetro Varain 400 na frequência de 161,8MHz em temperatura ambiente com frequência de rotação do rotor de 0Hz a 6kHz. Os espectros foram obtidos utilizando pulsos de $\pi/2$ com largura de 3μs. Os desvios químicos isotrópicos foram obtidos em relação a solução de 85% H_3PO_4.

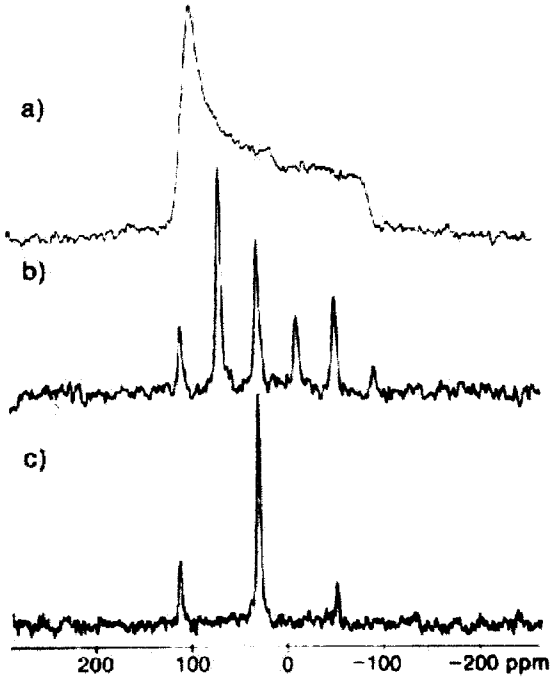


Figura 3.5– Espectro de ^{31}P do óxido de trifenilfosfina sólido $(C_6H_5)_3P=O$, medido na frequência de 34MHz. a) Amostras estacionária; b) MAS lento ν_r = 1,5 kHz; c) MAS rápido ν_r = 3kHz[10,11].

3.3 – Referências

[1] – C.E. Tambelli, Dissertação de Mestrado; *Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico* $HPb_2Nb_3O_{10}.nH_2O$, IFSC-USP, São Carlos (1998).

[2] – A.C. Bloise Jr, Dissertação de Mestrado – *Estudo por RMN de Condutores Iôniocs Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG*, IFSC-USP, São Carlos (1998).

[3] – C.C. Tambeelli, Dissertação de Mestrado; *Ressonância Magnética Nuclear (H1 e Li7) dos compóstos formados por* $PEO:LiClO_4$ *e aluminas*, IFSC-USP, São Carlos (2000).

[4] – F. A. Bonk, Dissertação de Mestrado; *Caracterização da Estrutura de Curto Alcance em Sólidos Inorgânicos Através da Espectroscopia por Ressonancia Magnética Nuclear de Alta Resolução*, IFSC-USP, São Carlos (2001).

[5] - Gil, V. M. S. and Geraldes, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).

[6] - Fukushima, E. and Roeder, S. B. W,; *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Canada (1981).

[7] – L.R. Sarles, R.M. Cotts, Phys. Ver., **111**, (3), 853,(1958)

[8] – T. J. Bonagamba, Tese de Doutorado; Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (1991)

[9] – K. Schmidt-Rohr and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1996).

[10] – E. R. Andrew, A. Bradbury e R. G. Eades, *Nature* **182**, 1659, (1958).

[11] – I. J. Lowe, Phys. Rev. Lett., **2**, 285, (1959).

Capítulo 4 – Poliéster (Etileno Glicol / Ácido Cítrico)

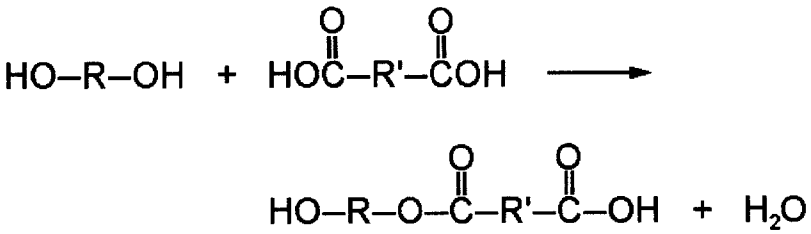
4.1 - Introdução

Neste capítulo, será apresentado o eletrólito polimérico Poliéster(Etileno Glicol / Ácido Cítrico – EG/AC), com uma breve introdução da metodologia de preparação destes eletrólitos, bem como serão apresentadas as amostras utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. As seções seguintes serão dedicadas aos estudos de Ressonância Magnética Nuclear do ^{1}H e do ^{7}Li dos eletrólitos poliméricos.

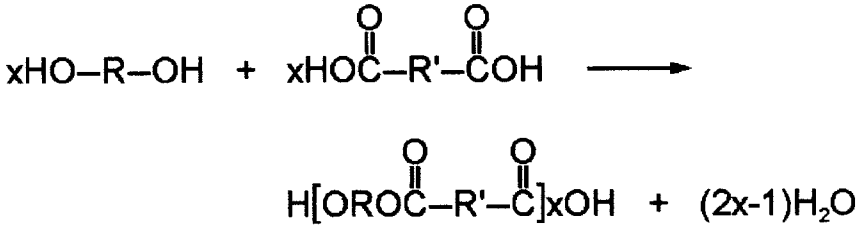
4.2 - Metodologia

A preparação do eletrólito polimérico foi realizada utilizando o processo sol-gel, através do método de Pechini[1]. Este método é baseado na complexação de cátions por um ácido cítrico. Em seguida o complexo é então misturado ao etileno glicol, seguido de tratamento térmico à temperatura de 110°C para obter a polimerização, através da reação de poliesterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol[2,3].

A reação de esterificação é dada por:



Os grupos (OH^-) e (C-COOH) terminais presentes no dímero obtido, podem reagir com outras moléculas do ácido di-carboxílico e do di-álcool para formar o tetrâmero, levando a formação da molécula polimérica:



O método de Pechini utilizado minimiza os problemas encontrados nos métodos convencionais, como por exemplo, heterogeneidade e pobre estequiometria de óxidos, pois o objetivo principal deste método é a obtenção de uma distribuição randômica dos cátions a nível atômico na solução e na matriz polimérica sem segregação de fase. Posteriormente, a matriz polimérica é termicamente decomposta para a eliminação da matéria orgânica e da oxidação do cátion para formar a fase estequiométrica desejada. Mais detalhes do processo de preparação destas amostras estão descritas na tese de doutorado da Dra. Adriane V. Rosário[4].

Neste estudo foram preparados três grupos de amostras mantendo a razão molar EG/AC = 4:1, variando o tempo durante o tratamento. Quantidades apropriadas do polímero e do sal ($LiNO_3$ e $LiClO_4$) foram dissolvidos de forma obter a razão molar AC/Li de 10:1. Também foram preparadas amostras mantendo a razão molar EG/AC = 4:1 e AC/Li = 10:1, variando o tempo de tratamento térmico de 30 minutos à 4 horas e meia, que consequentemente altera a viscosidade (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Amostras preparadas em função do tratamento térmico e da razão molar AC/Li.

Grupos	Amostras	Tratamento Térmico (hora:min)	Viscosidade (cP)	Razão molar AC/Li
1	EG / AC	2:00	-	-
1	EG / AC:$LiNO_3$	2:00	-	10:1
2	EG / AC:$LiClO_4$	2:00	-	10:1
3	EG / AC:$LiClO_4$	0:30	197	10:1
3	EG / AC:$LiClO_4$	1:00	245	10:1
3	EG / AC:$LiClO_4$	2:00	582	10:1
3	EG / AC:$LiClO_4$	4:30	868	10:1

Neste estudo foram utilizados um espectrômetro de RMN pulsada de frequência variável (20 – 60 MHz) para as medidas do próton ^1H e um espectrômetro de RMN Varian 400MHz para as medidas do ^7Li.

Foram realizadas medidas da forma de linha, da largura de linha (ΔH), do tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^1H e do ^7Li.

Este trabalho foi realizado em colaboração com a Dra. Adriane V. Rosário e com o prof. Dr. Ernesto C. Pereira (LIEC DQ- UFSCar).

4.3 - Resultados e discussões

4.3.1 – Ressonância Magnética Nuclear

Forma de Linha

A figura (4.1) ilustra o espectro de RMN do próton ^1H medido à frequência de 36MHz, para a amostra EG/AC do grupo 1, na temperatura de 163K. O espectro apresenta um linha central e duas linhas satélites laterais (dupleto) muito bem definidas. Por se tratar de uma amostra não higroscópica, o dupleto pode estar relacionado com os prótons presentes na cadeia polimérica. As linhas laterais estão separadas em 60kHz, o que parece indicar que estas linhas são do grupo CH_2.

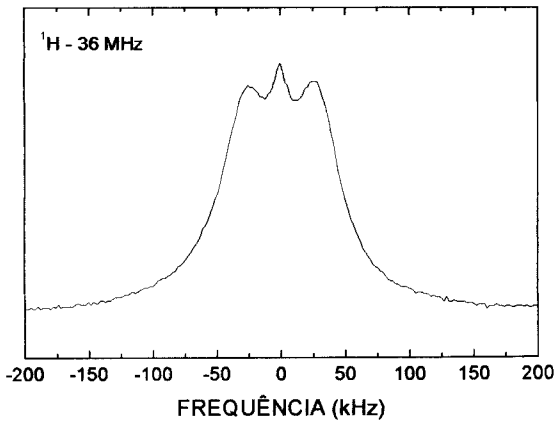


Figura 4.1– Espectro de RMN do ^1H da amostra EG/AC medido a 36MHz a temperatura de 163K

As figuras (4.2) e (4.3) ilustram os espectro de RMN do próton ^1H medido à frequência de 36MHz, para a amostra EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$, na temperatura de 163K. Os espectros obtidos não apresentaram alterações com a adição do sal $LiNO_3$ e $LiClO_4$, mantendo a presença de uma linha central e duas linhas satélites laterais (dupleto) muito bem definidas.

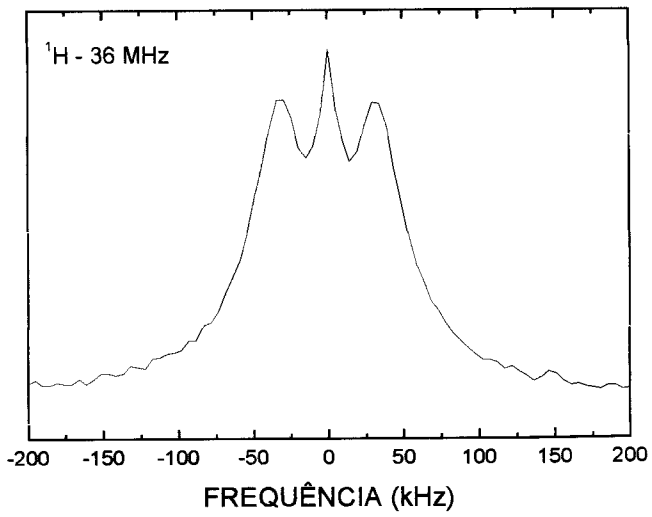


Figura 4.2 – Espectros de RMN do próton ^1H, medidos à frequência de 36MHz para a amostra EG/AC:$LiNO_3$ do grupo 1, na temperatura de 163K.

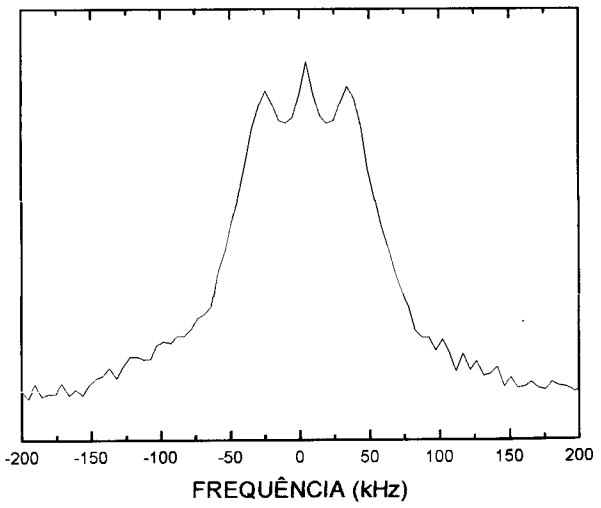


Figura 4.3 – Espectros de RMN do próton ^1H, medidos à frequência de 36MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ do grupo 1, na temperatura de 163K.

Utilizando o método semi-empírico de "Polak-Ribiere", podemos obter um esquema otmizado para a estrutura do monômero EG/AC. A partir dos dados vetoriais deste esquema calculamos as distâncias entre os núcleos de Hidrogênio do grupo CH_2 obtendo um valor médio de $1{,}82 \pm 0.04$ Å e o comprimento do monômero sendo de aproximadamente 11Å.

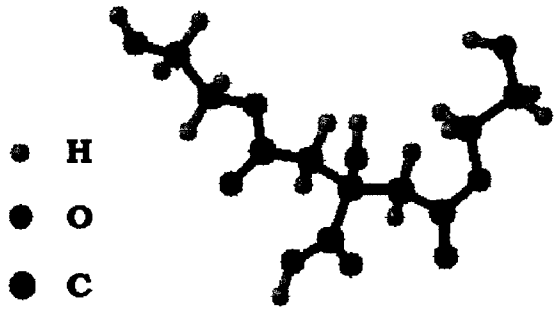


Figura 4.4 – Estrutura monomérica do EG/AC.

Para o caso de um sistema de 2 spins ½, como é o caso do H-H do grupo CH_2, o desdobramento espectral causado pela interação dipolar (chamado de dupleto de Pake) é dado por[5] :

$$\Delta B_0 = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \qquad (4.1)$$

onde ΔB_0 é a separação das linhas satélites, γ é o fator giromagnético, $\hbar$ é a constante de Planck divido por 2π, r é o parâmetro estrutural dado pela distância internuclear e θ é a orientação do vetor internuclear com o campo magnético estático B_0.

Na análise dos dados experimentais, utilizamos um programa capaz de simular o espectro dipolar de sistemas com spin ½. Este programa calcula primeiramente o espectro de pó através do método descrito na seção 2.1.1 e em seguida realiza uma convolução com uma função gaussiana que representa o alargamento dipolar. Desta forma podemos obter através de comparação obter a distância internuclear formada por pares H-H presentes no eletrólito polimérico. Este programa foi desenvolvido em nosso laboratório pelo Dr. Antonio C. Bloise Jr.[6].

Partindo da molécula mostrada na figura (4.4), verificamos que esta é composta por grupos CH_2 e OH^-. Assim, teríamos que observar apenas duas linhas espectrais, uma para cada grupo. Com base nisto fizemos o cálculo do espectro de pó para um par de prótons referente ao grupo CH_2 e convoluímos com uma forma de linha gaussiana, somando então com uma outra forma de linha gaussiana referente ao grupo OH^-. Desta forma obtemos os seguintes resultados:

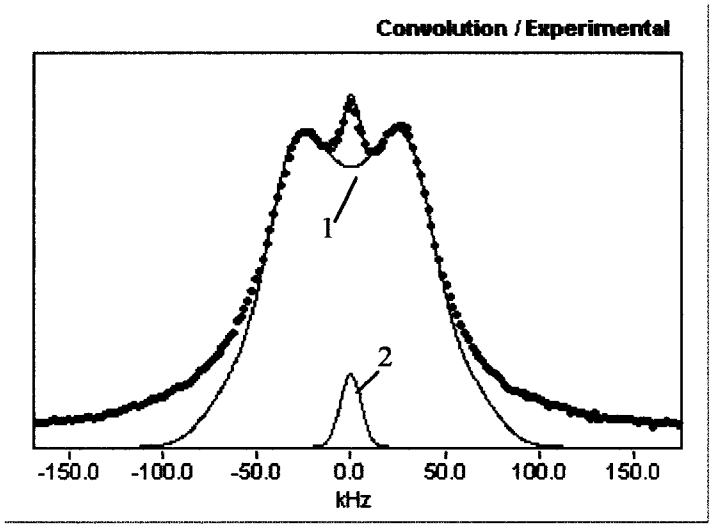


Figura 4.5 – Espectro de RMN do ^1H da amostra EG/AC medido à 36MHz na temperatura de 153K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

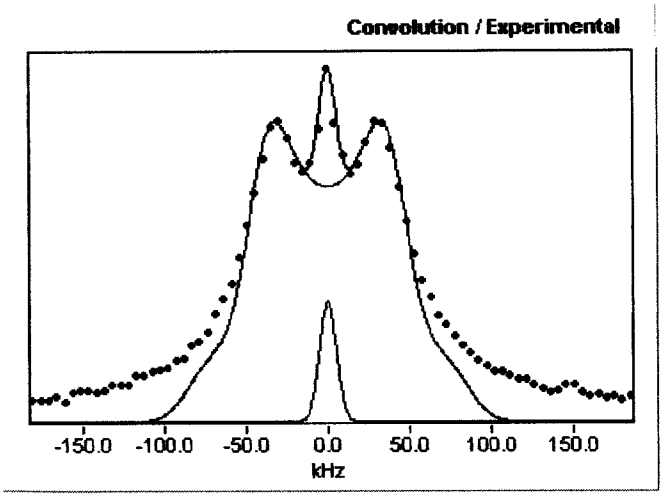


Figura 4.6 – Espectro de RMN do ^1H da amostra EG/AC : $LiNO_3$ medido à 36MHz na temperatura de 163K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-).

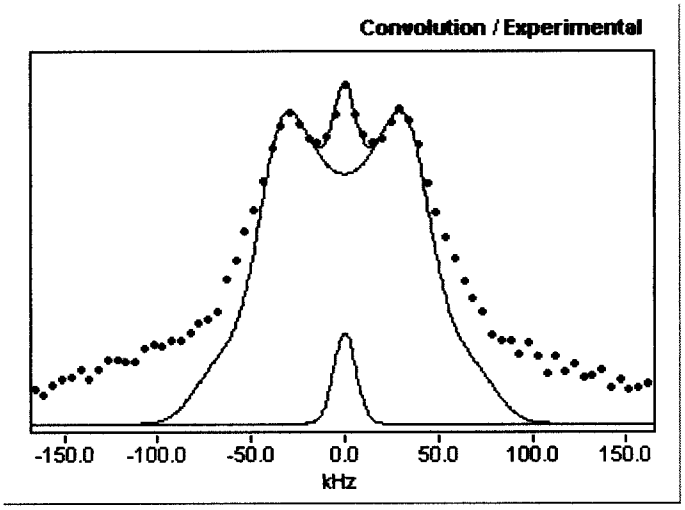


Figura 4.7 – Espectro de RMN do ^1H da amostra EG/AC : $LiClO_4$ medido à 36MHz na temperatura de 163K. Ajuste com duas linhas espectrais: (1) Convolução do espectro de pó com uma forma gaussiana (CH_2) , (2) Forma de linha gaussiana central (OH^-).

Lembrando que a área do espectro é proporcional ao número de prótons presentes na amostra, podemos estimar do ajuste espectral a proporção relativa entre os supostos grupos presentes na amostra, obtendo uma média de 96% para o grupo CH_2 e 4% para o grupo OH^-. Os resultados dos ajustes espectrais estão ilustrados na tabela abaixo:

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros do EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$.

Amostras	**Área OH^- (%)**	**Área CH_2 (%)**	**ΔB_o (G)**	**$R_{\Delta B}$ (H-H) (Å)**
EG/AC	3	97	17.6	1.34
EG/AC:LiNO3	5	95	18.8	1.31
EG/AC:$LiClO_4$	4	96	18.6	1.32

A partir da forma da linha espectral calculada anteriormente para o grupo CH_2, utilizando o mesmo programa, podemos calcular o segundo momento da forma espectral. Aplicando estes valores na equação (2.45) de Van Vleck obtemos a distância interatômica (H-H) do grupo CH_2. Estes valores estão ilustrados na tabela (4.3).

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos dos ajustes dos espectros do EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$.

Amostras	**M_{2Total} (G^2)**	**M_{2Gauss} (OH^-) (G^2)**	**M_2 (H-H) (G^2)**	**R_{M2} (H-H) (Å)**
EG/AC	65.8	1.96	68.6	1.32
EG/AC:LiNO3	75.1	1.44	78.9	1.29
EG/AC:$LiClO_4$	71.8	1.82	74.7	1.30

Observando os resultados dos ajustes espectrais, podemos verificar que os valores para as distâncias interatômicas referente ao grupo CH_2, obtido da separação da linhas espectrais e do segundo momento de Van Vleck são praticamente idênticos fornecendo uma distância internuclear de ~1.30 ± 0.05 Å. Apesar de apresentarem os mesmos resultados ainda diferem do esperado de 1.82Å. Esta diferença pode estar relacionada com uma provável deformação matrix polimérica (EG/AC) que provoca uma aproximação entre os pares (H-H) presentes na matrix polimérica. Como a

matrix polimérica está dissolvida no etileno glicol, também é possível ocorrer uma maior aproximação entre os prótons da matrix polimérica com os prótons do etileno glicol.

A figura (4.8a) mostra o espectro de RMN do ^7Li medido a 155,4MHz das amostras EG/AC:$LiNO_3$ à 183K. Estes espectros apresentam uma linha larga da ordem de (ΔH ~ 30kHz) e uma linha estreita (ΔH ~ 6.5kHz). O espectro de um núcleo com spin 3/2 como o ^7Li, consiste de uma linha estreita devido a transição entre os spins 1/2 ↔ -1/2 e um dupleto devido as transições 3/2 ↔1/2 e -1/2 ↔ -3/2. Entretanto nos eletrólitos poliméricos, normalmente observamos uma distribuição de ±3/2 ↔ ±1/2 das transições dos satélites de quadrupólo nuclear abaixo de T_g resultando numa linha alargada. Este fato é atribuído a distribuição de gradiente de campo elétrico nos sítios de lítio, o qual pode ser devido a configuração heterogênea do Li no eletrólito polimérico. A linha associada com a transição 1/2 ↔ -1/2 não é alargada pelo acoplamento quadrupolar em primeira ordem, mas tem uma pequena correção em segunda ordem[5], mas outras fontes tal como acoplamento dipolo-dipolo dos núcleos vizinhos podem contribuir para a largura da linha de ressonância. As interações ^7Li-^7Li e ^7Li-^1H são as principais responsáveis para a largura da linha observada. Assim, poderemos fazer uma estimava para os valores do segundo momento da linha de ressonância, através das contribuições homonuclear e heteronuclear, ou seja, a partir da relação: $M_2(Li) = M_2(Li\text{-}Li) + M_2(Li\text{-}H)$. A figura (4.8b) mostra o espectro de desacoplamento do ^7Li-{^1H} da amostra EG/AC:$LiNO_3$ à 183K. Podemos observar uma redução da largura de linha do ^7Li de 6.5kHz para 1.1kHz, com uma redução de 84% da linha de ressonância, o que representa uma contribuição para o segundo momento de $2.70G^2$ para a interação ^7Li-^1H, e $0.66G^2$ para a interação ^7Li-^7Li. Isto indica uma forte interação entre os núcleos de Li com os

núcleos de H do monômero EG/AC. O espectro de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} obtido para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ ilustrado na figura (4.9), mostra uma redução de 6.1kHz para 1.7kHz, com uma redução de 74% da linha de ressonância, o que representa uma contribuição para o segundo momento de $2.40G^2$ para a interação ^{7}Li-^{1}H e $0.18G^2$ para a interação ^{7}Li-^{7}Li. Comparando os dois eletrólitos, temos uma interação ^{7}Li-^{1}H menor para o sistema com $LiClO_4$. Semelhante comportamento foi observado em eletrólitos poliméricos formado entre poliéteres e perclorato de lítio, como o PEO_8LiClO_4, PPO_8LiClO_4 e PEGD:$LiClO_4$ onde a interação Li-H determinada do desacoplamento ^{7}Li-{^{1}H} da ordem de 85% à 90%[7–9]. A proporção da área da linha estreita com a área da linha larga corresponde a 35%, o qual está bem próximo do valor teórico de 40% esperado para espectro de um spin 3/2 com interação quadrupolar de primeira ordem. Este espectro é semelhante aos observados em eletrólitos poliméricos com sal de lítio[10] e eletrólitos geis poliméricos[11].

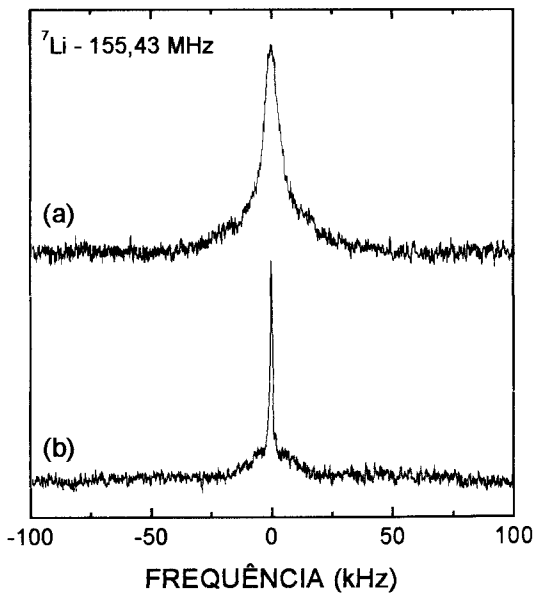


Figura 4.8- Espectros de RMN do ^{7}Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra EG/AC:$LiNO_3$ do grupo 2, na temperaturas de 183K. (a) Espectro do ^{7}Li e (b) Espectro de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H}.

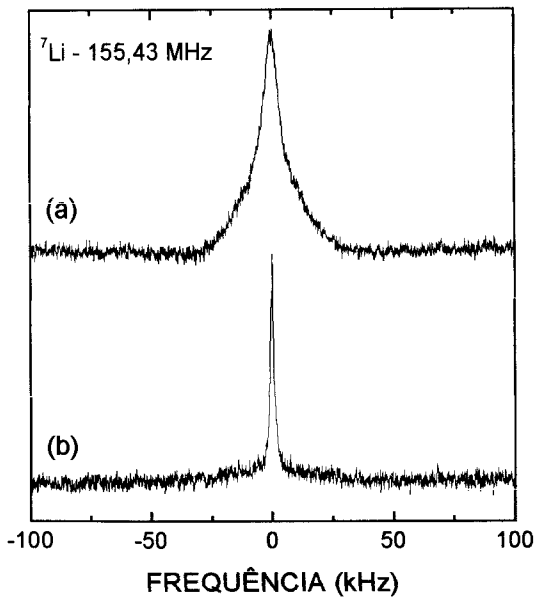


Figura 4.9- Espectros de RMN do ^{7}Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ do grupo 2, na temperaturas de 183K. (a) Espectro do ^{7}Li e (b) Espectro de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H}.

Utilizando equação (2.45) para o segundo momento de Van Vleck podemos obter uma média da distancia interatômica Li-Li sendo da ordem de 3.9Å para o EG/AC:$LiNO_3$ e 3.4Å para o EG/AC:$LiClO_4$. Portanto temos uma maior interação Li-Li, no eletrólito com $LiClO_4$. Estes valores estão de acordo com a distância média entre dois consecutivos oxigênios éter na cadeia de PEG (~ 3.6 Å).

Tabela 4.4 – Parâmetros obtidos para estimativa da contribuição homonuclear e heteronuclear dos dados de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} das amostras EG/AC.

EG/AC		**$\Delta H_{S/DEC}$ (kHz)**	**Área (%)**	**$\Delta H_{C/DEC}$ (kHz)**	**ΔH_{Li-Li} (%)**	**ΔH_{Li-H} (%)**
$LiNO_3$	1	6.50	34	1.10	17%	83
	2	36.10	66	23.00	-	-
$LiClO_4$	1	6.25	28	1.65	26%	74
	2	25.10	72	21.50	-	-

Tabela 4.5 – Valores para Segundo momento de Van Vleck obtidos dos espectros de ^{7}Li e de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} das amostras EG/AC.

EG/AC	ΔH_{Li} (G)	$M_2(Li)$ (G^2)	ΔH_{Li-Li} (G)	$M_2(Li-Li)$ (G^2)	Li-Li (Å)	$M_2(Li-H)$ (G^2)	Li-H (Å)
$LiNO_3$	3.92	2.77	0.66	0.08	3.87	2.70	2.58
$LiClO_4$	3.77	2.56	1.00	0.18	3.38	2.40	2.63

Largura de linha

Devido a forte presença dos dupletos de Pake nos espectros de RMN do ^{1}H fica difícil fazer um ajuste da evolução da forma de linha com a temperatura. Desta forma analisaremos somente a meia largura da linha a meia altura do espectro. A figura (4.10) mostra o comportamento da largura de linha do ^{1}H em função da temperatura para as amostras EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$. Em baixa temperatura, temos a presença de uma rede rígida, onde todos os movimentos estariam congelados. Elevando a temperatura, podemos observar que a linha de ressonância começa a estreitar em torno de aproximadamente 175K, devido aos movimentos de conformação da cadeia polimérica que anulam a interação dipolar (processo conhecido por *Motional Narrowing*)[5,12-14]. À 230K a largura de linha atinge um valor residual da ordem de 0,7kHz para a amostra EG/AC, à 250K para a amostra EG/AC:$LiNO_3$ com largura da ordem de 0,5kHz e à 270K para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com largura de 3.6kHz. Também podemos verificar que a região de estreitamento da linha de ressonância está deslocada para mais alta temperatura para as amostras com sal de lítio, indicando uma diminuição da mobilidade da cadeia

polimérica. Ao introduzir o $LiNO_3$ e o $LiClO_4$ na cadeia polimérica, consequentemente estamos restringindo os movimentos segmentários da cadeia polimérica [7, 8 e 15].

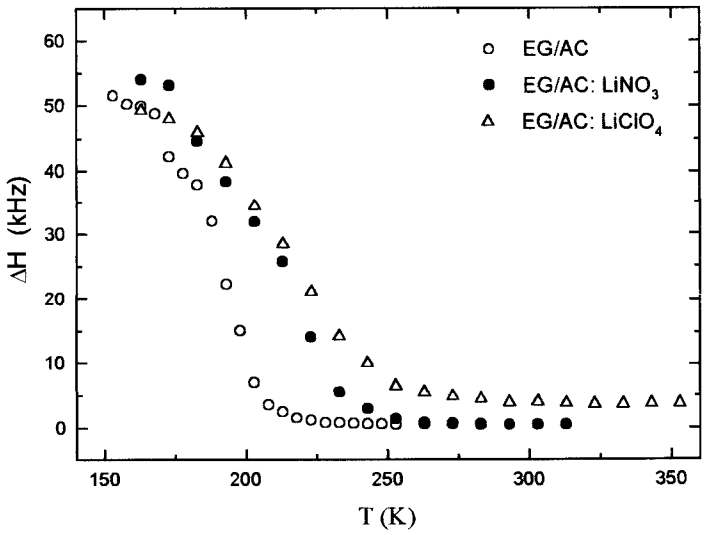


Figura 4.10– Comportamento da largura de linha espectral do ^1H medido à 36MHz em função da temperatura para o EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e o EG/AC:$LiClO_4$.

A figura (4.11) ilustra o comportamento da largura de linha de RMN do ^7Li em função da temperatura para as amostras EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$. Podemos verificar a presença de uma rede rígida à 193K, onde a linha possui uma forma bem alargada da ordem de 7.0kHz, o que parece indicar que os movimentos estão praticamente congelados. Elevando um pouco mais a temperatura, em torno 208K, a linha de ressonância começa a estreitar. Este estreitamento da linha de ressonância indica que algum tipo de movimento iônico e/ou molecular está se iniciando. Estes movimentos anulam as interações dipolares responsáveis pelo alargamento da forma de linha. Isto parece indicar que os íons Li^+ estão começando a se difundir dentro da cadeia polimérica. Em mais alta temperatura em aproximadamente 270K a linha de ressonância atinge seu valor residual, nesta região

a linha apresenta uma forma muito estreita da ordem de 0,03kHz, ou seja, os movimentos nesta região são tão intensos de forma que a modulação da interação dipolar vai para aproximadamente zero. Podemos observar também que não houve qualquer alterações no comportamento da largura da linha com a substituição dos sais $LiNO_3$ e $LiClO_4$ no eletrólito polimérico, o que indica um mesmo comportamento para o processo de difusão do Li^+.

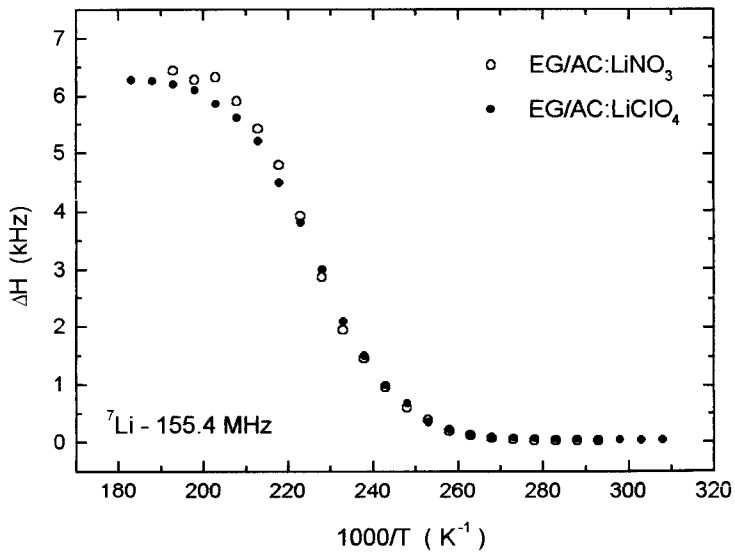


Figura 4.11 – Comportamento da largura de linha espectral do ^7Li medido à 155.43MHz em função da temperatura para o EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$

Utilizando o modelo BPP[8], podemos encontrar uma relação para o processo de estreitamento da forma linha em função da temperatura com o tempo de correlação dos movimentos termicamente ativados, dado por:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\Delta H(\mathrm{T}) - \Delta H_r}{\frac{\pi}{2}\tan\left[\frac{(\Delta H(\mathrm{T}) - \Delta H_r)^2}{(\Delta H_{RL} - \Delta H_r)^2}\right]} \qquad (4.2)$$

onde ΔH_{RL} é a largura de linha na rede rígida e ΔH_r é a largura de linha residual em altas temperaturas.

A partir do gráfico de $\ln(1/\tau_c)$ em função do inverso da temperatura, é possível obter o valor da energia de ativação E_a dado pelo coeficiente angular da curva, cujos pontos se encontram na região do estreitamento da forma de linha.

Partindo então dos dados da largura de linha do ^7Li em função da temperatura podemos estimar os valores para a energia de ativação sendo da ordem de (0.4 ± 0.1) eV para as amostras EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$ respectivamente.

Relaxação

A figura (4.12), mostra a dependência térmica da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do próton ^1H medidos à frequência de 36MHz, para as amostras EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ (g1) e EG/AC:$LiClO_4$ (g2). Neste gráfico, podemos ver claramente a presença de um máximo simétrico na relaxação caracterizado por algum tipo de movimento iônico e/ou moleculares presente na amostra. O tempo de relaxação spin-rede (T_1) para o EG/AC varia de 310ms (T = 193K) até 36ms (T = 253K), para o EG/AC:$LiNO_3$ de 550ms (T = 193K) até 55ms (T = 263) e para o EG/AC:$LiClO_4$ de 1130ms (T = 193) até 68ms (T = 283). Podemos observar uma variação de uma ordem de grandeza no resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$), o que indica a presença de uma dinâmica muito rápida. Comparando os resultados das três amostras, podemos verificar que ao adicionar o $LiNO_3$, o máximo da taxa de relaxação se desloca para mais alta temperatura. Com a adição do $LiClO_4$, podemos verificar um deslocamento ainda maior do máximo da taxa de relaxação spin-rede

($1/T_1$) para altas temperaturas, o que significa que os movimentos ficam mais restritos devido a complexação do sal $LiClO_4$, e portanto apresentam uma menor mobilidade nos processos de conformação da cadeia polimérica, comprovando assim os resultados obtidos da largura de linha em função da temperatura [16-17].

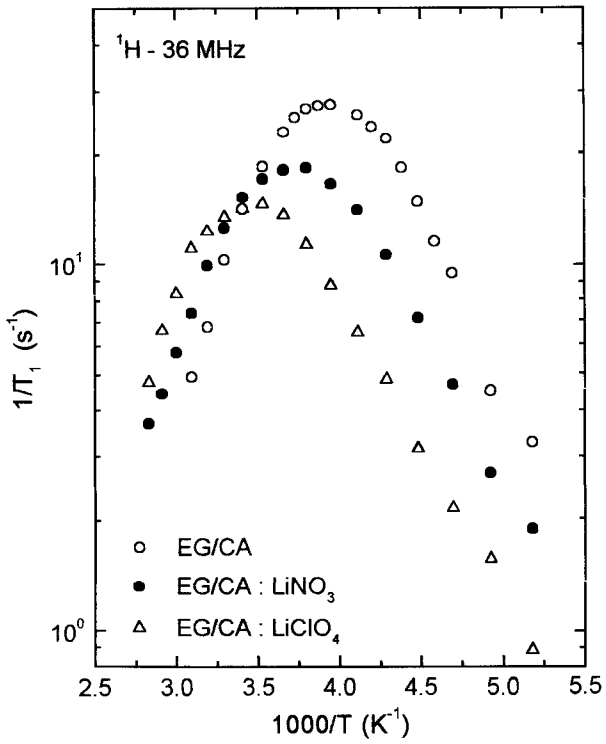


Figura 4.12– $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^{1}H medidos na frequência de 36MHz para o EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$.

Por se tratar de um eletrólito polimérico gel que apresenta um máximo na relaxação bem definido, podemos utilizar o modelo (BPP) para obtermos uma aproximação dos parâmetros energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação e constante de acoplamento dipolar.

Os ajustes utilizando o modelo BPP nos máximos da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) estão ilustrado na figura (4.15) para o ^{1}H. Os parâmetros obtidos estão ilustrados na tabela (4.6).

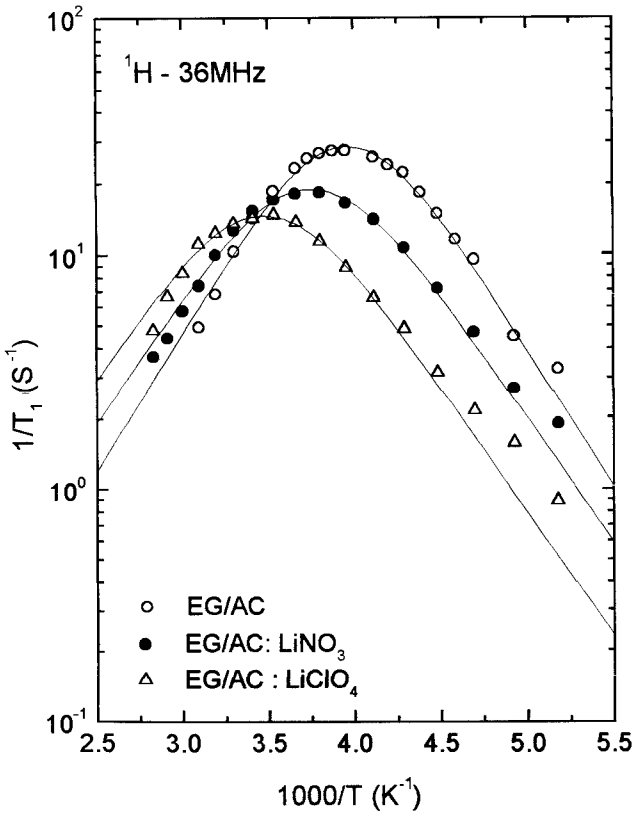


Figura 4.13 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^{1}H medido na frequência de 36MHz, para o EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$, com seus respectivos ajustes teóricos.

Tabela 4.6 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação e constante de acoplamento dipolar obtidos a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H.

		EG/AC	EG/AC:$LiNO_3$	EG/AC:$LiClO_4$
$T(1/T_{1max})$ (K)	(± 3)	250	270	290
E_a (eV)	(± 0.02)	0.23	0.21	0.21
τ_o (s)	($\pm 0.2 \times 10^{-13}$)	0.6×10^{-13}	2.8×10^{-13}	5.5×10^{-13}
τ_c (300K) (s)	($\pm 0.3 \times 10^{-13}$)	4.10×10^{-10}	8.70×10^{-10}	1.70×10^{-9}
C_d	($\pm 0.3 \times 10^{9}$)	4.5×10^{9}	3.0×10^{9}	2.3×10^{9}

Utilizando a relação de Arrhenius, podemos estimar os valores para a enegia de ativação através da inclinação da curva de relaxação. Do máximo da taxa de

relaxação spin-rede ($1/T_1$) temos $\omega_o\tau_c \sim 0.6$, que aplicado a equação (2.57), permite obter o pré-fator do tempo de correlação (τ_o). Estes valores estão ilustrados na tabela (4.7).

Tabela 4.7 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos utilizando a relação de Arrhenius nos dados da taxa de relaxação spin-rede do ^1H.

		EG/AC	EG/AC:$LiNO_3$	EG/AC:$LiClO_4$
$T(1/T_{1max})$ (K)	(± 3)	250	270	290
E_a^{BT} (eV)	(± 0.02)	0.20	0.18	0.17
E_a^{AT} (eV)	(± 0.02)	0.24	0.22	0.23
τ_o (s)	($\pm 0.2 \times 10^{-13}$)	4.0×10^{-14}	2.1×10^{-13}	2.8×10^{-13}
τ_c (300K) (s)	($\pm 0.3 \times 10^{-13}$)	4.3×10^{-10}	1.1×10^{-9}	2.0×10^{-9}

BT – Região de baixa temperatura; AT – Região de alta temperatura.

Podemos verificar na tabela (4.7) que os valores obtidos para a energia de ativação para a região de baixa temperatura diferem dos valores encontrados para a região de alta temperatura, o que mostra uma pequena assimetria no máximo da taxa de relaxação-spin-rede. Portanto o modelo BPP utilizado anteriormente não se mostrou adequado para o estudo da taxa de relaxaçxão spin-rede ($1/T_1$) destas amostras. Para efeitos de comparação iremos considerar os valores obtidos que estão ilustrados na tabela (4.7).

Os valores obtidos para a energia de ativação destas amostras estão consistentes com valores encontrados em diversos eletrólitos poliméricos como é o caso do POE amorfo de 0.29eV e PEG com 0.28eV[7, 8, 10, 16 e 17].

A figura (4.13) mostra os valores da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li medido na frequência de 155,4MHz no intervalo de temperatura entre 220K e 380K para as amostras EG/AC:$LiNO_3$ (g1) e EG/AC:$LiClO_4$ (g2). Em cada temperatura, o

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

retorno da componente longitudinal da magnetização ao equilíbrio é adequadamente descrita por uma função exponencial simples, o que fornece um único valor para T_1. Ambos resultados apresentaram um máximo da taxa de relaxação spin-rede à 300K. Em tratando-se de um núcleo com I = 3/2, a taxa de relaxação normalmente são governadas por dois mecanismos: (i) relaxação quadrupolar devido ao acoplamento entre o momento de quadrupólo nuclear e as flutuações do gradiente de campo elétrico dos núcleos vizinhos, e (ii) relaxação dipolar produzida pelas flutuações das interações entre os momentos de dipólo magnético nuclear (^{7}Li-^{7}Li e ^{7}Li-^{1}H, na cadeia polimérica)[7, 8, 10].

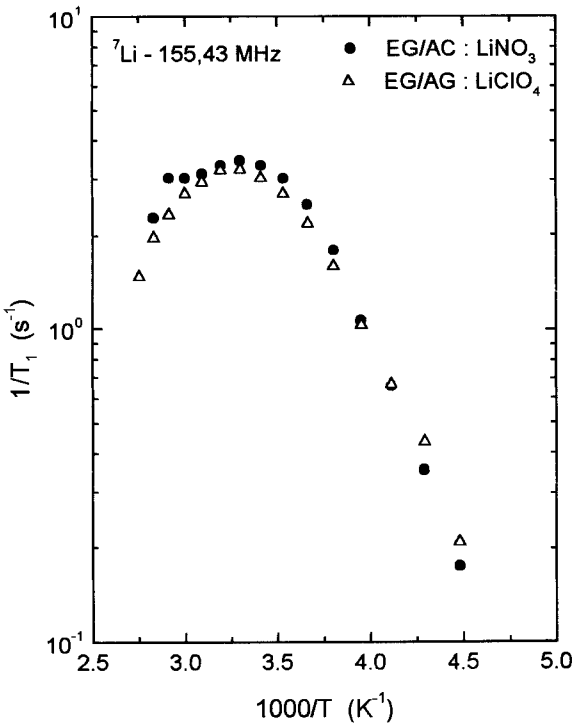


Figura 4.14 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^{7}Li medido na frequência de 155,43MHz para o EG/AC:$LiClO_4$.

Podemos verificar que os valores da taxa de relaxação são praticamente idênticos, o que sugere um mesmo mecanismo para a difusão do Li^+ em ambos

sistemas. Assim sendo, apresentam praticamente os mesmo valores para a energia de ativação de aproximadamente 0.30eV. Os valores da energia de ativação encontrados para a eletrólitos poliméricos com $LiClO_4$ variam de 0.2eV à 0.3 eV[18].

Utilizando os dados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li, é possível identificar o mecanismo de relaxação dominante (dipolar ou quadrupolar), através da estimativa do valor de $(1/T_1)_D$ e compara-lo com o valor de $(1/T_1)_{Total}$ medido experimentalmente. A equação para a taxa de relaxação spin-rede é dada por:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Total} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_Q + \left(\frac{1}{T_1}\right)_D \tag{4.3}$$

onde $(1/T_1)_{Total}$ é a taxa de relaxação spin-rede total, $(1/T_1)_D$ é a taxa de relaxação spin-rede dipolar e $(1/T_1)_Q$ é a taxa de relaxação spin-rede quadrupolar.

Para calcular o valor de $(1/T_1)_D$, foram utilizadas as equações (2.55) e (2.56), lembrando que $C = \gamma^2 \Delta M_{2\ Total}$, onde γ é o fator giromagnético do núcleo (Li: γ = 10397.5 $1/G^{-1}s^{-1}$) e $\Delta M_{2\ Total}$ corresponde à diferença entre o segundo momento total do ^7Li na rede rígida e na rede residual, que relaciona as interações dipolares Li-Li e Li-H. Os valores de largura de linha na rede residual (0.03kHz) são muito pequenos e portanto não serão considerados no cálculo da relaxação dipolar, uma vez que sua contribuição não provocaria mudanças significativas no resultado. Como a intenção é fazer uma estimativa entre as contribuições dipolares e quadrupolares, a equação (2.52) utilizada para o cálculo, levará em consideração os valores de M_2(Li), M_2(Li-Li) e M_2(Li–H) obtidos dos espectros de ^7Li e dos epectros com desacoplamento $^7Li - \{^1H\}$.

Substituindo os valores de ΔM_2 e da freqüência de ressonância em que foram realizadas as medidas do ^7Li ($\omega_I=2\pi$ x 155.4MHz e $\omega_S=2\pi$ x 400MHz) nas equações (2.55) e (2.56), determinamos o valor teórico de $(1/T_1)_D$ que pode ser utilizado para obter o valor de $(1/T_1)_Q$ através da equação (4.3). Os resultados obtidos estão mostrados na tabela (4.8) e na figura (4.15).

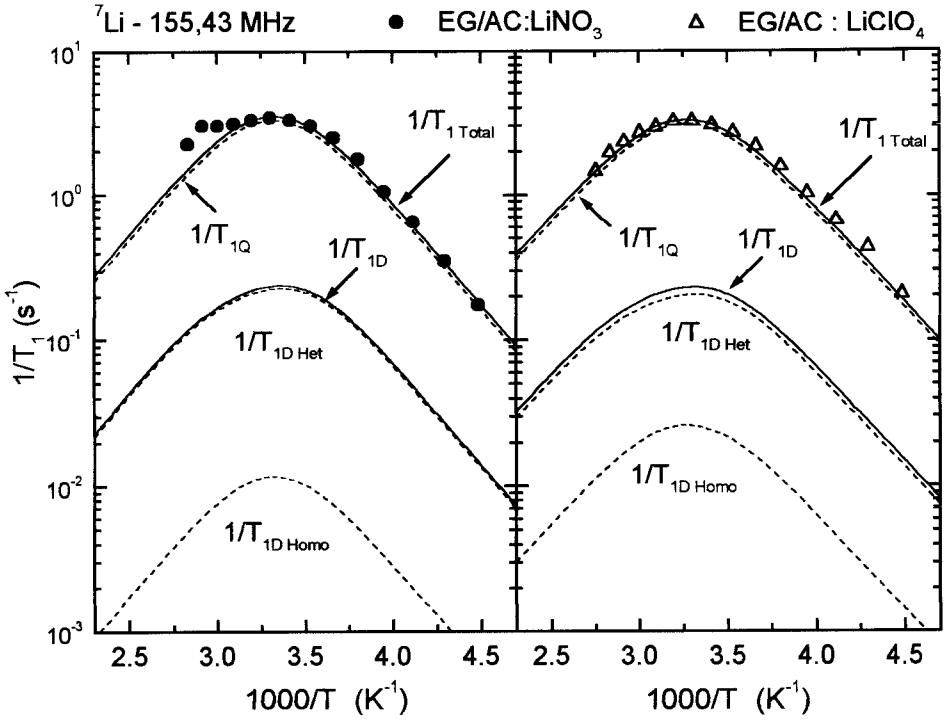


Figura 4.15 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medido na frequência de 155,43MHz, para o EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares.

Tabela 4.8 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^{7}Li das amostras EG/AC.

	EG/AC:$LiNO_3$	**EG/AC:$LiClO_4$**
$\Delta H_{rr\ Total}$ (kHz) / (G)	6.50 / 3.92	6.25 / 3.77
ΔM_{2Total} (G^2)	2.77	2.56
$\Delta H_{rr\ (Li-Li)}$ (kHz) / (G)	1.10 / 0.66	1.65 / 1.00
$\Delta M_{2\ (Li-Li)}$ (G^2)	0.08	0.18
$\Delta M_{2\ (Li-H)}$ (G^2)	2.71	2.40
$C_{D\ (Li-Li)}$ (s^{-2})	8.65×10^6	1.94×10^7
$C_{D\ (Li-H)}$ (s^{-2})	2.90×10^8	2.60×10^8
$C_{Q\ (Li-H)}$ (s^{-2})	2.25×10^9	2.10×10^9
e^2qQ/h (kHz)	23.90	23.10
$1/T_{1\ Total}$ (s^{-1})	3.52	3.28
$1/T_{1D}$ (s^{-1})	0.24	0.23
$1/T_{1Q}$ (s^{-1})	3.28	3.08
$1/T_{1Q}$ (%)	93	94

Desta forma podemos verificar que o mecanismo responsável pela relaxação spin-rede ($1/T_1$) são as interações quadrupolares em ambas amostras, com uma predominância de ~93%. Mustarelli e colaboradores[23] chegaram a essa mesma conclusão em suas medidas de T_1 do ^{7}Li nos eletrólitos de POE com os sais $LiClO_4$ e $LiN(CF_3SO_2)_2$ na razão 8 entre [O]:[Li^+], e nos compósitos de SiO_2 desses eletrólitos. Também podemos verificar que os valores obtidos para a constante de acoplamento quadrupolar (e^2qQ/h) estão de acordo com os valores obtidos para a largura da linha larga dos espectros obtidos com desacoplamentos ^{7}Li-{^{1}H}.

A partir destes resultados também podemos extrair os valores para a energia de ativação do ^{7}Li sendo (0.25 ± 0.03)eV para o EG/AC:$LiNO_3$ e (0.27 ± 0.03)eV

para o EG/AC:$LiClO_4$. Estes valores são consistentes com os encontrados em outros eletrólitos poliméricos com valores que variam entre 0.2 – 0.4 eV[24].

A figura (4.16) mostra os valores do tempo de correlação obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) em função do inverso da temperatura para o ^1H e ^7Li. Neste gráfico podemos comparar a mobilidade da cadeia polimérica e do íon Li^+ dos eletrólitos poliméricos aqui estudados, com outros eletrólitos poliméricos encontrado na literatura. No estudo do ^1H, o EG/AC:$LiClO_4$ apresentou um τ_c (300K) $\approx 1.7 \times 10^{-9}$s e o EG/AC:$LiNO_3$ um τ_c (300K) $\approx 8.7 \times 10^{-10}$s que indica uma maior mobilidade da cadeia polimérica quando comparado com o POE:$LiClO_4$[8] com τ_c (300K) $\approx 4.3 \times 10^{-9}$s. Também podemos verificar que estes valores estão muito próximo do PEG:$LiCFO_3$[10] que apresenta um τ_c (300K) $\approx 6.5 \times 10^{-10}$s. No estudo do ^7Li, os eletrólitos EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$ apresentaram um τ_c (300K) $\approx 5 - 7 \times 10^{-10}$s, o que indica que estes eletrólitos apresentam uma maior mobilidade no processo de difusão do Li^+ na cadeia polimérica, quando comparado com os eletrólitos PEG:$LiCFO_3$ e PEO:$LiClO_4$ com τ_c (300K) $\approx 1 - 3 \times 10^{-10}$s. Estes resultados indicam que a mobilidade tanto da cadeia polimérica como do íon Li^+ nos eletrólitos estudados é comparável aqueles observados em eletrólitos geis ou plasticizantes[16,25].

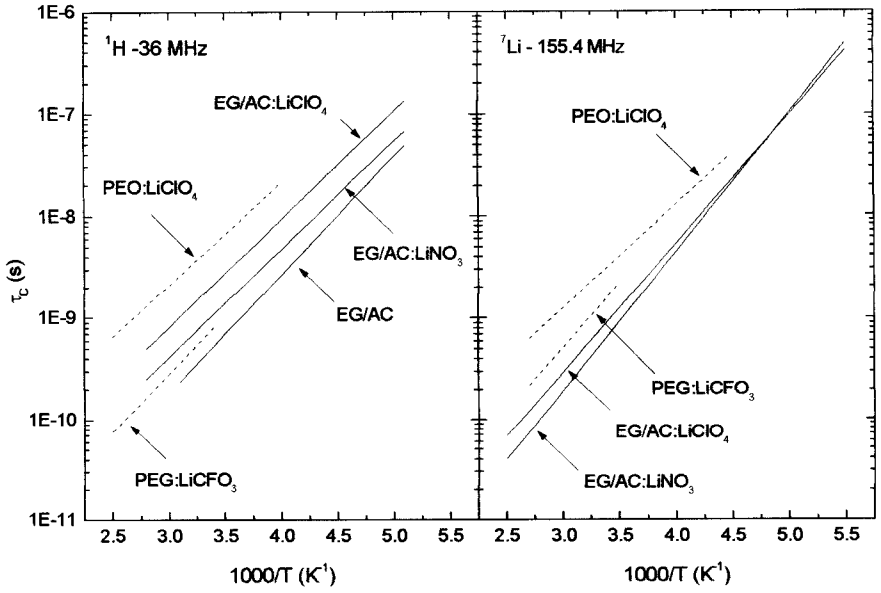


Figura 4.16– Tempo de correlação (τ_c) em função da temperatura obtido a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H e do ^{7}Li assumindo a lei de Arrhenius para τ_c, para amostras EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$.

Tabela 4.9 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{1}H e do ^{7}Li das amostras EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$; T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação.

		EG/AC	EG/AC:$LiNO_3$	EG/AC:$LiClO_4$
^{1}H	$T(1/T_{1max})$ (K)	250	270	290
	E_a (eV)	0.23	0.21	0.21
	τ_o (s)	$6{,}2 \times 10^{-14}$	$1{,}2 \times 10^{-13}$	$5{,}5 \times 10^{-13}$
	τ_c (300K) (s)	4.10×10^{-10}	8.70×10^{-10}	1.70×10^{-9}
^{7}Li	$T(1/T_{1max})$ (K)	-	300	310
	E_a (eV)	-	0.27	0.25
	τ_o (s)	-	1.6×10^{-14}	4.9×10^{-14}
	τ_c (300K) (s)	-	5.00×10^{-10}	7.00×10^{-10}

Apesar do eletrólito EG/AC:$LiNO_3$ apresentar melhores resultados que o EG/AC:$LiClO_4$ para a condução iônica, este não apresentou boa estabilidade

química, apresentado um processo de degradação muito rápido. Já o EG/AC:$LiClO_4$ apresentou bons resultados com relação a estabilidade química, com um processo de degradação muito lento. Na próxima seção serão estudados o comportamento da forma de linha, da largura de linha e a relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li em função da viscosidade do eletrólito EG/AC:$LiClO_4$.

4.3.2 – RMN do EG/AC:$LiClO_4$ em função da viscosidade.

Forma de Linha

As figuras (4.17) e (4.18) ilustram os espectros de RMN do ^7Li medidos à 155,4MHz das amostras EG/AC:$LiClO_4$ do grupo 3 com viscosidades de 197cP e 868cP respectivamente, na temperatura de 143K. Nesta temperatura os movimentos estão praticamente congelados (região de rede rígida). O ajuste destes espectros foram realizados utilizando uma forma de linha gaussiana estreita e uma larga. A linha estreita está relacionada com as transições entre os spins 1/2 ↔ -1/2 e a linha larga é atribuída a distribuição das transições 3/2 ↔1/2 e -1/2 ↔ -3/2.

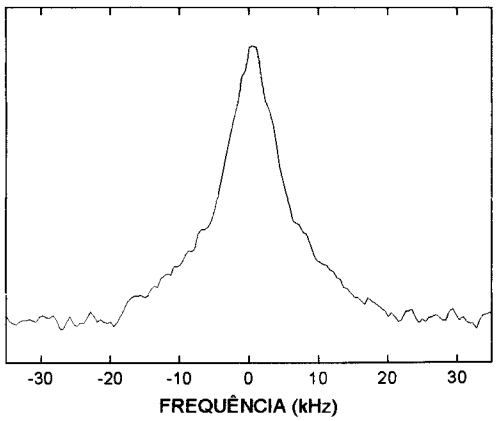


Figura 4.17 - Espectros de RMN do ^7Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 197 cP, na temperatura de 143K.

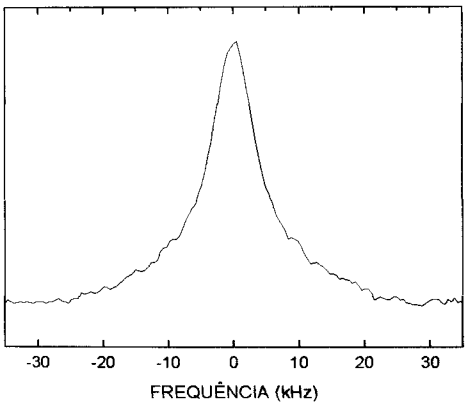


Figura 4.18 - Espectros de RMN do ^{7}Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 868 cP, na temperatura de 143K

As figura (4.19) e (4.20) mostram os ajustes das formas de linha das amostras EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidades de 197cP e 868cP nas temperaturas de 153K respectivamente. Os ajustes foram realizados utilizando duas formas de linhas gaussianas, uma estreita e uma larga. Os resultados dos ajustes estão ilustrados na tabela abaixo:

Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos dos ajustes do ^{7}Li das amostras EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidades de 197cP, 245cP, 582 cP e 868 cP.

EG/AC:$LiClO_4$		Larg. de Linha Total (kHz)	Área (%)
197 cP	1	6.94	35
	2	29.00	65
245 cP	1	7.08	34
	2	26.55	66
542 cP	1	7.02	35
	2	28.51	65
868 cP	1	7.03	36
	2	32.21	64

Os ajustes para as diferentes viscosidades mostram que os espectros obtidos na região de rede-rígida (~143K) apresentam praticamente os mesmos resultados, com a largura de linha estreita (1) em torno de 7kHz e a linha larga (2) em torno de 30kHz. A relação entre as áreas é de 35% para a linha estreita e 65% para a linha larga o que está de acordo com o valor esperado para núcleos com spin 3/2.

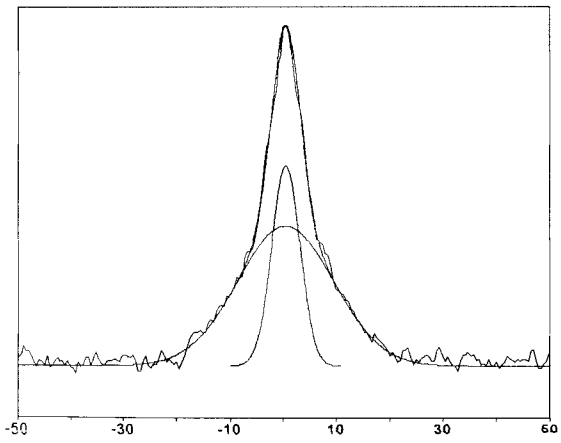


Figura 4.19 – Ajuste do espectros de RMN do ^{7}Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 197 cP, à temperatura de 143K.

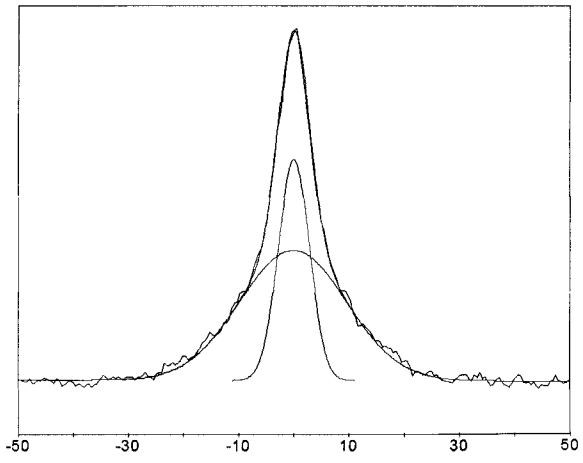


Figura 4.20 – Ajuste do espectros de RMN do ^{7}Li, medidos à frequência de 155,43MHz para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 868cP, à temperatura de 153K.

Largura de Linha

A figura (4.21) mostra o comportamento da largura da linha de ressonância do ^7Li em função da temperatura para diferentes amostras de EG/AC com valores de viscosidades de 197cP, 245cP, 542cP e 868cP. Estes resultados mostram a presença de uma rede rígida à 193K, onde a linha possui uma forma bem alargada da ordem de 7kHz, o que parece indicar que os movimentos estão praticamente congelados. Elevando um pouco mais a temperatura, a linha de ressonância começa a estreitar devido a presença de movimentos que anulam a interação dipolar. Isto indicar que os íons Li^+ estão começando a se difundir dentro da cadeia polimérica. Em mais alta temperatura em aproximadamente 263K a linha de ressonância atinge seu valor residual, nesta região a linha apresenta uma forma muito estreita da ordem de 0,03kHz, ou seja, os movimentos nesta região são tão intensos que a média das interações dipolares e quadrupolares são aproximadamente nulas.

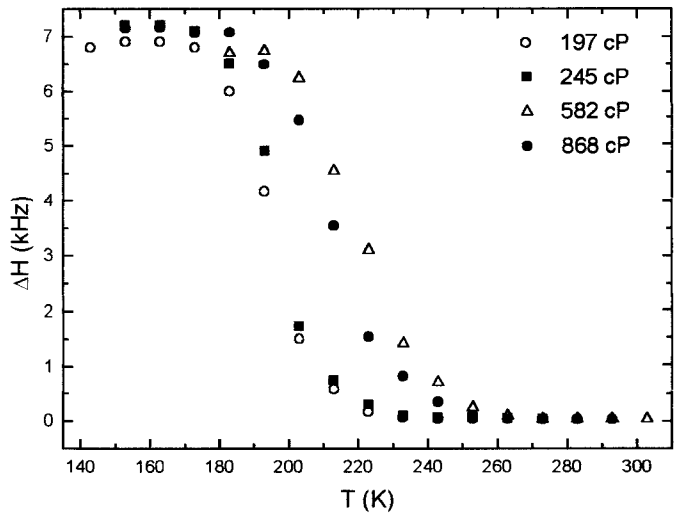


Figura 4.21– Comportamento da largura de linha espectral do ^7Li medido à 155,43MHz em função da temperatura para o EG/AC:$LiClO_4$ para diferentes viscosidades.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Comparando a evolução da largura de linha com a temperatura para as diferentes viscosidades, podemos verificar que as amostras com 197cP e 245cP apresentaram praticamente os mesmos resultados iniciando o processo de estreitamento da largura da linha de ressonância à 173K e atingindo a linha residual à 233K. A amostra com 582cP inicia o estreitamento da linha à 193K e atinge a linha residual à 263K. E por último, a amostra com 868cP inicia o estreitamento da linha à 183K e atinge a linha residual à 253K. Podemos observar que a região de estreitamento da largura da linha de ressonância está deslocada para mais baixa temperatura para as amostras com baixa viscosidade (197cP e 245cP), o que indica uma maior mobilidade nos processos de difusão do Li^+ comparada com as amostras com maiores viscosidades (582cP e 868cP) que apresentam a região de estreitamento deslocada para mais altas temperaturas.

Relaxação

A figura (4.22) mostra os valores da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li medido na frequência de 155,4MHz no intervalo de temperatura entre 210K e 380K para a amostra EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidades de 197cP, 245cP, 582cP e 868cP. A recuperação da componente longitudinal da magnetização ao equilíbrio, também apresentou um comportamento de uma função exponencial simples.

Podemos verificar que as amostras 197cP e 245cP apresentam resultados semelhantes com máximo na taxa de relaxação spin-rede em 263K. Com o aumento na viscosidade para 582cP e 868cP temos um forte deslocamento do máximo da taxa de relaxação para altas temperaturas, em torno de 310K e 300K respectivamente.

Este deslocamento do máximo da taxa de relaxação spin-rede com a temperatura está relacionado com a mobilidade do íon Li^+ na cadeia polimérica. Portanto as amostra com baixa viscosidade (197cP e 245cP) possuem maior mobilidade iônica que as amostras com alta viscosidade (582cP e 868cP). Desta forma podemos verificar que existe uma linha limite entre 245cP e 582cP. Acima desta temos amostras com menos mobilidade e abaixo temos amostras com maior mobilidade. Isto pode ser melhor visualizado no gráfico do tempo de correlação em função do inverso da temperatura, (figura 4.23). Os resultados destas amostras estão ilustrados na tabela (4.11).

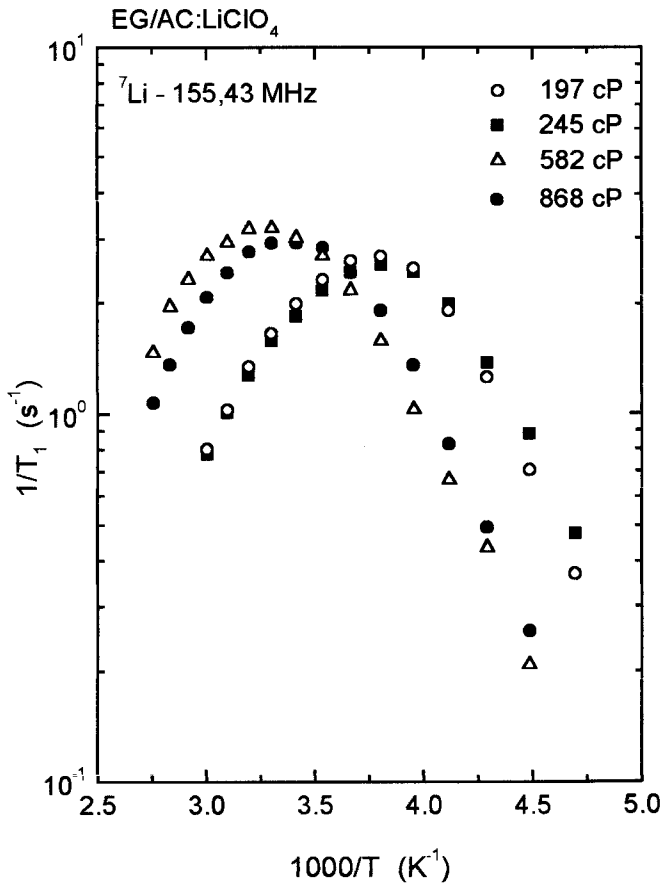


Figura 4.22 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155,4MHz para o EG/AC:$LiClO_4$ com diferentes viscosidades.

No limite de altas temperaturas ($\omega_o\tau_c << 1$), a taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) é proporcional ao tempo de correlação τ_c. Segundo Debye[7], o tempo de correlação τ_c é proporcional a viscosidade η. Desta forma a taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) no limite de altas temperaturas também será proporcional a viscosidade.

Se tomarmos os valores de $1/T_1$ à temperatura de 330K, podemos verificar que as amostras com menores viscosidades (197cP e 245cP) apresentam menores valores de $1/T_1$ e portanto menores valores para o tempo de correlação, o que indica que estas amostras possuem maior mobilidade nos processos de difusão do Li^+ na cadeia polimérica. Portanto estes resultados mostram uma correlação entre os dados da taxa de relaxação spin-rede com a viscosidade destes eletrólitos. Isto também pode ser comprovado pelos valores do tempo de correlação obtidos dos dados da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura, descrito logo abaixo.

Assumindo o sistema termicamente ativado, a taxa de relaxação spin-rede dependente da temperatura, poderá ser expresso por uma função de Arrhenius ($\tau_c = \tau_o \exp[E_a/kT]$), permitindo assim determinar os valores para a energia de ativação e o pré-fator do tempo de correlação. Os valores do tempo de correlação em função da temperatura estão ilustrado na figura (4.23), onde podemos verificar uma maior mobilidade para o sistema EG/AC:$LiClO_4$ com baixa viscosidade (197cP e 245cP), para os movimentos de difusão do ^7Li na cadeia polimérica. Os valores obtidos para a energia de ativação E_a, estão consistente com os valores encontrados nos eletrólitos poliméricos adicionados de $LiClO_4$ variando de 0.20eV a 0.40eV[8].

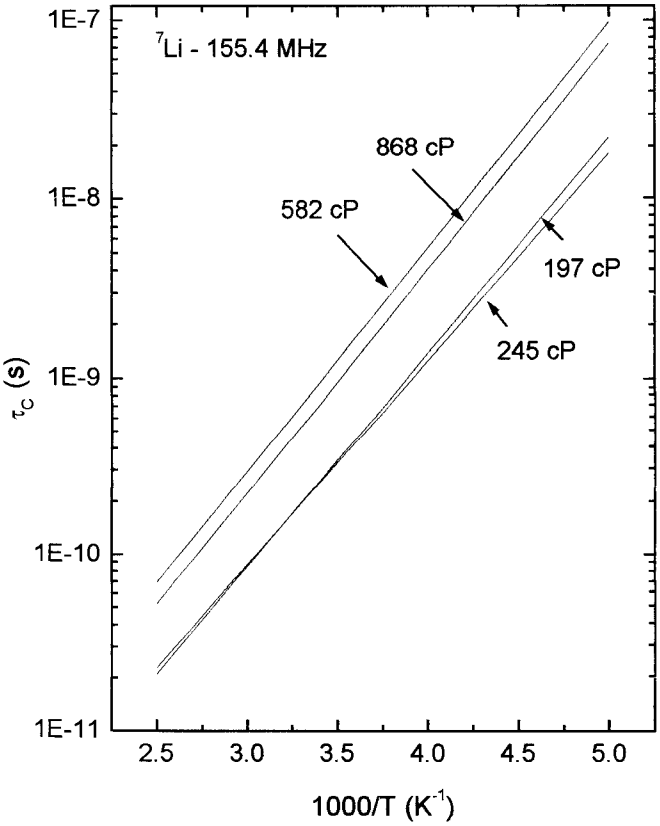


Figura 4.23 – Tempo de correlação (τ_c) em função da temperatura obtido a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^{7}Li assumindo a lei de Arrhenius para τ_c, para amostras EG/AC:$LiClO_4$ com viscosidade de 197cP, 245cP, 582cP e 868cP.

Tabela 4.11 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{7}Li das amostras EG/AC:$LiClO_4$ nas viscosidades de 197cP, 245cP, 582cP e 868cP; T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação.

	EG/AC:$LiClO_4$			
η (cP)	**197**	**245**	**582**	**868**
T_{max} (K)	263	263	310	300
$T_{1\,max}$ (ms)	370	390	310	340
E_a (eV)	0.24	0.23	0.25	0.25
τ_o (s)	2.0×10^{-14}	2.9×10^{-14}	4.9×10^{-14}	3.7×10^{-14}
τ_c (300K) (s)	1.96×10^{-10}	1.93×10^{-10}	7.00×10^{-10}	5.32×10^{-10}

4.4 - Conclusões

A forma de linha do próton ^{1}H das amostras de EG/AC, EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$ apresentaram um dupleto na região de baixa temperatura (T ~ 163K), o que está relacionado com o grupo CH_2 da cadeia polimérica. O espectro de RMN do ^{7}Li das amostras EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$ obtido à temperatura de 143K é composto de uma linha estreita devido as interação dipolares e uma larga devido as interações quadrupolares. Medidas de desacoplamento do ^{7}Li-$\{^{1}H\}$ mostraram uma predominância da interação dipolar heteronuclear (Li-H), responsável pelo alargamento da linha estreita, com uma contribuição de 84%.

Os resultados experimentais mostram características qualitativas associadas com os eletrólitos poliméricos, como a presença do estreitamento da linha de ressonância causado pela presença de movimentos iônicos e/ou moleculares (processo conhecido por *Motional Narrowing*), e a existência de um único máximo na relaxação de ambos núcleos ^{1}H e ^{7}Li. A existência de uma única exponencial e ausência dos satélites quadrupolares no espectro do ^{7}Li indica que este ocupa os sítios de alta simetria.

Os resultados da largura de linha e da taxa de relaxação vs. temperatura para o ^{1}H comprovam uma maior mobilidade nos movimentos de conformação da cadeia polimérica para EG/AC:$LiNO_3$. Já os resultados da taxa de relaxação do ^{7}Li, para as duas amostras EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$ apresentaram praticamente o mesmo comportamento para o processo de transporte do Li.

Utilizando os dados de desacoplamento do ^{7}Li-$\{^{1}H\}$ e da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{7}Li, foi possível estimar as contribuições dipolares e

quadrupolares responsáveis pela relaxação spin-rede, com uma predominância da interação quadrupolar de ~93% para as amostras EG/AC:$LiNO_3$ e EG/AC:$LiClO_4$.

Os valores obtidos para o tempo de correlação do ^1H e do ^7Li indicam que o EG/AC:$LINO_3$ e o EG/AC:$LiClO_4$ apresentam maior mobilidade tanto da cadeia polimérica como nos processos de difusão do Li^+, quando comparado aos eletrólitos geis ou plasticizantes.

Nos resultados da largura de linha e da taxa de relaxação vs. temperatura para o ^1H temos a presença de uma linha limite entre 245cP e 582cP. Acima desta temos amostras com menos mobilidade e abaixo temos amostras com maior mobilidade. Portanto as amostras com 197cP e 245cP apresentaram maior mobilidade nos movimentos de conformação da cadeia polimérica do EG/AC:$LiClO_4$. Os resultados da taxa de relaxação do ^7Li, também comprovam uma maior mobilidade na difusão do íon Li^+ na cadeia polimérica para as amostra com menor viscosidade(197 cP e 245cP).

No estudo do ^7Li do EG/AC:$LiClO_4$ em função da viscosidade, os resultados do tempo de correlação indicam que a mobilidade para os processos de difusão do Li^+ é maior para as amostras com baixa viscosidades (197cP e 245cP).

4.5 - Referências

[1] – M.P. Pechini, U.S. Patent No. 3330697, July, (1967)

[2] – L.W. Tai, P.A, Lessing; *J. Mater. Res.*, 7 (2) 502 (1992)

[3] – M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 7 (1996)

[4] – Rosário, A.V., Tese de Doutorado – *Investigação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologiaa na propriedades eletrocrômicas de filmes finos de* Nb_2O_5, São Carlos 2002 , Departamento de Química, UFSCar.

[5] – Abragam, A., *The Principles of Nuclear Magnetism,* Oxford University Press, Oxford (1989).

[6] – A.C. Bloise Jr, Tese de Doutorado – *Estudo em Nanocompósitos e Eletrólitos Poliméricos por Ressonância Magnética Nuclear*, São Carlos 2003, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[7] – J.P. Donoso, M.G. Cavalcante, T. Bonagamba, O.R. Nascimento, H. Panepucci, *Electrochimica Acta* 40, 2357 e 2361 (1995).

[8] – J.P. Donoso, T. Bonagamba, H. Panepucci, L.N. Oliveira, W. Gorecki, C. Berthier, M. Armand; *J. Chemical Physics* 98, 10026 (1993).

[9] – M.V. Giotto; Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos (1997).

[10] – S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens; *J. Chem. Physics* 94 (3), 1803 (1991).

[11] – P.E. Stallworth, S.G. Greenbaum, F. Croce, S. Slane, M. Salomon; *Electrochimica Acta* 40 (13-14), 2137 (1995).

[12] – Hennel, J. W. and Klinowski, J.; *Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance,* Longman Scientific & Technical, England (1993).

[13] – Fukushima, E. and Roeder, S. B. W,; *Experimental Pulse NMR,* Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Canada (1981).

[14] – C.E. Tambelli, Dissertação de Mestrado; *Estudo por Ressonância Magnética Nuclear do Condutor Protônico* $HPb_2Nb_3O_{10}.nH_2O$, IFSC-USP, São Carlos 1998.

[15] – Donoso P., Gorecki W., Berthier C., Defendini F., Poinsignon C., Armand M.B., *Solid state Ionics* 28-30, 969 e 1018 (1988)

[16] – A. Johansson, J. Tegenfeldt, *J. Chem. Phys.* **104**, 5317 (1996).

[17] – W. Gorecki, P. Donoso, M. Armand, *Braz. J. Physics*, **22**, 194 (1992).

[18] – S.T.C. Ng, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Garcia, M.E. Smith, J.H. Strange, *Polymer* **39** (25), 6261 (1998)

[19] - Bloemdergen, N., Purcell, E. M., and Pound, R. V.; *Physics Review,* vol. 73, p 679 (1948).

[20] - Carrington, A. and McLachlan, A. D.; *Introduction to Magnetic Resonance - with aplication to chemistry and chemical physics,* Harper & Row Publischer, New York (1967).

[21] - Gil, V. M. S. and Geraldes, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).

[22] – B.C. Gerstein and C.R. Dybowski; *Transient Techniques in NMR of solids*, Academic Press, Inc. Orlando, Florida (1985)

[23] - P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Capiglia, C. Tomasi, P. Ferloni, A. Magistris. *J. Chem. Phys.* **111**, 3761 (1999)

[24] - S.T.C. Ng, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Garcia, M.E. Smith, J.H. Strange. *Polymer* **39** (25), 6261 (1998)

[25] - M. Forsyth, M. Garcia, D.R. MacFarlane, P. Meakin, S. Ng, M.E. Smith. *Solid State Ionics* **85**, 209 (1996)

Capítulo 5 – Hidroxietilcelulose / Filmes de Poliéter

5.1 – Introdução

Neste capítulo, será apresentado o eletrólito polimérico sólido Hidroxietilcelulose/Filmes de Poliéter, com uma breve introdução da metodologia de preparação, bem como serão apresentadas as amostras utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. As seções seguintes serão dedicadas aos estudos da Condutividade e Ressonância Magnética Nuclear do ^{1}H e do ^{7}Li dos eletrólitos poliméricos.

5.2 - Metodologia

Os filmes de hidroxietilcelulose (HEC) utilizados neste estudo foram QP300H, QP4400 e QP30MH (Union Carbide Produtos Químicos LTDA) entrecruzados com diisocianato de polióxido de etileno (DPEO) e com diisocianato de polióxido de propileno (DPOP) dopados com o sal $LiClO_4$.

A obtenção dos filmes de polissacarídeos enxertados com poliéteres se divide em dois processos. Primeiramente foi realizada a síntese do isocianato a partir de

aminas primárias. Em seguida foi realizado o processo de enxertia, através da reação de grafitização entre o polissacarídeo (HEC) e o diisocianato de poliéter. A síntese dos filmes dopados com o perclorato de lítio ($LiClO_4$) foi realizada pela introdução do sal juntamente com o diisocianato durante a reação de enxertia. A figura (5.1) mostra um esquema da estrutura de rede de hidroxietilcelulose entrecruzada com diisocianato de poli(óxido de etileno. Detalhes do processo de preparação pode ser encontrado na tese de doutorado da Dra. Anelise M. Regiani apresentada no Instituto de Química de São Carlos[3].

Este trabalho foi realizado em colaboração com a Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka e com a Dra. Anelise M. Regiani[1-3] do Instituto de Química de São Carlos – USP.

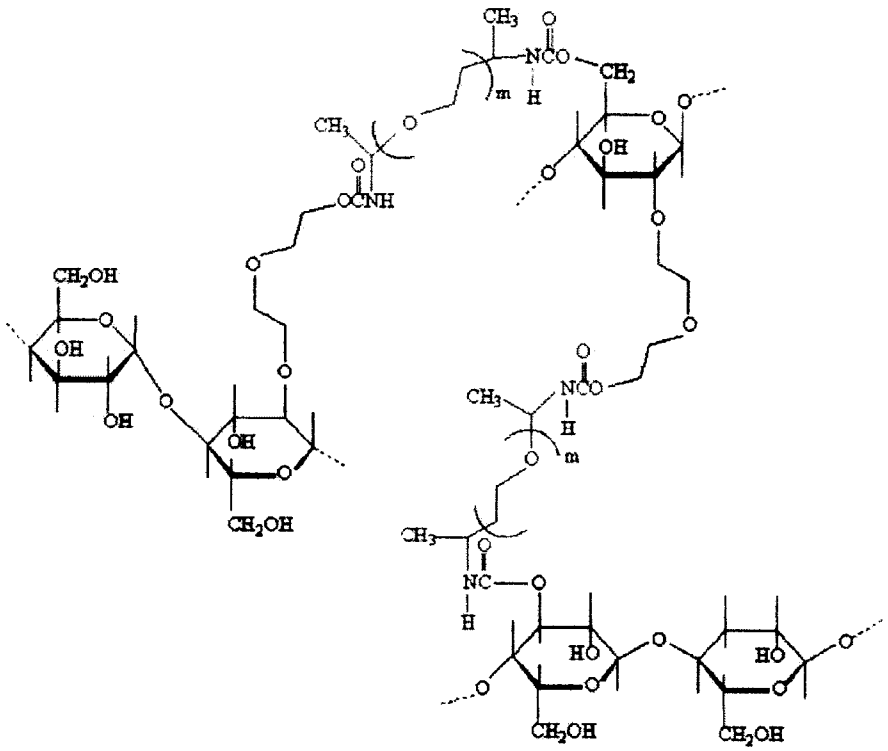


Figura 5.1 - Esquema simplificado da estrutura de rede de hidroxietilcelulose entrecruzada com diisocianato de poli(óxido de etileno).

Depois de prontos os filmes passaram por um processo de secagem para eliminar a umidade absorvida pela cadeia polimérica. A secagem foi realizada sob vácuo durante cinco horas na temperatura de 60°C. Em seguida os filmes foram colocados em pequenos tubos de vidro e selado de forma ficarem isolado do meio ambiente. Os filmes utilizados neste estudos foram:

Tabela 5.1 – Amostras

Amostras	HEC	Diisocianato	Sal
1	QP300H	DPOP	-
2	QP300H	DPOP	$LiClO_4$
3	QP300H	DPOE	-
4	QP300H	DPOE	$LiClO_4$
5	QP4400H	DPOE	$LiClO_4$
6	QP30MH	DPOE	$LiClO_4$

Os valores de substituição molar (MS), grau de substituição (DS) e grau de polimerização (DP) para as amostras (4), (5) e (6) estão mostrados na tabela (5.2). O diisocianto de polióxido de etileno (DPEO) foi sintetizado do correspondente Jeffamine (FLUCKA) e as reações de condensação foram realizadas numa caixa com umidade relativa menor que 0.1%. O eletrólito elastomérico sólido de HEC/DPEO foi obtido pela introdução do $LiClO_4$ durante a reação de grafitização utilizando a relação [O]/[Li] = 12, considerando todos os oxigênios na rede – poliéter e HEC. Considerando somente os oxigênios da cadeia polimérica, esta relação torna-se 8.4 para a amostra (4), 7.8 para a mostra (5) e 8.2 para a amostra (6).

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DSC e XRD[2,3]. A condutividade iônica foi determinada pelo método da impedâncias complexas utilizando um equipamento Solatron 1260 na faixa de 1Hz até 10MHz sobre vácuo.

Tabela 5.2 – Parâmetros químicos e viscosidade das amostras de HEC

	QP 300H	**QP4400**	**QP30MH**
MS	0.58	1.35	0.91
DS	0.34	0.88	0.54
DP	850	1840	2480

Neste estudo foram utilizados um espectrômetro de RMN pulsada de frequência variável (20 – 60 MHz) para as medidas do próton ^{1}H e um espectrômetro de RMN Varian 400MHz para as medidas do ^{7}Li.

Foram realizadas medidas da forma de linha e do tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^{1}H e do ^{7}Li.

5.3 - Resultados e Discussões

5.3.1 – Condutividade A.C.

A figura (5.2) mostra os valores de condutividade dependente da temperatura para as amostras QP300H (4), QP4400 (5) e QP30MH (6). As medidas de condutividade foram realizadas pela Dra. Anelise M. Regiani. Acima de 290K a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, obtendo valores entre 6 – 9 x 10^{-4} S/cm a 370K. Estes valores são da mesma ordem dos encontrados para o PEO:$LiClO_4$ na mesma temperatura ($\sigma \approx 8 \times 10^{-4}$ S/cm) [4].

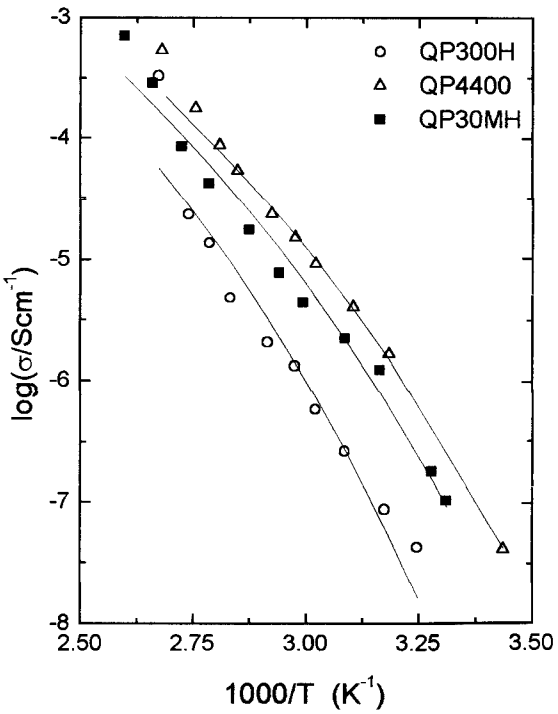


Figura 5.2 – Condutividade A.C. dos eletrólitos poliméricos HEC/DPEO:$LiClO_4$ preparado com derivados de celulose HEC QP300H (4), QP4400 (5) e QP30MH (6).

A diferença na condutividade, medida para as três amostras, pode ser interpretada devido a alta quantidade de átomos de oxigênio na cadeia de celulose, o qual contribui para a solvatação do Li^+. O oxigênio foi adicionado na cadeia de celulose durante a reação de derivação, por outro lado a inserção de unidades de oxido de etileno resultou na hidroxietilcelulose com diferentes valores de MS. Os altos valores de condutividade são observados para alto valores de MS e consequentemente menores [O]/[Li] = 7.8, quando esta taxa é calculada somente para a cadeia de PEO. O comportamento da condutividade das três amostras foram analisadas pela expressão Vogel-Tamman-Fulcker (VTF)[5]:

$$\sigma = AT^2 \exp\left[\frac{-\Delta E_a}{R(T-T_o)}\right] \qquad (5.1)$$

onde A é o fator pré-exponencial relatado para o número de portadores de carga, ΔE_a é a pseudo energia de ativação de transporte iônico, R é a constante de gás perfeito e T_o é definido como a temperatura na qual a entropia configuracional torna-se zero, isto é, quando o desaparecimento do volume livre é completo. Foram obtidos valores de ΔE_a de 0.19 eV, 0.17eV e 0.19eV para as amostras (4), (5) e (6) respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores obtidos para PEO based-SPE complexado com $LiClO_4$ ou TFSILi[4-8].

5.3.2 – Ressonância Magnética Nuclear

Forma de Linha

As figuras (5.3 *a* e *b*) ilustram os espectros de RMN do próton ^1H medidos na frequência de 36MHz, para a amostra QP300H/DPOE e QP300H/DPOE:$LiClO_4$ respectivamente. Na região de baixa temperatura, ou seja, para T = 143K, podemos observar para ambas amostras a presença de uma linha larga no espectro de RMN do ^1H, composta por dois satélites laterais e uma linha central. Realizamos anteriormente um teste preliminar para verificar se este dupleto estava relacionado com a presença de moléculas de água causado pela umidade. Analisando os espectros medidos antes e depois da secagem da amostra, verificamos que este não se alterou, portanto isto parece indicar que o dupleto deva estar relacionado com outros prótons presentes na cadeia polimérica, como é o caso do grupo CH_2, que apresenta em seu espectro um dupleto muito semelhante ao da molécula de água, separado em aproximadamente 57kHz e também com grupos CH_3 que apresentam em sua forma espectral um tripleto, sendo uma linha central e outras duas satélites[9]. Já a linha central pode também estar relacionado com prótons isolados H^+ ou na forma de OH^- ou ainda na forma de NH. Devido a presença de diferentes grupos que contenham o átomo de hidrogênio, fica difícil fazer uma análise detalhada da forma espectral do ^1H.

Em temperaturas mais altas, próximo ao ambiente, o espectro de ambas amostras apresentam uma linha muito estreita e simples ajustadas por uma função lorentziana.

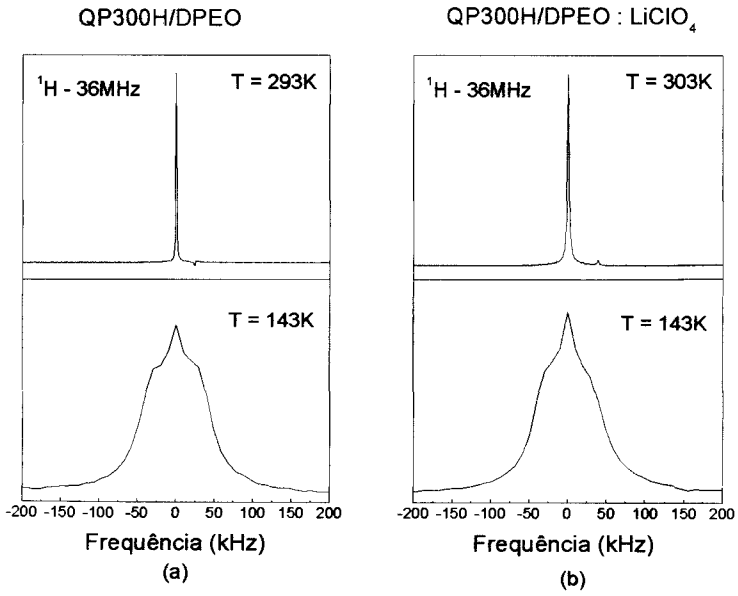


Figura 5.3– Espectro de RMN do próton ^{1}H medido à 36Mhz para as amostras QP300H/DPOE e QP300H/DPOE:$LiClO_4$ em temperaturas de 140K e 300K.

A figura (5.4-*a*) mostra o espectro de RMN do ^{7}Li da amostra QP30MH/DPOE:$LiClO_4$ à 183K obtido a temperatura abaixo da transição vítrea, T_g = 241K. O espectro é caracterizado pela baixa intensidade da linha larga ($\Delta H \sim$ 40kHz) e uma linha central estreita ($\Delta H \sim$ 7kHz), onde ΔH é a largura de linha do espectro a meia altura. A linha central associada com transições 1/2 $\leftrightarrow$ -1/2 não é alargada pelo acoplamento quadrupolar[9], e sim pela interação entre os núcleos de Li e os prótons da cadeia polimérica e dos derivados da celulose. A figura (5.4-*b*) mostra o espectro de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H} à 180K da amostra QP30MH/DPOE:$LiClO_4$. Neste espectro temos a redução da largura de linha do ^{7}Li de 6.28kHz para 1.23kHz, o que indica uma forte interação ^{7}Li - ^{1}H. A largura de

linha residual de 1.23kHz devido a interação ^{7}Li-^{7}Li, representa a uma contribuição de 20% para a interação homonuclear. Portanto temos uma contribuição de 80% para a interação heteronuclear ^{7}Li - ^{1}H. Estes resultados estão ilustrados na tabela (5.3)

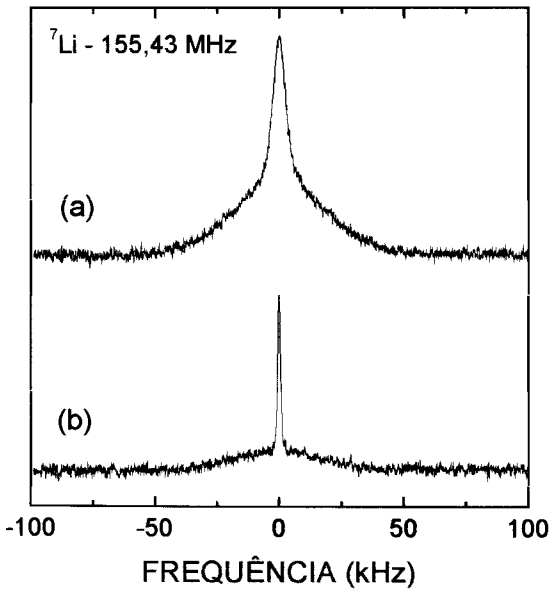


Figura 5.4 - Espectros de RMN do ^{7}Li, medidos à frequência de 155,4MHz para a amostra QP30MH/DPOE:$LiClO_4$, na temperatura de 183K. (a) Espectro do ^{7}Li e (b) Espectro de desacoplamento do ^{7}Li-$\{^{1}H\}$.

Tabela 5.3 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição heteronuclear dos espectros de ^{7}Li e de desacoplamento do ^{7}Li-$\{^{1}H\}$ das amostras HEC/DPOE:$LiClO_4$.

HEC		$\Delta H_{S/DEC}$ (kHz)	Área (%)	$\Delta H_{C/DEC}$ (kHz)	ΔH_{Li-Li} (%)	ΔH_{Li-H} (%)
QP300H	1	6.89	22	1.23	18	82
	2	42.46	78	23.76	-	-
QP4000	1	6.58	20	1.30	20	80
	2	43.37	80	22.30	-	-
QP30MH	1	6.28	20	1.23	20	80
	2	42.29	80	21.60	-	-

Utilizando o mesmo procedimento da seção anterior, podemos estimar as contribuições para o segundo momento total $M_2(Li)$ e homonuclear $M_2(Li\text{-}Li)$ a partir dos valores da largura de linha espectral do ^7Li e do desacoplamento $^7Li\text{-}\{^1H\}$. Desta forma para a amostra QP30MH/DPOE:$LiClO_4$ os valores para $M_2(Li)$ e $M_2(Li\text{-}Li)$ da linha central do espectro correspondem a $2{,}59G^2$ e $0.1G^2$ respectivamente. Sabendo que a abundância natural do ^1H é 100% e do ^7Li é 92,58%, podemos estimar a contribuição para o segundo momento heteronuclear $M_2(Li\text{-}H)$ igual a $2{,}50G^2$. Isto indica uma forte interação entre os núcleos de Li com os núcleos de H da cadeia polimérica da HEC e do DPEO. Utilizando equação (2.45) para o segundo momento de Van Vleck podemos obter uma média da distancia interatômica Li-Li sendo da ordem de 3.7Å, o qual é da mesma ordem da distância média entre dois consecutivos oxigênios éter na cadeia de PEO (~ 3 Å). Os resultados das amostras de HEC/DPOE:$LiClO_4$ estão ilustrados na tabela (5.4).

Tabela 5.4 – Valores para Segundo momento de Van Vleck obtidos dos espectros de ^7Li e de desacoplamento do $^7Li\text{-}\{^1H\}$ das amostras HEC/DPOE:$LiClO_4$.

HEC	ΔH(Li) (G)	$M_2(Li)$ (G^2)	ΔH(Li-Li) (G)	$M_2(Li\text{-}Li)$ (G^2)	Li-Li (Å)	$M_2(Li\text{-}H)$ (G^2)	Li-H (Å)
QP300H	4.16	3.11	0.74	0.10	3.73	3.02	2.53
QP4000	3.97	2.84	0.78	0.11	3.66	2.74	2.57
QP30MH	3.79	2.59	0.74	0.10	3.73	2.50	2.61

Largura de Linha

A figura (5.5) mostra o resultado da dependência térmica da largura de linha do ^1H medidos à frequência de 36MHz para as amostras QP300H/DPOE e QP300H/DPOE:$LiClO_4$. Na região de baixa temperatura ($140K < T < 220K$) podemos observar para ambas amostras um leve estreitamento da largura da linha de ressonância com a temperatura, de acordo com Johansson A. e col., isto parece estar relacionado com pequenos movimentos de vibrações do tipo torsões da cadeia polimérica[10]. Na região acima de ~220K, podemos observar um estreitamento mais abrupto da linha de ressonância logo após a temperatura de transição vítrea (Tg). Este estreitamento parece estar relacionado com os movimentos de conformação da cadeia polimérica que provocam uma modulação da interação dipolar responsável pelo alargamento da linha de ressonância. Em mais alta temperatura (~300K), a largura de linha atinge seu valor residual. Comparando os resultados das amostras sem e com sal de lítio ($LiClO_4$), podemos verificar que a região de estreitamento ocorre em mais alta temperatura para o QP300H/DPOE:$LiClO_4$, isto significa uma diminuição da mobilidade da cadeia polimérica, o que é de se esperar, pois ao adicionar o $LiClO_4$ estamos restringindo os movimentos da cadeia polimérica. Em baixas temperaturas onde os movimentos estão praticamente congelados (rede rígida) a forma de linha de um sólido possui a forma de uma linha gaussiana enquanto que em temperaturas elevadas onde a mobilidade é grande (como nos líquidos) a linha de ressonância apresenta uma forma lorentziana. Desta forma as linhas espectrais do próton ^1H foram ajustadas com uma função gaussiana na região de baixa temperatura

(T = 140K) até próximo ao valor de Tg. Acima de Tg o ajuste foi realizado somente com uma linha lorentziana[2,11-15].

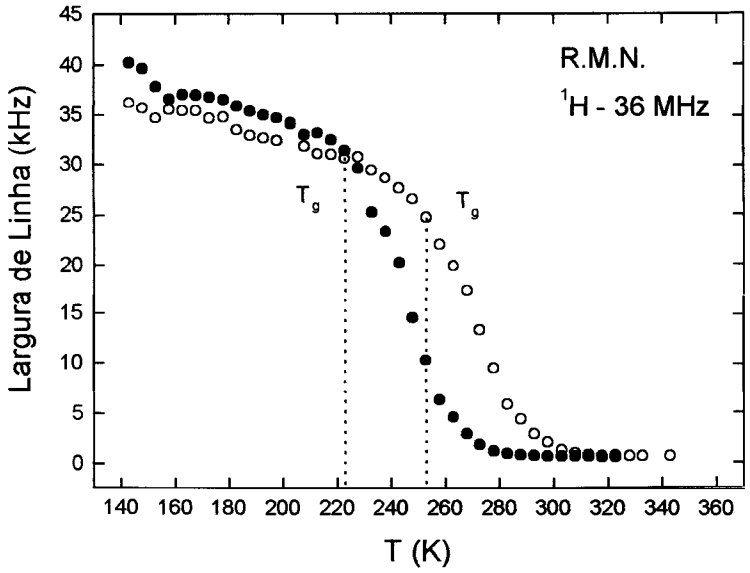


Figura 5.5 – Largura de linha do ^{1}H-RMN em função da temperatura para o filme HEC/DPEO (•) e para o polieletrólito HEC/DPEO:$LiClO_4$ (o).

Aplicando a equação (4.2) nos dados da largura de linha em função da temperatura, obtemos os valores para a energia de ativação do próton, de 0,25 eV para o QP300H/DPOE e 0,23 eV para o QP300H/DPOE:$LiClO_4$. Estes valores estão de acordo com resultados obtidos em outros eletrólitos poliméricos[11-15] como é o caso do PEO:$LiClO_4$ com E_a = 0,20eV e o PEG:$LiCF_3SO_3$ com E_a = 0,23 eV.

Relaxação Nuclear

A figura (5.6), mostra os valores da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do próton ^1H medido à 36 MHz em função da temperatura, (a) para as amostras QP300H/DPOE e QP300H/DPOP, e (b) para as amostras QP300H/DPOE e QP300H/DPOE:$LiClO_4$.

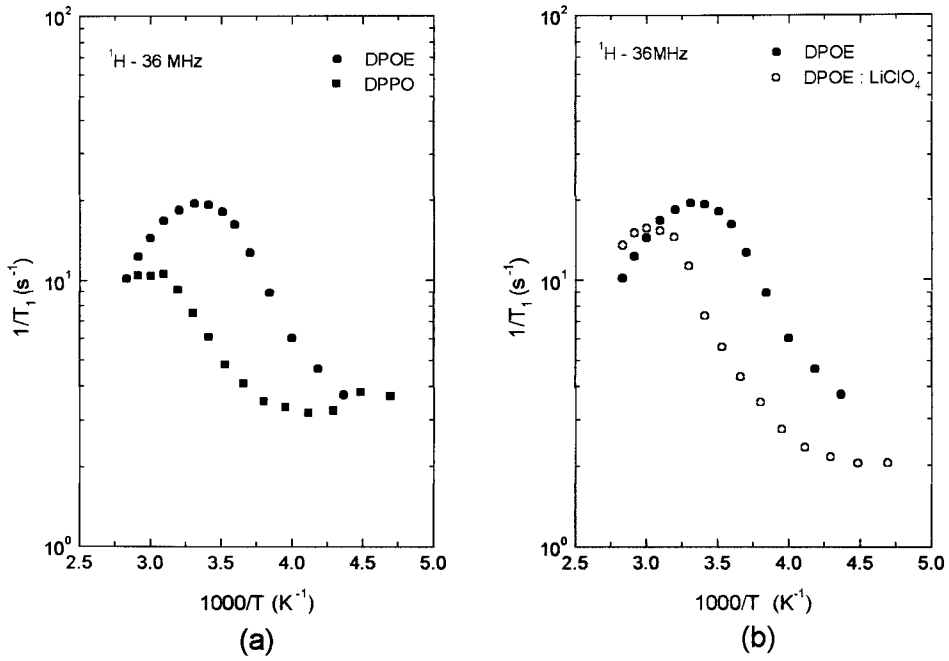


Figura 5.6 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medidos na frequência de 36MHz. (a) HEC com DPOE e com DPOP; (b) HEC com DPOE e com DPOE:$LiClO_4$.

Nas três amostras podemos observar a presença de um máximo na taxa de relaxação spin-rede, associado a existência de movimentos iônicos e/ou moleculares. Este máximo da relaxação possui uma forma aproximadamente simétrica com a temperatura, podendo então ser analisado utilizando o modelo BPP[9]. Na figura (5.6a), na região de baixa temperatura (T ~ 220K), T_1 vale aproximadamente 500ms

para ambas amostras. Seu valor diminui com a temperatura e atinge um mínimo à 300K para o QP300H/DPOE da ordem de 50ms e à 330K para o QP300H/DPOP da ordem de 90ms. A partir deste gráfico podemos verificar que o máximo da taxa de relaxação ocorre em mais baixa temperatura para o sistema com diisocianato de POE, o que significa que este sistema possui mais mobilidade que o sistema diisocianato com POP. Já na figura (5.6b), podemos comparar a amostra QP300H/DPOE com e sem o $LiClO_4$. A amostra com $LiClO_4$, apresenta um máximo na taxa de relaxação em torno de 330K semelhante ao POP, diferindo no valor de T_1, sendo da ordem de 60ms. Aqui podemos verificar que o máximo da taxa de relaxação se desloca para mais alta temperatura quando inserimos o sal $LiClO_4$ na cadeia polimérica, o que significa uma diminuição na mobilidade da cadeia, comprovando assim o resultado obtido anteriormente para a largura de linha em função da temperatura [2, 10, 14].

Na tabela (5.5), estão ilustrados os parâmetros energia de ativação (E_a) obtidos através da inclinação da curva de relaxação na região de baixa temperatura utilizando a relação de Arrhenius. Do máximo da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) temos $\omega_o\tau_c \sim 0.6$, que aplicado a equação (2.52), permite estimar o valor para o pré-fator do tempo de correlação (τ_o).

Tabela 5.5– Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos utilizando a lei Arrhenius para a taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do ^1H para as amostras HEC (DPOP, DPOE e DPOE:$LiClO_4$).

	DPOE	**DPOE:$LiClO_4$**	**DPOP**
$T(1/T_{1max})$ (K)	300	330	340
E_a (eV)	0.23	0.23	0.21
τ_o (s)	3.7×10^{-13}	8.4×10^{-13}	2.1×10^{-12}
τ_c (300K) (s)	2.7×10^{-9}	6.2×10^{-9}	7.1×10^{-9}

A figura (5.7) ilustra os ajustes da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) utilizando o modelo BPP em toda faixa de temperatura. Os parâmetros obtidos destes ajustes estão ilustrados na tabela (5.6).

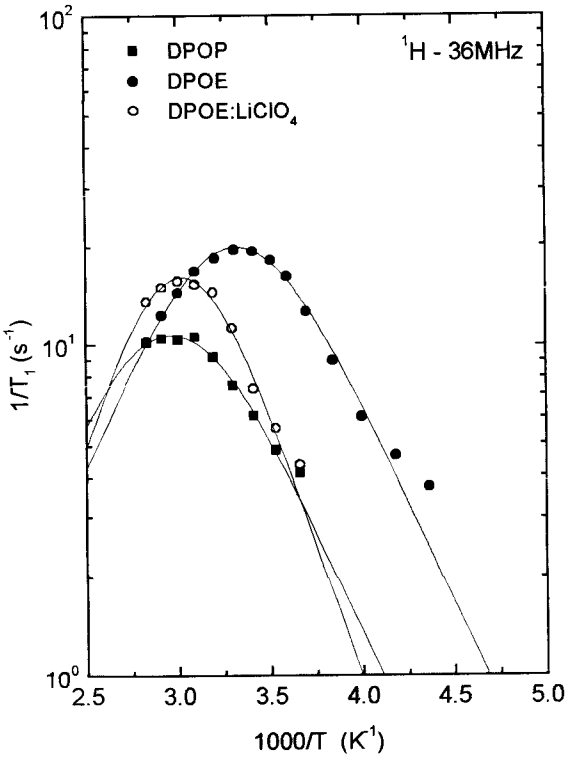


Figura 5.7 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^1H medidos na frequência de 36MHz para o filme QP300H/DPEO (•) e para o polieletrólito QP300H/DPEO:$LiClO_4$ (o), com seus respectivos ajustes teóricos.

Tabela 5.6 – Energia de ativação, pré-fator do tempo de correlação obtidos a partir da taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ do ^1H utilizando o modelo BPP para as amostras HEC (DPOP, DPOE e DPOE:$LiClO_4$).

	DPOE	**DPOE:$LiClO_4$**	**DPOP**
$T(1/T_{1max})$ (K)	300	330	340
E_a (eV)	0.24	0.30	0.24
τ_o (s)	2.5×10^{-14}	7.5×10^{-14}	6.7×10^{-13}
τ_c (300K) (s)	2.7×10^{-10}	2.9×10^{-9}	7.2×10^{-9}
C_d (s^{-2})	3.2×10^{9}	2.5×10^{9}	1.7×10^{9}

Comparando os valores para a energia de ativação e para o tempo de correlação obtidos de ambos métodos (tabelas 5.5 e 5.6), podemos verificar uma pequena diferença nos resultados, o que era de se esperar, pois estamos tratando de um eletrólito polimérico sólido, sendo que o modelo BPP é normalmente aplicado a sistemas líquidos. Portanto utilizaremos como fins de comparação com outros eletrólitos os valores que estão ilustrados na tabela (5.5). Os valores obtidos da taxa de relaxação spin-rede do ^1H para as amostras de HEC entre 0.21eV a 0,24 eV são da mesma ordem dos valores encontrados em outros eletrólitos sólidos poliméricos como é o caso do PEO:$LiClO_4$ com E_a = 0,20 eV, PEG:LiC_3FO_3 com Ea = 0,23eV e PPO:$LiBF_4$ com E_a = 0,27eV.

A figura (5.8) mostra os valores da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H das amostras 2, 6 e 8 no intervalo de temperatura entre 220K e 380K. A recuperação da componente longitudinal da magnetização ao equilíbrio nestes sistemas foi determinada como sendo uma função exponencial descrita por um único valor de T_1 em todo intervalo de temperatura. Os dados de relaxação das três amostras apresentaram um máximo na taxa de relaxação spin-rede em aproximadamente 300K, o que indica a presença de algum tipo de movimento iônico e/ou molecular do ^1H na cadeia polimérica, da ordem da frequência de Larmor (ω_o). O mecanismo responsável para a relaxação do próton neste sistema são as flutuações aleatórias das interações dipolo-dipolo causada pelos movimentos da cadeia do DPOE e da Hidroxietilcelulose.

IFSC-USP SERVIÇO

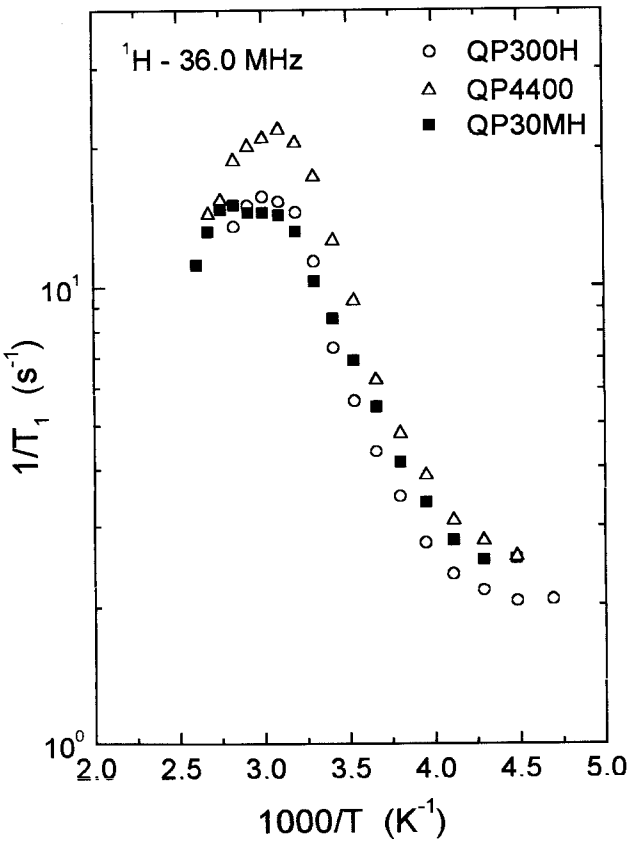


Figura 5.8 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^{1}H medidos na frequência de 36MHz para as amostras (QP300H, QP4400 e QP30MH) / DPOE:$LiClO_4$.

Supondo o processo termicamente ativado, a taxa de relaxação dependente da temperatura poderá ser descrita uma função do tipo Arrhenius. Assim sendo a energia de ativação será 0.23eV para o QP300H/DPOE:$LiClO_4$, 0.22eV para o QP4400/DPOE:$LiClO_4$ e 0.17eV para o QP30MH/DPOE:$LiClO_4$. Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos das medidas de condutividade (figura 5.1) e aqueles obtidos do PEO_8LiClO_4 $E_a \approx 0.21$eV calculado dos dados da taxa de relaxação spin-rede. Por outro lado, a posição do máximo da taxa de relaxação indica a temperatura a qual o tempo de correlação á comparável ao inverso da frequência de Larmor ($\tau_c = 1/\omega_o = 4.4 \times 10^{-9}$ s), com isto podemos estimar os valores do pré-fator

do tempo de correlação τ_o. A tabela (5.8) resume os valores obtidos da taxa de relaxação do ^1H para as três amostras estudadas.

A figura (5.9), mostra os valores da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li medido à frequência de 155,43MHz em função da temperatura para o QP300H/DPOE:$LiClO_4$. Em cada temperatura, o retorno da componente longitudinal da magnetização ao equilíbrio é adequadamente descrita por uma função exponencial simples, o que fornece um único valor para T_1. Neste gráfico podemos observar a presença de um máximo da taxa de relaxação spin-rede à 360K. Como estamos tratando de um núcleo com I = 3/2, a taxa de relaxação pode ser governadas pelos dois mecanismos: relaxação quadrupolar e relaxação dipolar[2,11, 13, 15].

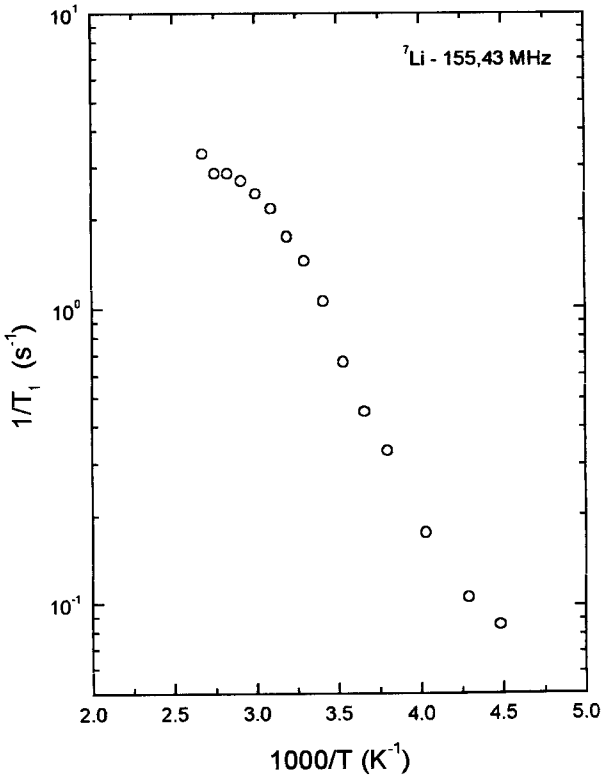


Figura 5.9 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medido na frequência de 155,43MHz para o polieletrólito HEC/DPEO:$LiClO_4$.

A figura (5.10) mostra a taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li dos eletrólitos sólidos HEC/DPEO:$LiClO_4$. Acima de 270K, ($1/T_1$) aumenta com o aumento da temperatura atingindo um máximo em 3 s^{-1} à 360K para as três amostras. Como podemos ver, as curvas de relaxação são independentes das amostras, indicando que a energia de ativação para o movimento iônico do lítio não é afetada pelos diferentes derivados da celulose utilizados no eletrólito sólido polimérico. Assumindo o sistema termicamente ativado podemos estimar os valores para a energia de ativação em torno de (0.24 ± 0.02)eV para o eletrólito HEC/DPEO:$LiClO_4$ (tabela 5.8). Estes valores estão consistentes com os encontrados para os eletrólitos poliméricos sólidos com $LiClO_4$ (~ 0.2eV – 0.3eV).

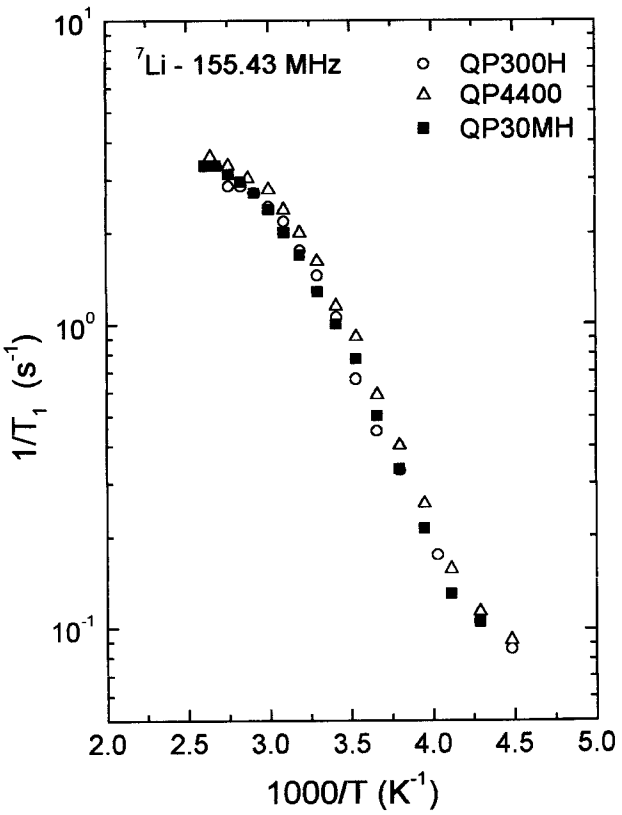


Figura 5.10 - $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^7Li medidos na frequência de 155.4MHz para as amostras (4) QP300H, (5) QP4400 e (6) QP30MH / DPOE:$LiClO_4$.

Aplicando o mesmo procedimento utilizado na seção anterior, podemos estimar as contribuições dipolares e quadrupolares para o mecanismo de relaxação spin-rede $1/T_1$, a partir dos valores do segundo momento da linha central (M_2 (Li) = $0.15G^2$) e dos resultados de desacoplamento do ^{7}Li-{^{1}H}. Utilizando as equações (2.50) e (2.51) obtemos o valor de 0,28 s^{-1} para a parte dipolar $(1/T_1)_D$ no máximo da taxa de relaxação da amostra QP300H:$LiClO_4$. O valor medido experimentalmente foi de 2,87 s^{-1}. De acordo com a equação (5.2), a magnitude da relaxação devido a interação quadrupolar $(1/T_1)_Q$ será 2,59 s^{-1}. Desta forma podemos verificar que o mecanismo responsável pela relaxação spin rede do ^{7}Li é predominantemente quadrupolar (contribuição de 90%). Os cálculos destas contribuições podem ser visualizados na figura (5.11) e os parâmetros obtidos para as amostras QP300H, QP4400 e QP30MH estão ilustrados na tabela (5.7).

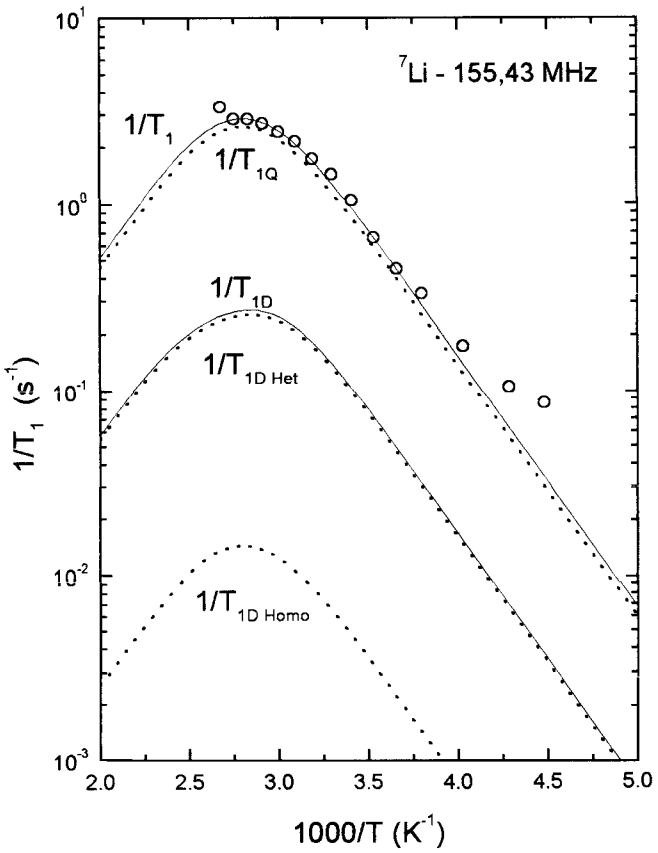


Figura 5.11 – $1/T_1$ em função do inverso da temperatura do ^{7}Li medidos na frequência de 155.43MHz para o QP300H/DPEO:$LiClO_4$, com seus respectivos cálculos das contribuições dipolares e quadrupolares.

O valor de $(1/T_1)_Q$ no máximo da taxa de relaxação depende somente da força da interação quadrupolar, descrita pelo pré-fator da equação (2.53). O cálculo realizado para a estimativa da contribuição quadrupolar das amostras de HEC/DPOE:$LiClO_4$ permitiu determinar os valores para C_q (tabela 5.7), que aplicados a equação (2.54), podemos determinar o valor para ν_Q de aproximadamente 21kHz, o qual é da mesma ordem dos encontrados para SPEs[14,15]. Este valor também é consistente com a meia largura da linha larga do espectro observado na figura (5.4) da ordem de 20kHz. O valor encontrado para ν_Q de 21kHz é pequeno

comparado com outros sistemas, como por exemplo o Li_3N no qual ν_Q é igual a 282kHz para Li1 e 582 kHz para Li2[16,17].

Tabela 5.7 – Resultados obtidos para estimativa da contribuição quadrupolar nos dados de relaxação do ^7Li das amostras EG/AC.

	QP300H	**QP4400**	**QP30MH**
$\Delta H_{rr\ Total}$ (kHz) / (G)	6.89 / 4.16	6.58 / 3.97	6.28 / 3.79
ΔM_{2Total} (G^2)	3.11	2.84	2.59
$\Delta H_{rr\ (Li-Li)}$ (kHz) / (G)	1.23 / 0.74	1.30 / 0.78	1.23 / 0.74
$\Delta M_{2\ (Li-Li)}$ (G^2)	0.10	0.11	0.10
$\Delta M_{2\ (Li-H)}$ (G^2)	3.02	2.74	2.50
$C_{D\ (Li-Li)}$ (s^{-2})	1.08×10^7	1.19×10^7	1.08×10^7
$C_{D\ (Li-H)}$ (s^{-2})	3.26×10^8	2.96×10^8	2.70×10^8
$C_{Q\ (Li-H)}$ (s^{-2})	1.78×10^9	1.95×10^9	2.10×10^9
ω_Q (kHz)	21.2	22.2	23.0
$1/T_{1\ Total}$ (s^{-1})	2.87	3.08	3.28
$1/T_{1D}$ (s^{-1})	0.28	0.24	0.22
$1/T_{1Q}$ (s^{-1})	2.59	2.84	3.06
$1/T_{1Q}$ (%)	90	92	93

Os resultados do tempo de correlação obtidos da taxa de relaxação spin-rede do ^1H e do ^7Li das amostras de HEC/DPOE:$LiClO_4$ estão ilustrados na figura (5.12), os quais foram comparados com outros eletrólitos poliméricos, tal como o, PPO:$LiBF_4$[12], PEO:$LiClO_4$[11], PPO:$LiClO_4$[12], $PEG_{10}LiCF_3SO_3$[9] e $PPG_8LiCF_3SO_3$[14]. Podemos verificar que os tempos de correlação do ^1H e ^7Li dependente da temperatura para as amostras de HEC/DPEO:$LiClO_4$ estão próximos dos valores obtidos para o PEO_8LiClO_4 indicando que a relativa mobilidade do lítio na cadeia polimérica são comparáveis aqueles encontrados nos eletrólitos sólidos poliméricos.

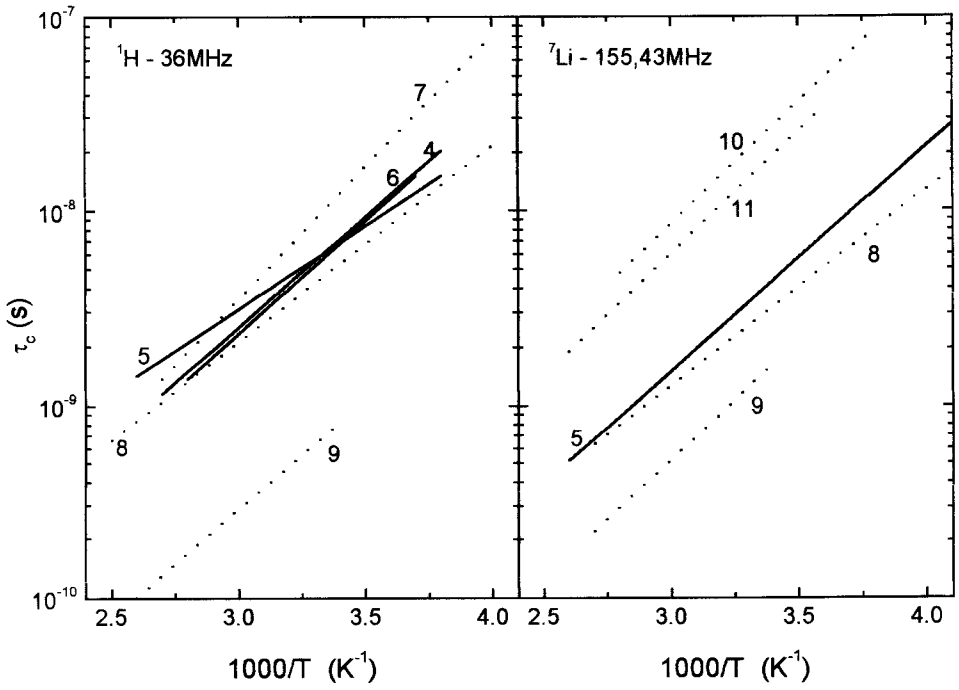


Figura 5.12 – Tempo de correlação (τ_c) do ^{1}H e ^{7}Li em função da temperatura obtido a partir da taxa de relaxação spin-rede do ^{1}H e do ^{7}Li assumindo a lei de Arrhenius para τ_c. As linhas solidas correspondem as amostras (4) QP4400, (5) QP30MH e (6) QP300H, as quais são coincidentes para o caso dos dados de ^{7}Li. As linhas pontilhadas correspondem ao (7) PPO_6LiBF_4, (8) PEO_8LiClO_4, (9) $PEG_{10}LiCF_3SO_3$, (10) $PPG_8LiCF_3SO_3$ e (11) PPO_8LiClO_4.

Tabela 5.8 - Parâmetros obtidos dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H e ^7Li das amostras HEC/DPEO:$LiClO_4$ preparada com três derivados de celulose HEC QP300H (2), HEC 4400 (6) e HEC 30MH (8). T_{max} é a temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede e E_a é a energia de ativação para o movimento que causa a relaxação.

	QP300H	**QP4400**	**QP30MH**
^1H – 36MHz			
T_{max} (K)	330	328	343
$(1/T_1)_{max}$ (s^{-1})	14.93	21.74	14.93
E_a (eV)	0.23	0.22	0.17
τ_o (s)	8.4×10^{-13}	1.1×10^{-12}	8.7×10^{-12}
τ_c (300K) (s)	6.2×10^{-9}	5.7×10^{-9}	6.3×10^{-9}
^7Li – 155.4MHz:			
T_{max} (K)	364	380	378
$(1/T_1)_{max}$ (s^{-1})	2.86	3.33	3.33
E_a (eV)	0.24	0.24	0.23
τ_o (s)	3.0×10^{-13}	4.2×10^{-13}	5.4×10^{-13}
τ_c (300K) (s)	3.2×10^{-9}	4.5×10^{-9}	4.0×10^{-9}

5.4 - Conclusões

Os resultados experimentais do estudo de RMN obtidos das amostras de HEC / filmes de poliéter, mostram características qualitativas associadas com os eletrólitos sólidos poliméricos, como a presença do estreitamento da linha de ressonância causado pela presença de movimentos iônicos e/ou moleculares (processo conhecido por *Motional Narrowing*), e a existência de um único máximo na relaxação de ambos núcleos ^{1}H e ^{7}Li. Outro ponto interessante, mostra que o estreitamento da linha de ressonância se inicia ao valor de Tg, que corresponde aos movimentos macromoleculares associados ao baixo valor de Tg. A linha de ressonância observada mostrou somente uma única banda de absorção nos espectros do próton ^{1}H e do ^{7}Li em toda faixa de temperatura, indicando que o filme dissociado tanto com POE e POP tem uma predominância de fase amorfa, confirmada pelas caracterizações por Raio-X. Complementando este trabalho foram realizadas medidas de condutividade iônica dos filmes com DPOE:$LiClO_4$ pela Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka, obtendo valores da ordem de 8.8×10^{-4} S/cm à 333K.

Os resultados obtidos da taxa de relaxação tanto do ^{1}H e ^{7}Li sugerem que a mobilidade iônica é pouco afetada pelos diferentes derivados de celulose (HEC) utilizado na preparação do eletrólito polimérico.

Os valores obtidos para o tempo de correlação do próton e do lítio em função da temperatura do HEC/DPEO:$LiClO_4$ estão próximos dos valores do PEO_8LiClO_4 indicando que a mobilidade da cadeia poliméirica e os movimentos de difusão do lítio estão na mesma faixa dos encontrados nos últimos eletrólitos poliméricos.

Podemos observar que os baixos valores obtidos para o tempo de correlação e o deslocamento do máximo da taxa de relaxação spin-rede para mais baixa temperatura, o qual indicam uma alta mobilidade da cadeia polimérica, estão de acordo com a alta condutividade destas amostras.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

5.5 – Referências

[1] - Regiani, A.M.; Pawlicka, A.; Curvelo, A.A.S.; Gandini, A.; LeNest, J.F. *Polímeros: Ciência e Tecnologia,* to be published.

[2] – Regiani, A.M.; Tambelli, C.E.; Pawlicka, A.; Aprigio, A.; Curvelo, S.; Gandini, A.; LeNest, J.F.; Donoso, J.P.; *Polymer International* 49 (9) 960-964 (2000).

[3] - Regiani, Anelise Maria. *Eletrólitos sólidos soliméricos à base de polissacarídeos: Síntese e Caracterização.* São Carlos 2000, 161p, Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[4] - W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinckmann, *Solid State Ionics* 18-19, 295 (1986).

[5] – H. Vogel, *Phys. Z.*, 22, 645, (1921); G. Tamman and W. Hese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156, 245, (1926); G.S. Fulcher, *J.Am. Ceramic. Soc.*, 8, 1164, (1925)

[6] - F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes.* VCH Publisher, New York (1991)

[7] - P.G. Bruce (Ed.), *Solid State Electrochemistry.* Cambridge University Press (1995)

[8] - C.A. Vincent, *Progress Solid State Chemistry* 17, 145 (1987).

[9] - Abragam, A., *The Principles of Nuclear Magnetism,* Oxford University Press, Oxford (1989).

[10] - A. Johansson, J. Tegenfeldt, *J. Chem. Phys.* **104**, 5317 (1996).

[11] - Donoso P., Gorecki W., Berthier C., Defendini F., Poinsignon C., Armand M.B., *Solid state Ionics* 28-30, 969 e 1018 (1988)

[12] - Donoso J.P., Bonagamba T., Panepucci H., Oliveira L.N., Gorecki W., Berthier C., Armand M., *J. Chemical Physics* 98, 10026 (1993)

[13] -Donoso J.P., Cavalcante M.G., Bonagamba T., Nascimento O.R., Panepucci H., *Electrochimica Acta* 40, 2357 e 2361 (1995)

[14] - W. Gorecki, P. Donoso, M. Armand, *Braz. J. Physics*, **22**, 194 (1992).

[15] - S.H. Chung, K.R. Jeffrey, J.R. Stevens, *J. Chem. Physics* 94 (3) 1803 (1991).

[16] - S. Wong, R.A. Vaia, E.P Giannelis, D.B. Zax. *Solid State Ionics* 86-88, 547 (1996).

[17] – K. Differt and R. Messer, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, 717 (1980).

[18] – R. Messer, H. Birli and K. Differt, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14**, 2731 (1981).

Capítulo 6 – Vidros Fosfatos

6.1 - Introdução

Este capítulo será dedicado ao estudo dos vidros fosfatos $In(PO_3)_3$ e do sistema vítreo binário $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$. Será dada uma breve introdução na estrutura básica dos vidros fosfatos bem como na metodologia de preparação dos vidros. Em seguida serão apresentadas as amostras vítreas utilizadas no desenvolvimento deste estudo. As seções seguintes serão dedicadas aos estudos estruturais a partir das técnicas de EDX, Raman e Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução do ^{31}P.

6.2 – Estrutura básica de vidros fosfatos

Por definição, os fosfatos são aqueles compostos de fósforos no qual cada átomo de fósforo é rodeado por quatro átomos de oxigênio posicionados nos vértices de um tetraedro $[PO_4]$. Cada tetraedro pode ser conectado a um outro de forma a compartilhar os átomos de oxigênios, formando cadeias, anéis e ramificações poliméricas. Uma ramificação é formada quando três átomos de oxigênio do tetraedro $[PO_4]$ são divididos com grupos tetraedros vizinhos $[PO_4]$. Grupos centrais $[PO_4]$ são formados quando dois átomos de oxigênio são divididos com grupos

tetraedros vizinhos [PO_4] e um com carga negativa contornado por um cátion ou ligado a um éster. Os grupos terminais [PO_4] são formados quando um átomo de oxigênio do tetraedro [PO_4] é dividido com grupo tetraedro vizinho [PO_4] e dois com carga negativa ou ligado a um éster. Finalmente, o grupo simples [PO_4] (ortofosfato) é formado quando três átomos de oxigênio possuem carga negativa ou ligados a um éster[1].

A estrutura dos vidros fosfatos, é normalmente descrita pela notação $Q^{[n]}$, representando unidades estruturais básicas formada por tetraedro [PO_4], onde n (= 0, 1, 2 e 3) é o número de átomos de oxigênio que compartilham átomos de fósforo por tetraedro (P-O-P)[2]. Assim podem ser classificadas por grupos ultrafosfatos Q^3, grupos metafosfatos Q^2, grupos terminais (ou pirofosfatos) Q^1 e grupos ortofosfatos Q^0, representados na figura abaixo:

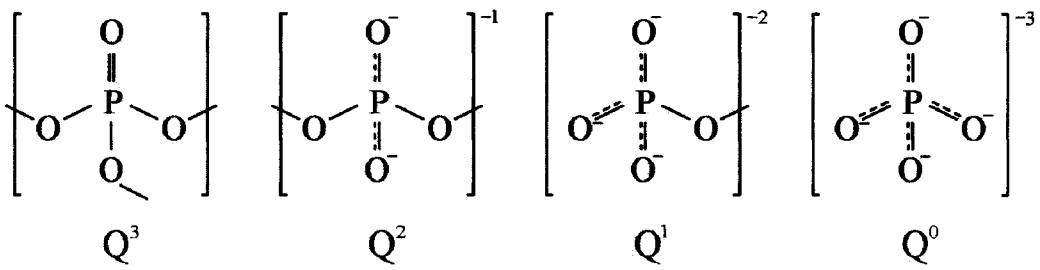


Figura 6.1 – Unidades estruturais básicas formada por tetraedro [PO_4] nos vidros fosfatos.

A rede dos vidros fosfatos pode ser classificada pela razão [O]/[P][3]. Por exemplo o ultrafosfato P_2O_5 possui uma razão [O]/[P] = 2.5 onde um tetraedro da rede esta ligado a outros três tetraedros através de oxigênios ponteantes (P–O–P). A quarta ligação é um oxigênio terminal P=O e significativamente menor que os outros, uma consequência da ligação π que reduz a distância media da ligação. Já os vidros metafosfatos apresentam a razão [O]/[P] = 3 e os vidros polifosfatos apresentam

[O]/[P] > 3. Grupos pirofosfatos apresentam [O]/[P] = 3.5 e grupos ortofosfatos apresentam [O]/[P] = 4.

6.2.1 - O cristal trimetafosfato de Indio - $In(PO_3)_3$

Em 1988 Bentama e colaboradores[4] estudaram o cristal de $In(PO_3)_3$ (trimetafosfato de índio). Verificaram que o In^{3+} está coordenado por seis átomos de oxigênio. Cada oxigênio esta conectado a um tetraedro PO_4 diferente. Por outro lado, cada tetraedro PO_4 divide quatro átomos de oxigênio com dois íons In^{3+} diferentes e mais dois outros tetraedros PO_4 diferentes. Desta forma temos um crescimento das cadeias em forma de hélices do $(PO_3)_n$ paralelo ao eixo z, através de ligações (P-O-P) entre os tetraedros $[PO_4]$ (Figura 5.2). Cada tetraedro possui quatro átomos de oxigênio posicionados nos vértices com um átomo de fósforo em seu interior.

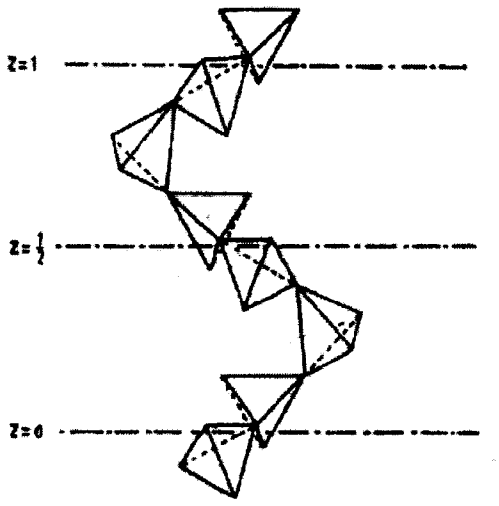


Figura 6.2 – Representação da cadeia em forma de hélice do $(PO_3)_n$, paralela ao eixo z[4].

A figura (6.3), representa uma parte da célula unitária do polifosfato de índio $In(PO_3)_n$ projetado no plano xy para $0 < z < 1/2$. A estrutura apresenta uma forma contínua a partir dos octaedros de oxigênio em torno do átomo de índio e dos tetraedros $[PO_4]$. Cada octaédro possui oito átomos de oxigênio em seus vértices com um átomo de índio no seu interior.

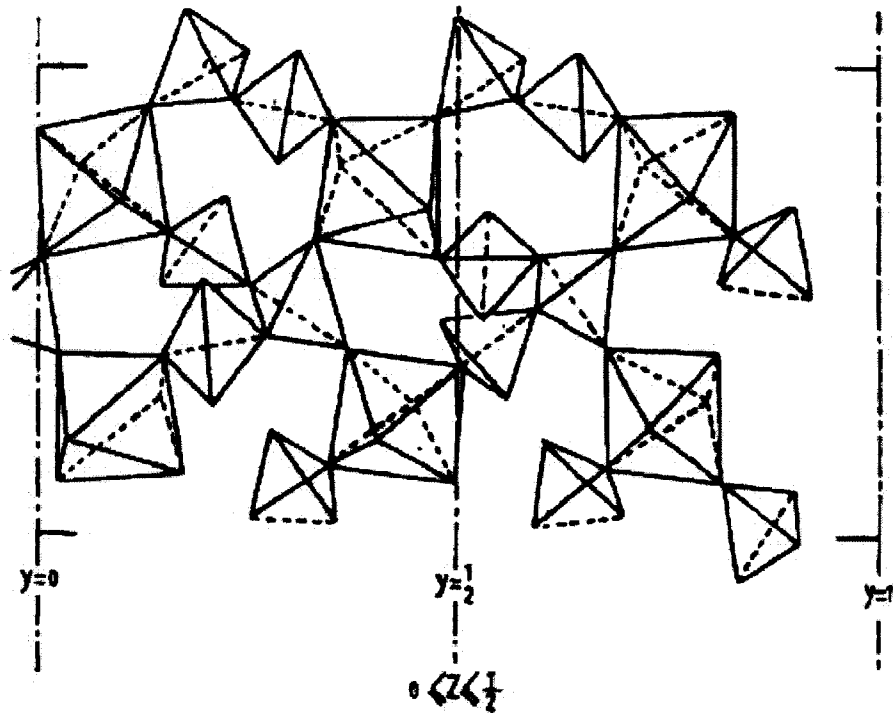


Figura 6.3 – Representação da célula unitária do polifosfato de índio $In(PO_3)_3$ $(0 < z < ½)$[4].

(10) InPO_4 - Cristal

6.3 - Metodologia

Os materiais utilizados na preparação do vidro são o Polifosfato de Índio - $In(PO_3)_3$ e o Fluoreto de Bário - BaF_2. O BaF_2 é um produto da Alfa Aesar e o $In(PO_3)_3$ foi preparado utilizando uma técnica específica descrita em detalhes na referência[5]. Após pesar e misturar a composição desejada, a mistura é colocada num tubo de platina (1 cm de diâmetro por 10 cm de altura) e fundido à 1300°C por 1 hora e finalmente, é aquecido a temperatura de transição vítrea T_g. Também foi preparado o cristal ortofosfato de Índio ($InPO_4$). Detalhes do processo de preparação está descrito na dissertação de mestrado da Mas. Carla M. Moya apresentada no Instituto de Física de São Carlos – USP[6].

Este trabalho foi realizado em colaboração com o prof. Dr. Younes Messadeq, com a Msa. Silvia H. S. Benedicto do Instituto de Química de Araraquara – UNESP e com a Msa. Carla M. Moya do Instituto de Física de São Carlos - USP.

As amostras utilizadas neste trabalho são as seguintes:

(1) 0.30 $In(PO_3)_3$ - 0.70 BaF_2
(2) 0.40 $In(PO_3)_3$ - 0.60 BaF_2
(3) 0.45 $In(PO_3)_3$ - 0.55 BaF_2
(4) 0.50 $In(PO_3)_3$ - 0.50 BaF_2
(5) 0.55 $In(PO_3)_3$ - 0.45 BaF_2
(6) 0.70 $In(PO_3)_3$ - 0.30 BaF_2
(7) 0.80 $In(PO_3)_3$ - 0.20 BaF_2
(8) $In(PO_3)_3$ - Vidro
(9) $In(PO_3)_3$ - Cristal
(10) $InPO_4$ - Cristal

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura – EDX (Espectroscopia Dispersiva de raios-X) foram realizadas num espectrômetro LEO-440 utilizando uma detetor de Silício-Lítio. Estas medidas foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos pelo Operador Ms. Carlos Bento.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas com amostras em pó, utilizando o equipamento Jobin-Yvon T64000, acoplado a um microscópio Olympus BX40, pertencente ao laboratório de Semicondutores do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Utilizou-se também um laser *coherent*, Inova 70, (I = 514,5 nm / 10mW), nas regiões de 400 a 1400 cm^{-1}. Estas medidas foram realizadas pela Msa. Carla M. Moya do Instituto de Química de Araraquara – UNESP[6].

Os espectros de RMN do ^{31}P foram obtidos a temperatura ambiente realizando rotação segundo ângulo mágico (MAS) utilizando um espectrômetro "Varian 400 - *Inova*" operando a 161.8MHz com frequência de rotação entre 4.5 e 6.3kHz, com duração dos pulsos de 3μs e com tempo de espera entre uma aquisição e outra de $5T_1 \cong 50s$. As amostras foram colocadas num rotor de nitrato de silício e os desvios químicos do ^{31}P foram expressos em ppm relativo a solução aquosa de 85% H_3PO_4.

6.4 - Resultados e Discussões

6.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura – EDX

Os resultados das medidas de EDX fornecem o percentual em massa e atômico para cada elemento. Estes valores estão ilustrados nas tabelas abaixo:

$In(PO_3)_3$ vidro (tf = 1/2 hora)				
Elemento	**% Massa dos Elementos**	**% Quantidade Atômica**	**Razão de Mols**	**Razão de Mols (Normalizado)**
O	33.60	64.69	2.10	6
P	24.08	23.96	0.78	2
In	42.32	11.36	0.37	1

$In(PO_3)_3$ vidro (tf = 1 hora)				
Elemento	**% Massa dos Elementos**	**% Quantidade Atômica**	**Razão de Mols**	**Razão de Mols (Normalizado)**
O	35.04	66.65	2.19	6
P	22.48	22.09	0.73	2
In	42.48	11.26	0.37	1

$In(PO_3)_3$ vidro (tf = 2 horas)				
Elemento	**% Massa dos Elementos**	**% Quantidade Atômica**	**Razão de Mols**	**Razão de Mols (Normalizado)**
O	33.77	65.87	2.11	5
P	21.92	22.09	0.71	2
In	44.31	12.04	0.39	1

$In(PO_3)_3$ vidro (tf = 4 horas)				
Elemento	**% Massa dos Elementos**	**% Quantidade Atômica**	**Razão de Mols**	**Razão de Mols (Normalizado)**
O	32.52	65.77	2.03	5
P	19.94	20.83	0.64	2
In	47.54	13.40	0.41	1

0.80 $In(PO_3)_3$ – 0.20 BaF_2 t_f = 1h				
Elemento	**% Massa dos Elementos**	**% Quantidade Atômica**	**Razão de Mols**	**Razão de Mols (Normalizado)**
O	31.16	65.44	1.95	6
P	18.90	20.51	0.61	2
In	38.36	11.22	0.33	1
F	-	-	-	-
Ba	11.58	2.83	0.08	1/4

0.40 $In(PO_3)_3$ – 0.60 BaF_2 t_f = 1h				
Elemento	**% Massa dos Elementos**	**% Quantidade Atômica**	**Razão de Mols**	**Razão de Mols (Normalizado)**
O	20.87	58.86	1.30	7
P	12.25	17.85	0.40	2
In	20.53	8.07	0.18	1
F	-	-	-	-
Ba	46.35	15.23	0.34	2

Utilizando os valores da massa atômica dos elementos que compõe a fórmula empírica InP_3O_9 (In = 114,82, P =30,97, O = 16,00) podemos estimar os valores para a composição percentual de cada elemento em massa, sendo O = 41%, P = 26,4% e In = 32.6%. Comparando os percentuais obtidos por EDX com a formula empírica, podemos verificar um pequeno excesso do átomo de índio nas amostras vítreas. A partir de uma análise elementar dos valores da porcentagem atômica, obtemos a razão de mols para a fórmula empírica, da qual estimamos a razão [O]/[P] para as amostra vítreas $In(PO_3)_3$ em função do tempo de fusão e, em função da concentração de BaF_2 no caso do sistema binário (1-x) $In(PO_3)_3$ – x BaF_2. Estes resultados estão ilustrados na tabela (6.1).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Tabela 6.1 – Razão [O]/[P] do vidro $In(PO_3)_3$ e do sistema binário (1-x) $In(PO_3)_3$ – x BaF_2

Vidro		[O]/[P]
$In(PO_3)_3$	t_f = ½ h	2.7
$In(PO_3)_3$	t_f = 1 h	3.0
$In(PO_3)_3$	t_f = 2 h	3.0
$In(PO_3)_3$	t_f = 4 h	3.2
0.8 $In(PO_3)_3$ – 0.2 BaF_2	t_f = 1 h	3.2
0.4 $In(PO_3)_3$ – 0.6 BaF_2	t_f = 1 h	3.3

Observando os valores da tabela acima, podemos verificar que a razão [O]/[P] está dentro do valor esperado da formula empírica InP_3O_9, onde [O]/[P] = 3, com os valores um pouco deslocados, provavelmente pelo excesso dos átomos de índio nos vidros. Podemos verificar que estes valores aumentam com o tempo de fusão o que significa uma diminuição das ligações P-O-P, ou seja, uma depolimerização da cadeia polifosfática. Esta depolimerização pode estar relacionada a diversos fatores, que serão abordados nas próximas seções.

Um outro fator que chamou a atenção foi a ausência de flúor no sistema binário (1-x) $In(PO_3)_3$ – x BaF_2 nos resultados de EDX convencional. É importante lembrar existe uma quantidade atômica mínima necessária em torno de 10% para ser possível a deteção do flúor mediante EDX convencional. Mesmo o sistema binário com alto valor no percentual nominal de 60% de BaF_2 ou seja 40% de F, não foi possível a detção do flúor. Para comprovar estes resultados foram realizadas medidas de RMN do ^{19}F, apresentada na seção 6.4.3.

6.4.2 - Espalhamento Raman

As figuras (6.4) mostram os espectros Raman das amostras vítreas e do cristal $In(PO_3)_3$ nas regiões entre 700 e 1150 cm^{-1} [6].

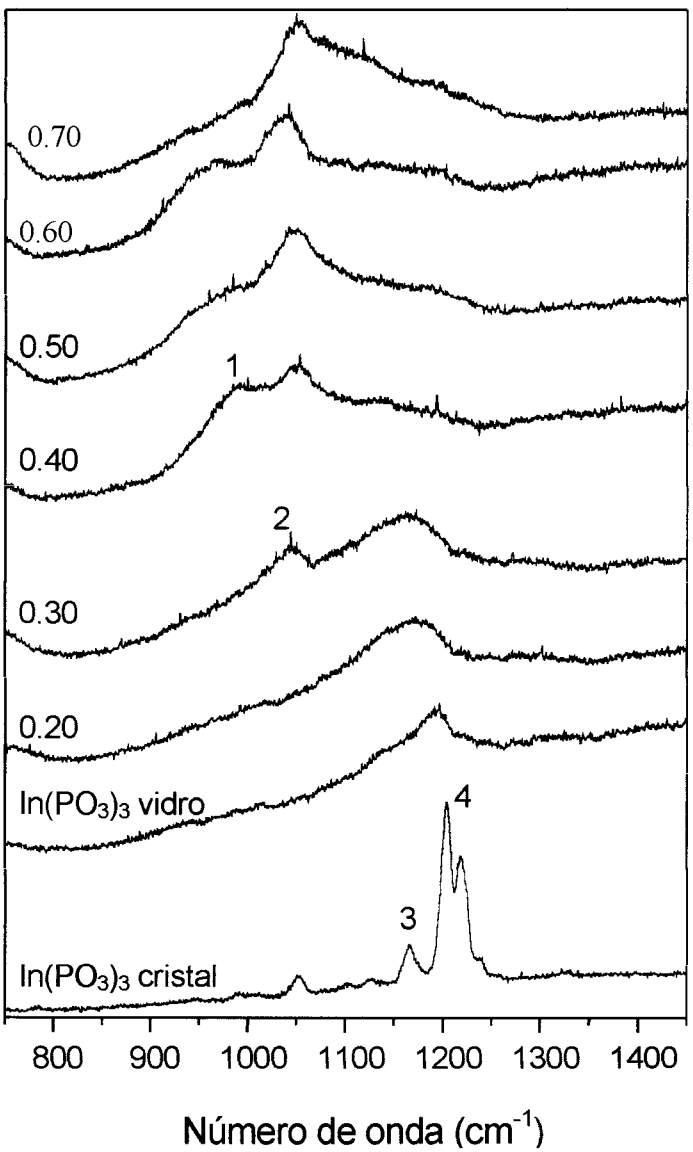


Figura 6.4 – Espalhamento Raman do sistema binário $In(PO_3)_3$ - BaF_2 [6].

Analisando o espectro do $In(PO_3)_3$ cristal, observamos a presença de duas bandas fortes em 1200 e 1220 cm^{-1} e duas fracas em 1050 e 1160 cm^{-1}. A banda em 1200 cm^{-1}, foi atribuída a vibração de estiramento simétrico (νs) do P-O terminal[16].

Analisando os espectros das amostras 7, 8 e 9, (abaixo de 30% em mol de BaF_2) observamos uma banda em 1180 cm^{-1}, atribuída a vibração de estiramento simétrico (νs) do PO_2. Para concentrações de BaF_2 acima de 30% em mol, esta banda praticamente desaparece e uma nova banda se apresenta em 1050 cm^{-1}, atribuída a vibração de estiramento simétrico (νs) PO_3, do grupo pirofosfato. Acima de 40% em mol de BaF_2 podemos observar a presença de uma nova banda em 980 cm^{-1}, atribuída a vibração de estiramento simétrico (νs) $P(O)_4$ do grupo ortofosfato[17-19].

Tabela 6.2 - Atribuições relativas às bandas dos vidros estudados.

Bandas	**Desvio Raman (cm^{-1})**	***Atribuição***
1	980	$\nu_s P(O)_4$
2	1050	$\nu_s PO_3$ (pirofosfato)
3	1180	PO_2
4	1200	ν_s P=O terminal

6.4.3 – Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

Os espectros de RMN do ^{31}P foram obtidos a temperatura ambiente realizando rotação segundo ângulo mágico (MAS) utilizando um espectrômetro "Varian 400" operando a 161.8MHz com frequência de rotação entre 0 e 6.3kHz. As amostras foram colocadas num rotor de nitrato de silício e os desvios químicos do ^{31}P foram expressos em ppm relativos a solução aquosa de 85%H_3PO_4.

O desvio químico do ^{31}P para cada espécie $Q^{[n]}$ ocorre numa região espectral bem definida[7,8] permitindo a identificação das espécies do P na rede vítrea. Primeiramente o desvio químico do ^{31}P, depende do número de oxigênios que fazem ligações com os átomos de fósforo e da força do campo eletrostático dos cátions ligados aos oxigênios não ponteantes ao átomo de fósforo. A força do campo eletrostático indica a abilidade de um cátion atrair elétrons e pode ser expresso por z/r, onde z e r são a carga e o raio do cátion respectivamente. Os átomos de Bário e Índio presentes no vidro possuem um grande raio iônico o que resulta num pequeno campo eletrostático, e portanto baixo efeito de proteção magnética sobre o fósforo. O desvio químico do ^{31}P MAS-RMN, pode então revelar detalhes estruturais do cátion, como por exemplo a coordenação do In e do Ba no vidro fosfato.

As unidades estruturais também podem ser diferenciadas através das componentes do tensor de anisotropia de desvio químico do ^{31}P, como ilustra os espectros de RMN do ^{31}P na figura (6.5)[9]. As anisotropias de desvio químico para as unidades estruturais Q^1, Q^2 e Q^3 são muito grande, resultando em intensas bandas laterais nos espectros típicos do ^{31}P dos vidros fosfatos, que acabam dificultando as análises quantitativas dos espectros de RMN. Os vidros fosfatos, geralmente

higroscópicos, absorvem muita água, a qual atua como um modificador da rede vítrea, que por sua vez afeta todas as análises dos espectros de RMN. Assim, a água contida nos vidros deve ser primeiramente conhecida, antes qualquer conclusão sobre a distribuição dos oxigênios terminais deve ser descartada[9].

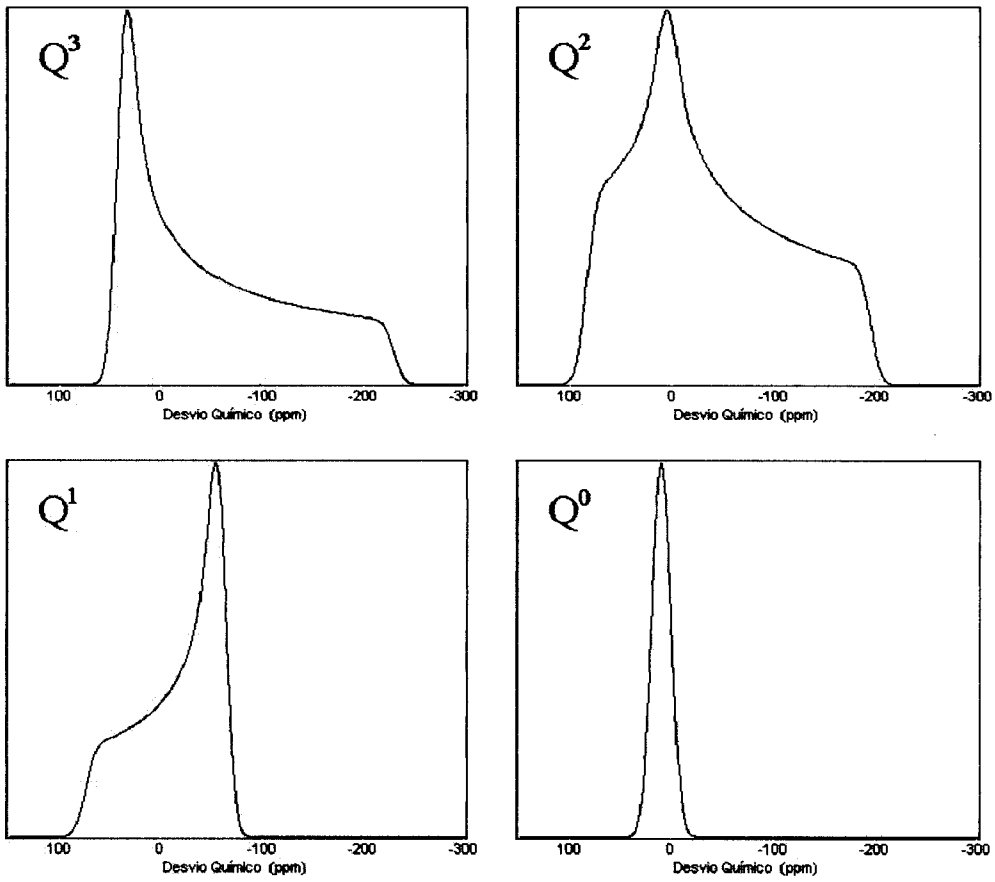


Figura 6.5 – Forma de linhas estáticas do ^{31}P esperadas para os vidros fosfatos

RMN do vidro fosfato $In(PO_3)_3$

A figura (6.6) mostra os espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P realizando rotação segundo ângulo mágico (MAS – 4.5 - 6.0 kHz) do vidro $In(PO_3)_3$, bem como o espectro estático. As posições dos picos isotrópicos foram determinados utilizando ajustes com formas de linha gaussianas.

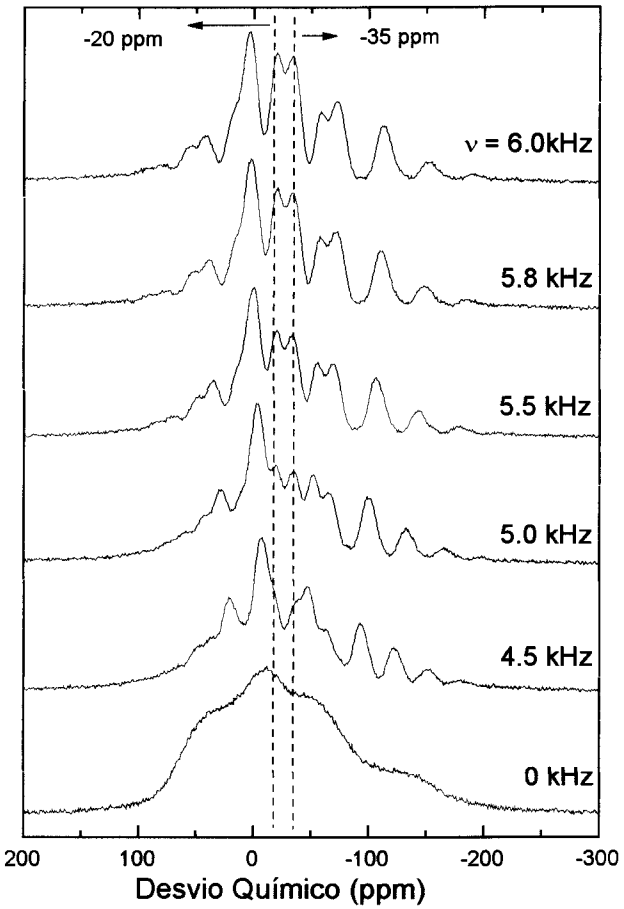


Figura 6.6 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ em função da frequência de rotação do rotor.

O espectro estático apresenta uma forma característica de grupos Q^2 metafosfatos. Ao rotacionar a amostra em torno do ângulo mágico, podemos observar que a linha espectral se resolve apresentando várias bandas laterais que se afastam com o aumento da frequência de rotação de 4.5kHz para 6.0kHz. Acima de 5.0 kHz podemos verificar a presença de dois picos isotrópicos que não se afastam com o aumento da rotação, um em –20 ppm e o outro em –35ppm.

Com o intuito de determinar estes picos isotrópicos, foram realizadas medidas espectrais dos cristais $In(PO_3)_3$ e do $InPO_4$ (Orto-Fosfato de Índio), que podem ser observados na figura (6.7).

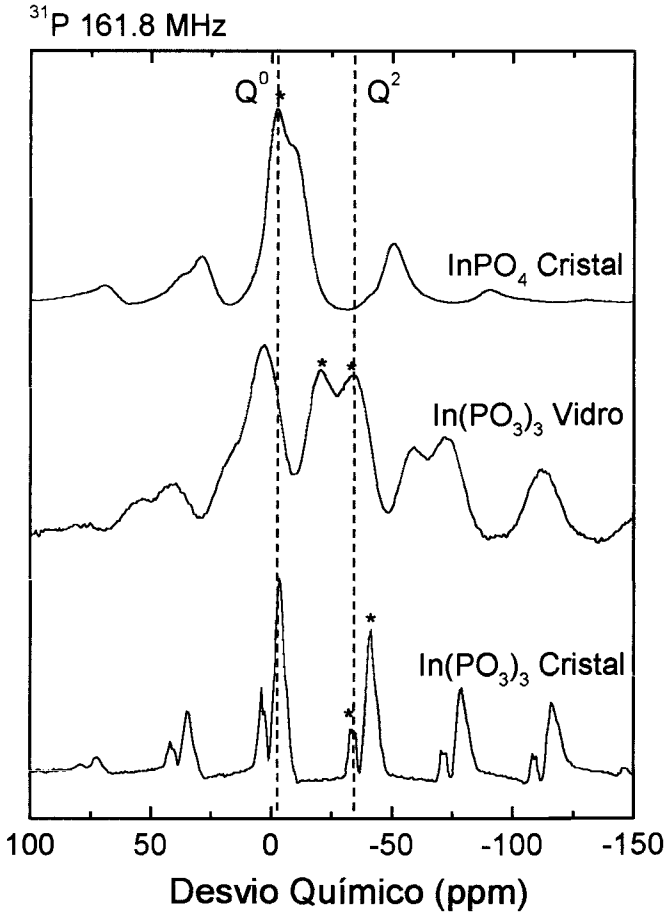


Figura 6.7 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ (tf = 1h) e dos cristais $InPO_4$ e $In(PO_3)_3$. (* picos isotrópicos).

O espectro do Cristal $InPO_4$ apresenta um pico isotrópico em –4.6 ppm, identificando assim a posição do desvio químico de grupos Q^0 ortofosfatos. Já o cristal $In(PO_3)_3$ apresenta dois picos isotrópicos um em –35 ppm e outro em –44 ppm. Como a estrutura do cristal $In(PO_3)_3$ apresenta somente grupos metafosfatos, os picos isotrópicos observados na figura (5.5) (-35 ppm e –44 ppm) foram atribuídos à espécies do grupo Q^2 metafosfato.

Com os resultados obtidos dos cristais $InPO_4$ e $In(PO_3)_3$ podemos identificar no $In(PO_3)_3$ vidro o pico isotrópico centrado em –35ppm com espécies do grupo Q^2, e o outro pico isotrópico centrado em –20 ppm, provavelmente com espécies do grupo Q^1. A presença de grupos Q^1 no vidro pode estar relacionada com uma indesejável quebra das cadeias de fosfatos, que podem ser ocasionadas por diversos fatores durante o processo de preparação deste vidro, como por exemplo, através de ligações do tipo P-OH formado pela presença de água nas amostras. Isto pode ter ocorrido pelo fato das amostras não terem sido preparadas em câmaras secas.

No estudo feito por Brow e col.[8] na amostra vítrea $x(Na_2O+H_2O).(1-x)P_2O_5$, verificaram que a presença de água depolimeriza a cadeia de metafosfatos, pela seguinte reação:

$$2\,Q^n + H^2O \rightarrow 2Q^{n-1} \qquad (6.1)$$

prevista pela teoria formalizada de Van Wazer[1]. Esta teoria diz que com a adição de água há uma quebra das pontes de oxigênio ponteantes formando oxigênios não ponteantes, com o intuito de acomodar o cátion alcalino e os oxigênios adicionais.

Em outro estudo, realizado por Bunker e Sales[10,11], também foi observada uma redução da cadeia de metafosfatos pela presença de água, devido a hidrólise das pontes P-O-P, gerando duas cadeias com terminação P-OH.

Afim de verificar a presença de água nos vidros foram realizadas medidas de RMN do ^{1}H e de alta resolução do ^{31}P em função do tempo deixado durante a fusão, variando de 30 minutos à 4 horas.

Os espectros do ^{1}H foram obtidos utilizando uma sequência simples de $\pi/2$ com largura dos pulsos de 1.5μs. Mas devido ao fraco sinal do próton, com uma razão sinal/ruído muito baixa, o espectro se confunde com o sinal do porta amostra (sinal obtido sem amostra). Isto não significa a ausência de prótons, mas provavelmente são menos móveis e podem estar na forma de ligações do tipo P-OH. Somente a amostra com tempo de fusão de 30 minutos apresentou um sinal pouco mais intenso que o sinal do porta amostra o que indica uma maior concentração de prótons na rede vítrea.

A figura (6.8) mostra os espectros do ^{31}P-MAS dos vidros. A amostra com trinta minutos de fusão apresentou três linhas com desvios químicos em –21.9, -35.2 e –42.2, enquanto que as outras apresentaram somente duas linhas com desvios químicos em aproximadamente –20ppm e –36ppm. O desdobramento da linha com desvio de -35ppm em duas, pode estar relacionado provavelmente a uma fusão parcial ou a uma não homogeneidade do vidro fundido, o que leva a uma formação de um vidro parcialmente cristalizado.

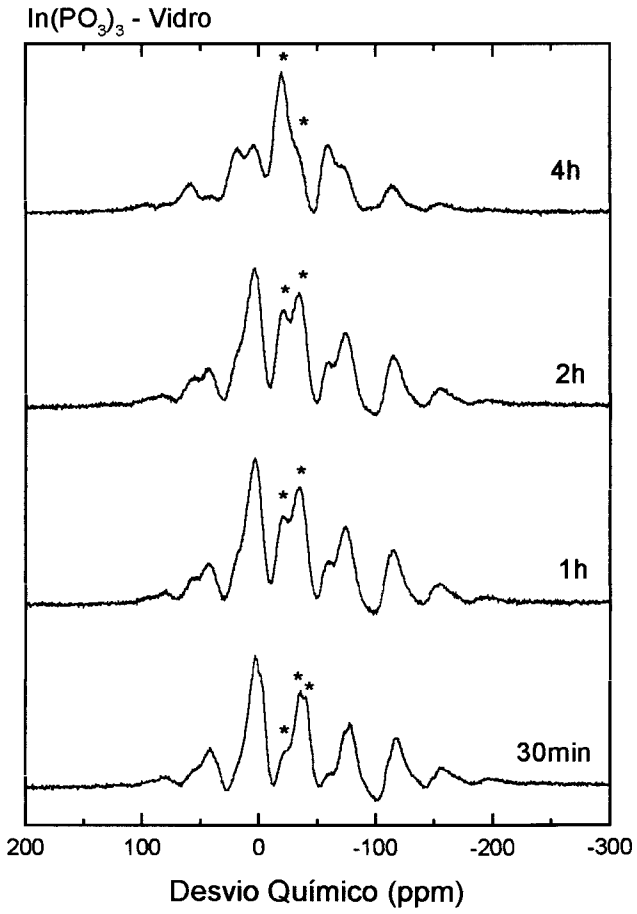


Figura 6.8 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ variando o tempo de fusão. (*picos isotrópicos).

Analisando os espectros da figura (6.8), podemos verificar que o pico isotrópico posicionado em –20ppm possui pouca intensidade (área relativa de 18%) quando a amostra é deixada para fundir por 30 minutos. Com o aumento do tempo de fusão a área relativa deste pico aumenta fortemente tornando-se predominante após 4 horas, com uma área relativa de 50%. Quanto maior é o tempo deixado durante a fusão mais átomos de oxigênios são fornecidos ao vidro, levando a um aumento na formação de P=O terminal. A tabela (6.3) mostra as proporções relativas entre as áreas dos picos isotrópicos Q^1 e Q^2.

Tabela 6.3 – Desvios químicos obtidos dos espectros de RMN (MAS) do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ cristal e dos vidros em função do tempo de fusão.

Amostras	**δ (ppm)**	**Área Relativa (%)**
Cristal $In(PO_3)_3$	-33.0	12
	-35.0	7
	-41.0	51
	-44.0	30
Vidro $In(PO_3)_3$ tf = 0.5 h	-21.9	18
	-35.2	63
	-42.2	19
tf = 1 h	-21.2	30
	-35.9	70
tf = 2 h	-21.2	32
	-36.0	68
tf = 4 h	-21.7	50
	-34.7	50

A figura (6.9) mostra os espectros de RMN estático do ^{31}P do cristal e para os diferentes tempos de fusão do vidro $In(PO_3)_3$. Comparando o espectro estático do cristal, com os vidros, podemos verificar que a amostra com tempo de fusão de 30min apresenta uma forma espectral muito semelhante ao cristal, indicando que esta amostra ainda possui características de um cristal, o que está de acordo com o resultado obtido com MAS. Portanto será necessário um tempo de fusão maior do que 1 hora ou uma maior temperatura para a formação do vidro fosfato $In(PO_3)$. Neste gráfico, também verificamos um aumento na intensidade do ombro direito do espectro (indicado pela seta) com o aumento do tempo de fusão, que pode estar relacionado com a presenças de espécies do grupo Q^1.

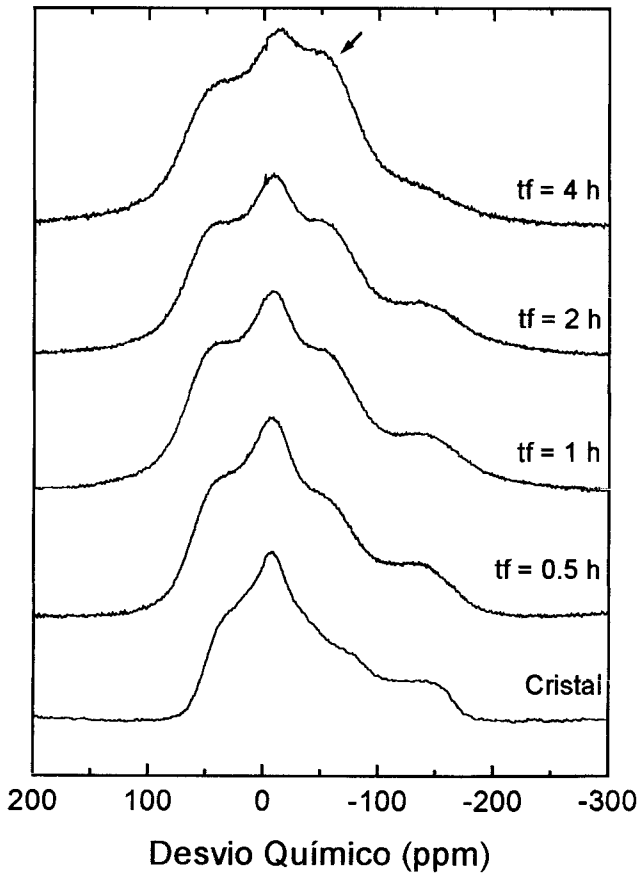


Figura 6.9 – Espectros de RMN de estático do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ variando o tempo de fusão.

A tabela (6.4) ilustra os valores típicos para os tensores de desvio químico para fosfatos não protonados apresentados em 1986 por Haubenraisser[12].

Tabela 6.4 – Valores típicos para os tensores de desvio químico para fosfatos não protonados apresentados em 1986 por Haubenraisser[12]. (a) Calculado e (b) Medidos.

Unidade estrutural básica	**Fosfatos correspondentes**	**δ_{iso}[a] (ppm)**	**δ_{iso}[b] (ppm)**	**$\Delta\delta$[b] (ppm)**	**η[b]**
Q^0	Monofosfatos	16.1	-30 a 12	-60 a -15	0 a 1
Q^1	Difosfatos, Polifosfatos	4.1	-33 a 4	80 a 140	0 a 0.75
Q^2	Polifosfatos, Ultrafosfatos	-13.3	-53 a -18	-250 a -160	0.3 a 0.75
Q^3	Ultrafosfatos, P_4O_{10}	-	-47 ± 2	-298 ± 5	0

A tabela (6.5) ilustra os valores típicos para os tensores de desvio químico para fosfatos protonados apresentados em 1994 por Hartmann[13].

Tabela 6. 5 - Valores típicos para os tensores de desvio químico para fosfatos protonados apresentados em 1994 por Hartmann

Unidade estrutural básica	**δ_{iso} (ppm)**	**$\Delta\delta$ (ppm)**	**η**
$Q^0(H^1)$	-8 a 6	80 a 110	0.06 a 0.56
$Q^0(H^2)$	-7 a 4	-120 a 90	0.02 a 0.72
$Q^1(H^1)$	-20 a -8	-180 a -110	0.8 a 1
$Q^2(H^1)$	0.3 ± 0.3	-87.5 ± 4	0.77 ± 0.05

Utilizando os dados obtidos dos desvios químicos istrópicos no programa descrito no Apêndice 1 e tomando como base os valores das tabelas (6.4 e 6.5), podemos calcular os valores das componentes dos tensores de desvio químico dos vidros. Os resultados das simulações dos espectros estáticos dos vidros em função do

tempo de fusão, estão ilustrados nas figuras (6.10-13) e os parâmetros obtidos estão mostrados na tabela (6.6).

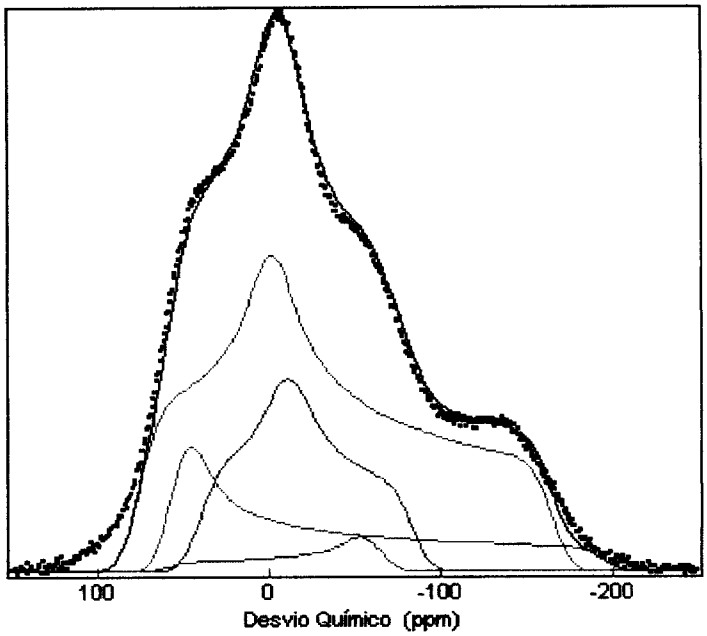


Figura 6.10 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 0.5h.

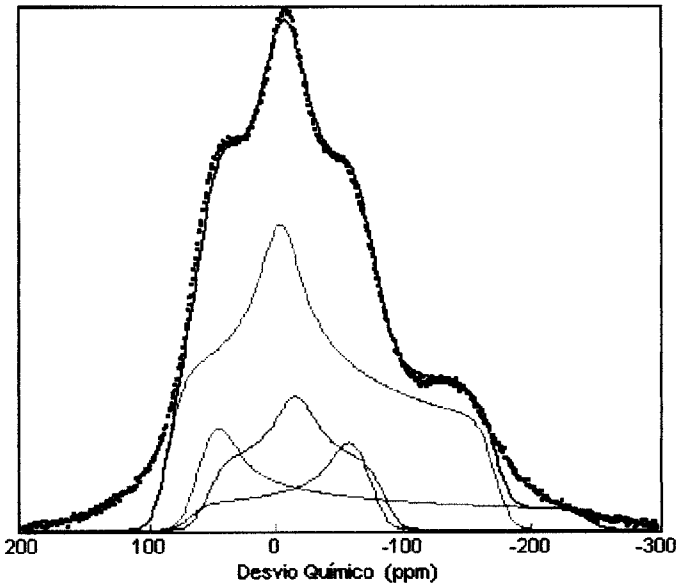


Figura 6.11 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 1.0h.

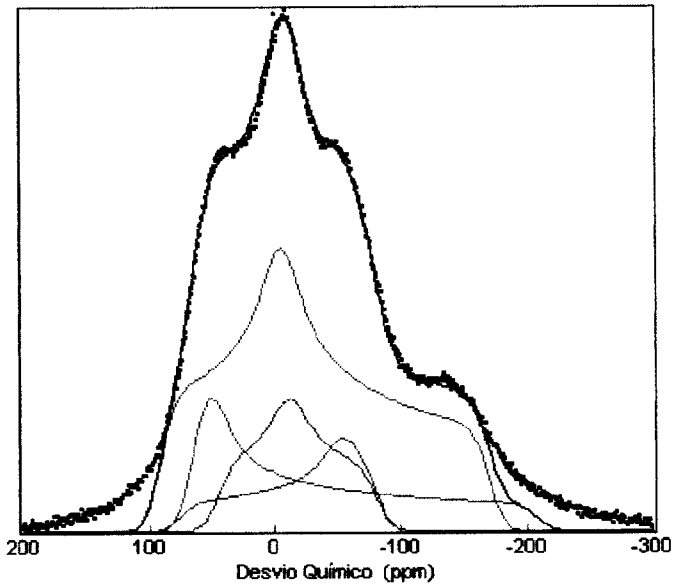


Figura 6.12 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 2.0h.

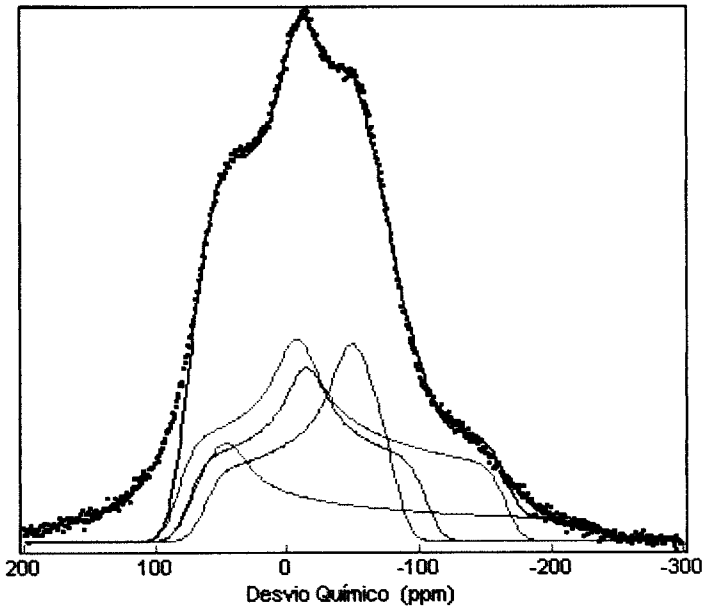


Figura 6.13 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $In(PO_3)_3$ vidro para tf = 4.0h.

Tabela 6.6 – Parâmetros obtidos dos espectros de RMN estático do ^{31}P do vidro fosfato $In(PO_3)_3$ em função do tempo de fusão.

Amostras	**Q^n**	**δ_{isso} (ppm)**	**$\Delta\delta$ (ppm)**	**η**	**Área Relativa (%)**
tf = 0.5 h	$Q^1(H^1)$	-16.0	-97.5	0.90	24
	Q^2	-30.0	-205.5	0.60	60
	Q^2	-32.0	-247.0	0.20	16
tf = 1.0 h	$Q^1(H^1)$	-15.0	-105.0	1.00	16
	Q^1	-22.0	135.0	0.20	11
	Q^2	-32.0	-213.0	0.63	50
	Q^2	-32.0	-250.0	0.18	13
tf = 2.0 h	$Q^1(H^1)$	-16.0	-97.5	0.90	16
	Q^1	-20.0	142.0	0.30	12
	Q^2	-30.0	-213.0	0.68	49
	Q^2	-31.0	-250.0	0.15	13
tf = 4 h	$Q^1(H^1)$	-15.0	-135.0	1.00	26
	Q^1	-22.0	127.5	0.38	22
	Q^2	-30.0	-202.5	0.67	36
	Q^2	-32.0	-250.0	0.15	16

O espectro do ^{31}P do vidro com tf = 0.5h foi simulado supondo a presença de grupos metafosfatos Q^2 (linha vermelha e azul), grupos terminais $Q^1(H^1)$ através de ligações do tipo P-OH (linha verde) e grupos terminais Q^1 através de ligações do tipo P=O (linha marrom). A relação entre as áreas foram de 76% para os grupos metafosfatos e 24% para os grupos terminais P-OH e P=O.

Os espectros do ^{31}P dos vidros com tf = 1h e 2h são muito semelhantes, portanto apresentam praticamente os mesmos valores, com uma relação entre as áreas de 63% para grupos metafosfatos Q^2, 16% para grupos terminais $Q^1(H^1)$ e

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

temos também a presença de uma nova linha atribuída a grupos terminais Q^1 através de ligações P=O com uma contribuição de 11%.

O espectro do ^{31}P do vidro com tf = 4h, mostra uma diminuição na área relativa dos grupos metafosfatos com 53% e um aumento da contribuição dos grupos terminais $Q^1(H^1)$ e Q^1 para 26% e 22% respectivamente.

Os resultados obtidos para todos os vidros simulam relativamente bem o espectro experimental, onde as componentes obtidas do tensor de anisotropia de desvio químico estão de acordo com os obtidos em outros vidros fosfatos conforme as tabelas (6.4) e (6.5) bem como estão de acordo com os resultados dos espectros de ^{31}P-MAS-RMN.

RMN do sistema binário (1-x)$In(PO_3)_3 - xBaF_2$

A figura (6.14) mostra o espectro de RMN de alta resolução do ^{31}P realizando rotação segundo ângulo mágico (MAS – 6.0 kHz) do sistema vítreo $In(PO_3)_3 - BaF_2$, bem como do $In(PO_3)_3$ cristal e $InPO_4$ cristal. As posições dos picos isotrópicos foram determinadas utilizando ajustes com formas de linha gaussianas. Os resultados estão ilustrados nas tabelas (6.7 e 6.8) e na figura (6.15).

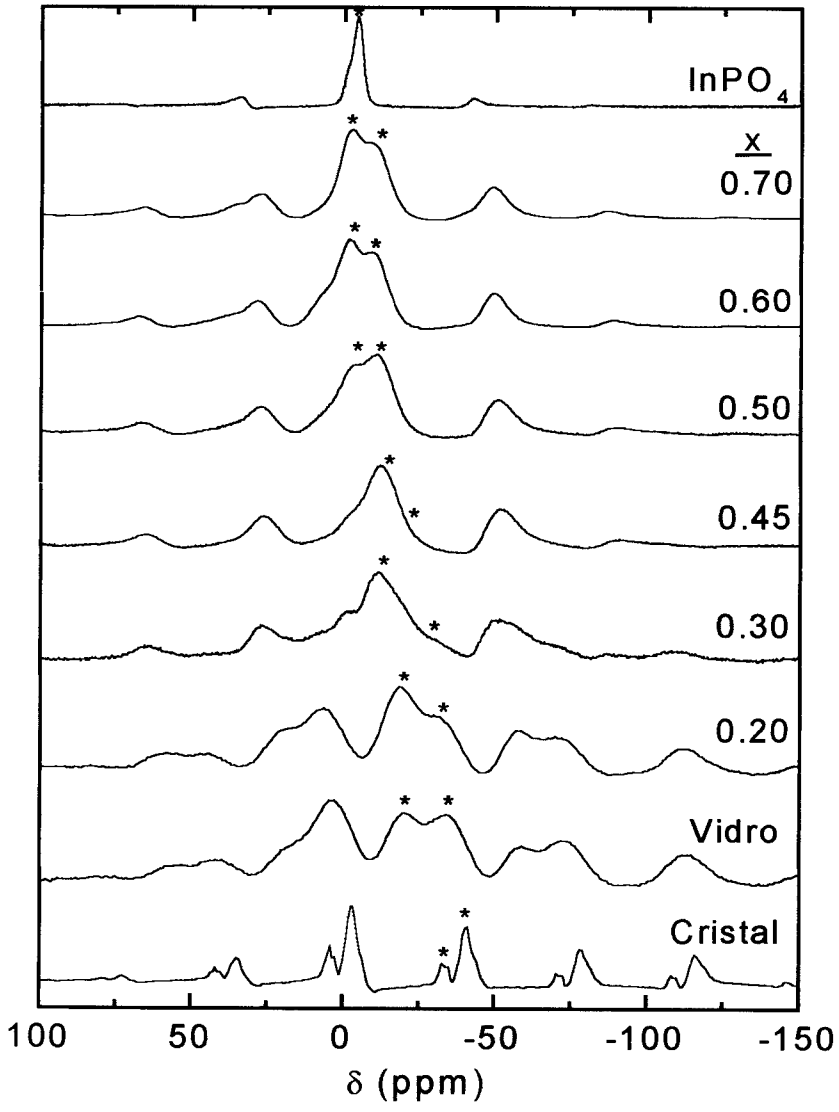


Figura 6.14 – Espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do sistema (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$ (*picos isotrópicos).

Tabela 6.7 - Valores dos desvios químicos do sistema (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$ e do cristal $InPO_4$.

Amostras	**Desvio Químico (ppm)**				
$Q^n \rightarrow$	Q^0	Q^1	Q^1	Q^2	Q^2
$InPO_4$ - Cristal	-4.6				
0.70 BaF_2	-1.6	-10.3			
0.60 BaF_2	-1.5	-10.2			
0.50 BaF_2	-1.7	-11.2			
0.45 BaF_2	-1.8	-12.4			
0.30 BaF_2	-1.5	-10.3	-17.0	-29.7	
0.20 BaF_2			-18.3	-32.2	
$In(PO_3)_3$ - Vidro			-19.5	-34.8	
$In(PO_3)_3$ - Cristal				-33.2	-40.6
				-35.1	-44.1

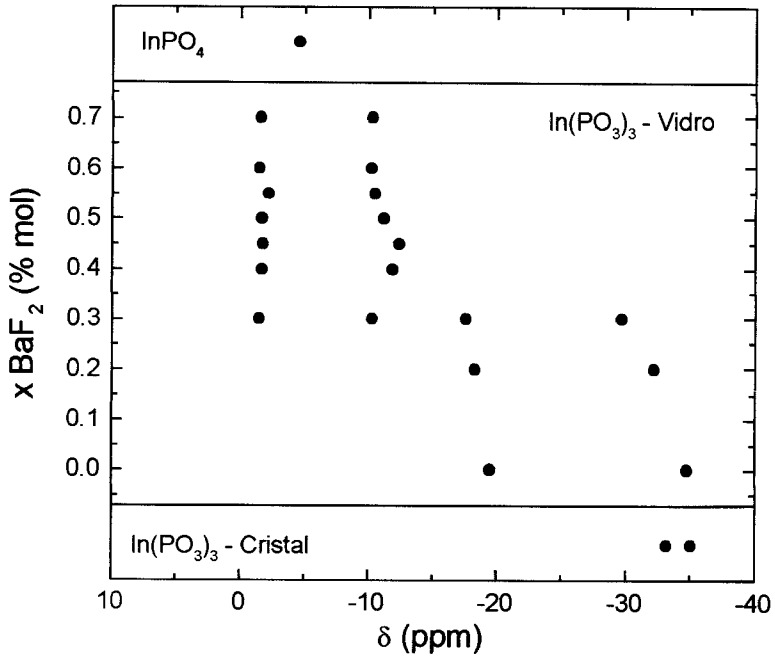


Figura 6.15 – Desvios químicos dos espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P em função da concentração de BaF_2.

Tabela 6.8 – Área relativa dos picos isotrópicos do sistema (1-x) $In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$

Amostras	**Área Relativa dos Picos Isotrópicos (%)**			
$Q^n \rightarrow$	**Q**	**Q^1**	**Q^1**	**Q^2**
0.70 BaF_2	50	50	-	-
0.60 BaF_2	52	48	-	-
0.50 BaF_2	32	68	-	-
0.45 BaF_2	21	79	-	-
0.30 BaF_2	8	32	40	20
0.20 BaF_2	-	-	40	60
$In(PO_3)_3$ - Vidro	-	-	30	70

Com o aumento da concentração de BaF_2 no sistema binário (1-x)$In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$ (Figura 6.14), há um aparecimento dos picos isotrópicos na altas frequências, indicando uma forte depolimerização da cadeia de fosfatos.

A amostra com x = 0.2 apresentou um pequeno deslocamento na posição dos picos isotrópicos (-18.3ppm e -32.2ppm) com relação ao vidro $In(PO_3)_3$ e um aumento na intensidade do pico posicionado em –18.3ppm com uma área relativa de 40%, o que indica um aumento na formação de grupos terminais Q^1.

A amostra com x = 0.30 teve seus picos isotrópicos (-17,0 ppm e –29,7 ppm) deslocado um pouco mais em relação ao vidro puro $In(PO_3)_3$. O pico posicionado em –29.7 teve forte diminuição de sua área (20%) e já a linha posicionada em –17 ppm manteve sua área relativa em 40%. Além disso, foi verificada a presença de dois novos picos isotrópicos posicionados em -1,5 ppm e –10,3 ppm. O pico isotrópico posicionado em –10,3 ppm pode ser atribuído à formação de espécies do grupo Q^1 devido a depolimerização da cadeia de fosfatos, resultando em grupos pirofosfatos (P_2O_7) ou monofluorfosfato (PO_3F). Estes resultados estão de acordo com o trabalho

realizado por Fletcher e colaboradores[14], onde estudaram o sistema binário $Al(PO_3)_3$ – BaF_2 e observaram, no espectro de RMN do ^{31}P, a presença dos picos isotrópicos em –12ppm.($0.73BaF_2$) e em –7ppm ($0.78BaF_2$), atribuídos à espécies do grupo pirofosfato.

Esta afirmação também pode ser confirmada através do trabalho realizado por Brow e colaboradores[15] que estudaram o composto Na-P-O-F e, através de medidas de RMN do ^{31}P, verificaram que o átomo de flúor se "aloja" preferencialmente na posição do átomo de oxigênio, formando ligações do tipo P-F em posições terminais da cadeia (grupos terminais PO_3F), que são espécies do grupo Q^1.

Anma e colaboradores[16] classificaram os espectros de RMN do ^{31}P em dois tipos. O primeiro envolvendo espécies do grupo tetraédrico PO_4 e o segundo, espécies do grupo pseudotetraédrico $PO_{4-x}F_x$. Desta forma, sugerem a coexistência de tetraedros PO_3F e PO_2F_2 (pirofosfatos terminais) a partir da separação do $PO_{4-x}F_x$, no sistema vítreo Sn-Pb-P-F-O, de acordo com as seguintes reações:

$$PO_{4-x}F_x = PO_3F + PO_2F_2 \qquad (6.2)$$

$$P\text{-}F = PO_3F + 2\,PO_2F_2 \qquad (6.3)$$

Outros estudos também mostraram que com a adição de flúor na cadeia metafosfática ocorre uma redução do comprimento da mesma, devido a formação de espécies PO_3F (e PO_2F_2 para concentrações um pouco mais altas de flúor) terminais do grupo Q^1. Aumentando ainda mais a concentração de flúor no sistema vítreo (acima de 50%mol), a cadeia quebra-se formando $(P_2O_7)^{4-}$ e $(P_2(O,F)_7)$, ou seja, a estrutura muda de metafosfato para dímeros pirofosfatos[17-22]

baixo campo. Este desvio é causado pelo efeito do Bário sobre o desvio químico do

Chowdari e colaboradores[23] estudaram duas séries de vidros, xF_2 : (1-x)$LiPO_3$ e xLiF : (1-x)$LiPO_3$, utilizando as técnicas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Estes autores observaram que com o aumento da concentração de flúor há a diminuição do número de átomos de oxigênio ponteantes, considerando que os átomos de flúor substituem preferencialmente os átomos de oxigênio ponteantes, diminuindo o comprimento médio da cadeia metafosfática pela formação de ligações P-F terminais.

Conforme visto anteriormente os resultados de EDX mostraram a ausência do flúor no sistema binário (1-x)$In(PO_3)_3$ – $xBaF_2$. Isto também foi comprovado com medidas de RMN do ^{19}F destas amostras as quais não apresentaram qualquer sinal que indicasse sua presença. Portanto o flúor esta saindo de alguma forma do vidro. O fato destes vidros serem higroscópicos, pode ocorrer que o hidrogênio das ligações P-OH presentes no vidro possam estar reagindo com o flúor formando HF que é muito volátil, de acordo com a seguinte reação:

$$BaF_2 + H_2O \rightarrow BaO + 2HF \qquad (6.4)$$

O pico isotrópico posicionado em –1,5 ppm está relacionado com a presença de espécies do grupo Q^0 (ortofosfato). Com o intuito de confirmar este resultado foi realizada a medida de RMN do ^{31}P do cristal de $InPO_4$ (ortofosfato de índio) que apresenta somente espécies do grupo Q^0. O espectro deste cristal apresentou um pico isotrópico posicionado em –4,6ppm. Este resultado é coerente ao obtido para o vidro, porém com um pequeno desvio de aproximadamente 3,0 ppm para a região de mais baixo campo. Este desvio é causado pelo efeito do Bário sobre o desvio químico do

^{31}P, pois o átomo de Bário que possui um menor percentual catiônico ($\cong$ 1.5) que o átomo de Indio ($\cong$ 3.7).

Outro fato evidenciado nos espectros das amostras vítreas com concentrações acima de x =0.3, foi um aumento relevante da intensidade dos picos do grupo ortofosfato em relação ao grupo pirofosfato, que por sua vez diminui. Esta relação praticamente se estabiliza acima de x = 0.5 com 50% de grupos pirofosfatos Q^1 e 50% de grupos ortofosfatos. Isto significa que está ocorrendo quebra das ligações dos dímeros (P_2O_7) para a formação de grupos ortofosfatos isolados (PO_4^-). Em concentrações acima de x =0.45 não há mais evidências da presença de espécies do grupo Q^2 (metafosfato) devido ao grande aumento na formação dos grupos piro e ortofosfato. Fato este também observado por Galant[24] em seu estudo.

A figura (6.16) mostra os espectros de RMN estático do ^{31}P do sistema binário (1-x) $In(PO_3)$ – x BaF_2 e do cristal $In(PO_3)_3$ e $InPO_4$. O espectro da amostra com x = 0.2 apresenta uma forma espectral muito semelhante ao vidro $In(PO_3)_3$. Acima de x = 0.3 a forma espectral começa a mudar apresentando uma diminuição nos ombros direito e esquerdo. Já com x = 0.5 a forma espectral se aproxima do espectro do cristal $InPO_4$. Desta forma podemos verificar a evolução da depolimerização dos grupos metafosfatos passando para grupos pirofosfatos e finalmente em grupos ortofosfatos.

USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

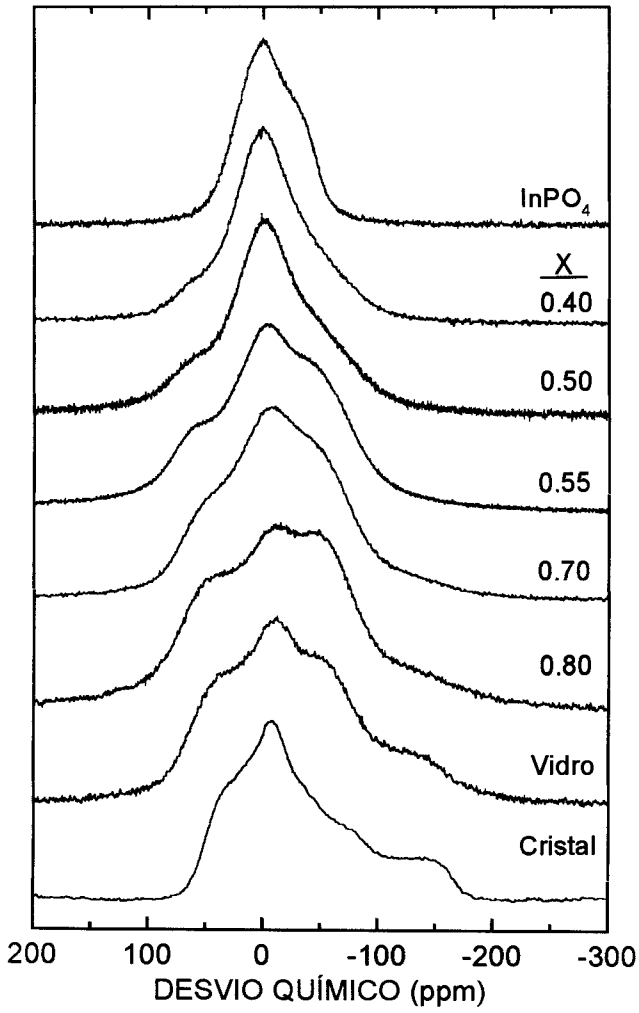


Figura 6.16 – Espectros de RMN de estático do ^{31}P medido na frequência de 161.8MHz do vidro $In(PO_3)_3$ variando o tempo de fusão.

Utilizando o mesmo procedimento realizado na simulação dos espectros estáticos dos vidros fosfatos, poderemos simular os espectros estáticos do sistema binário $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$. Estas simulações estão ilustradas nas figuras (6.17-21) e os parâmetros obtidos estão mostrados na tabela (6.9).

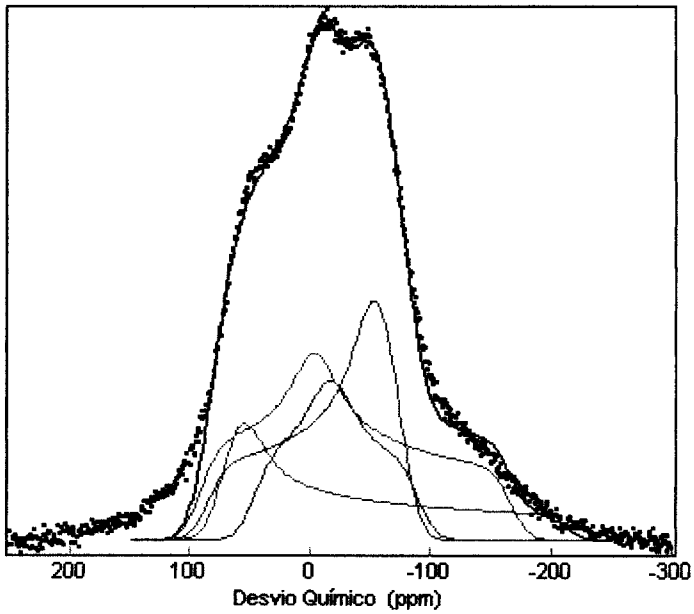


Figura 6.17 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.8In(PO_3)_3 - 0.2BaF_2$.

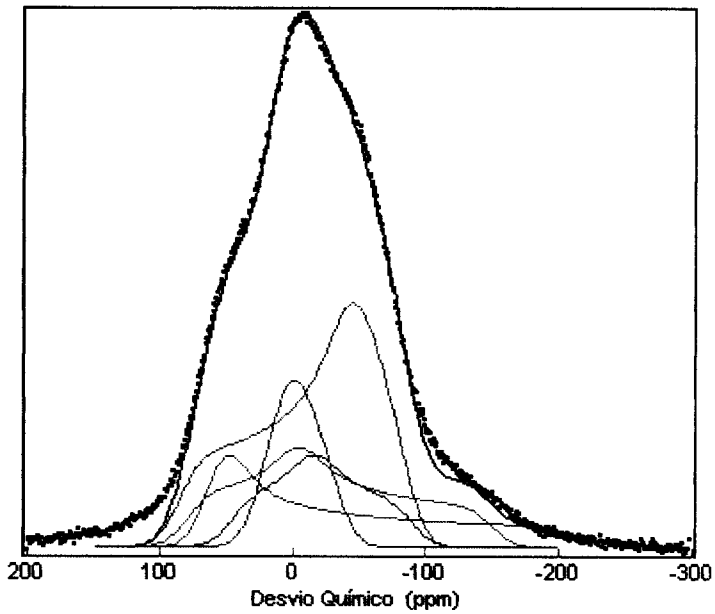


Figura 6.18 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.7In(PO_3)_3 - 0.3BaF_2$.

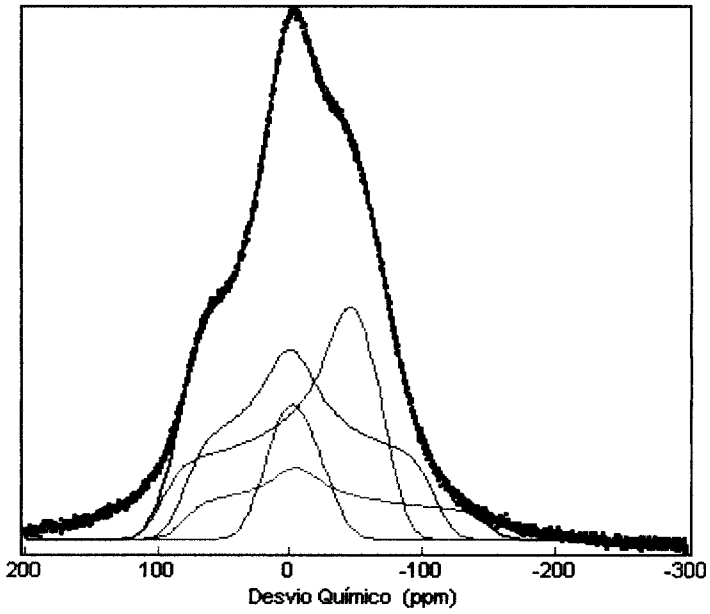


Figura 6.19 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.55In(PO_3)_3 - 0.45BaF_2$.

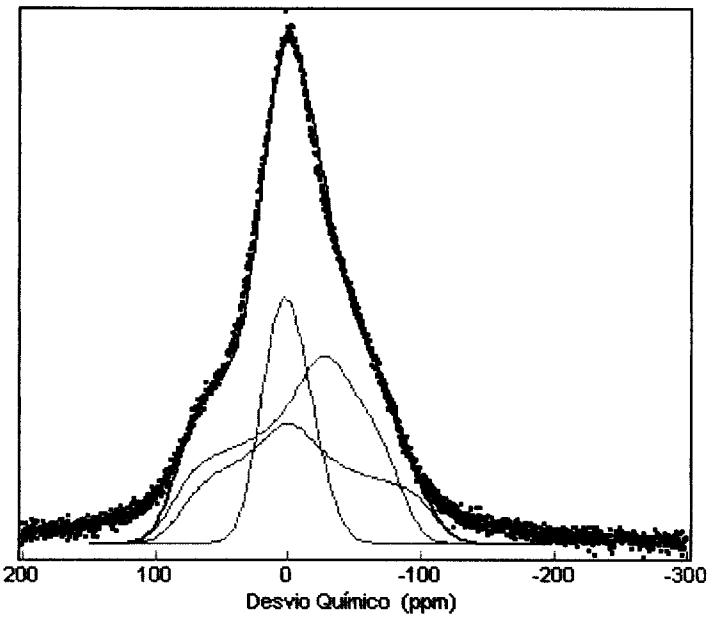


Figura 6.20 – Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.5In(PO_3)_3 - 0.5BaF_2$.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

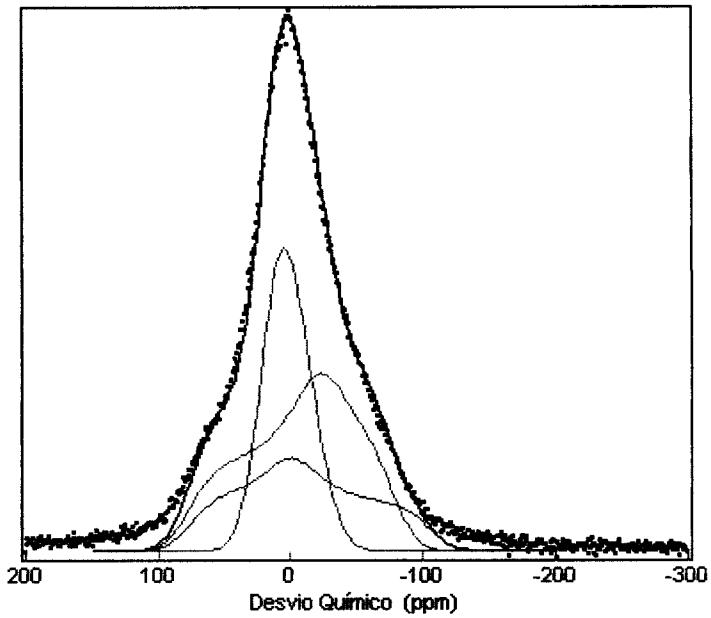


Figura 6.21– Simulação do espectro de RMN estático do ^{31}P do $0.4In(PO_3)_3 - 0.6BaF_2$.

O espectro do ^{31}P do $0.8In(PO_3)_3 - 0.2BaF_2$ foi simulado supondo a presença de grupos metafosfatos Q^2 (linha vermelha e azul), grupos terminais $Q^1(H^1)$ através de ligações do tipo P-OH (linha verde) e grupos terminais Q^1 através de ligações do tipo P=O (linha marrom). A relação entre as áreas foram de 53% para os grupos metafosfatos e 19% para os grupos terminais P-OH e 28% para os grupos terminais P=O. Podemos verificar uma diminuição nos grupos metafosfatos e um aumento nos grupos terminais P=O, comparado ao vidro fosfato $In(PO_3)_3$ com tempo de fusão de 1 hora.

A simulação do espectro estático do $0.7In(PO_3)_3 - 0.3BaF_2$ apresentou, além das linhas relacionada aos grupo metafosfatos e grupos terminais, uma nova linha relacionada ao grupo ortofosfato (Q^0) com uma área relativa de 13%. Estes resultados apresentaram ainda uma diminuição dos grupos metafosfatos para 36% e um aumento dos grupos terminais para 38%. Este aumento indica a provável

formação de grupos pirofosfatos P_2O_7 (Q^1). Já o espectro do $0.55In(PO_3)_3 - 0.45BaF_2$ mostra uma forte diminuição na linha relacionada aos grupos metafosfatos para 15%.

A partir do espectro do $0.5In(PO_3)_3 - 0.5BaF_2$ não temos mais indícios da presença dos grupos metafosfatos (Q^2), o que está de acordo com o espectro de ^{31}P MAS-RMN. Apresentando somente as linhas relacionadas aos grupos pirofosfatos e ortofosfatos. A linha relacionada com o grupo ortofosfato apresentou um aumento significativo na área para 23%. Este aumento é ainda mais intenso no espectro do $0.4In(PO_3)_3 - 0.6BaF_2$ com uma área relativa de 31%.

Os resultados destas simulações mostram a evolução da depolimerização da cadeia de fosfatos com o aumento na concentração de BaF_2 no sistema binário $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$. Isto está de acordo com os resultados obtidos dos espectro de ^{31}P MAS-RMN, bem como os valores das componentes do tensor de anisotropia de desvio químico estão de acordo com os obtidos em outros vidros fosfatos conforme as tabelas (6.4) e (6.5). Portanto, podemos verificar que os resultados obtidos das medidas do ^{31}P MAS-RMN e estático do sistema vítreo $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$ estão de acordo com os resultados obtidos pelas técnicas de espalhamento Raman e EDX.

Tabela 6.9 – Parâmetros obtidos dos espectros do ^{31}P estático do sistema binário (1-x) $In(PO_3)_3 - xBaF_2$.

x	Q^n	δ_{isso} (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	η	Área Relativa (%)
0.2	Q^1	-15.0	150.0	0.25	28
	$Q^1(H^1)$	-20.0	-105.0	0.90	19
	Q^2	-26.0	-210.0	0.68	36
	Q^2	-27.0	-278.0	0.10	17
0.3	Q^0	-3.0	-45	0.80	13
	Q^1	-12.0	-105.0	0.40	38
	$Q^1(H^1)$	-20.0	150.0	0.90	13
	Q^2	-25.0	-188.0	0.68	21
	Q^2	-27.0	-255.0	0.15	15
0.45	Q^0	-2.0	-45.0	0.60	12
	Q^1	-10.0	157.0	0.40	38
	$Q^1(H^1)$	-14.0	-150.0	0.80	37
	Q^2	-25.0	-187.0	0.68	15
0.5	Q^0	-1.0	-45.0	0.40	23
	Q^1	-8.0	142.0	0.60	45
	$Q^1(H^1)$	-12.0	-150.0	0.80	32
0.6	Q^0	-1.0	-38.0	0.20	31
	Q^1	-8.0	127.0	0.65	44
	$Q^1(H^1)$	-11.0	-142.0	0.80	25

população dos grupos terminais de 24% para 48% com o aumento no tempo de fusão de 0.5h para 4h respectivamente.

Os espectros de RMN de alta resolução do ^{31}P do sistema binário $(1-x)InPO_3$-$xBaF_2$ mostraram um deslocamento nos picos isotrópicos para maiores valores em ppm com o aumento da concentração de fluoreto de bário, o que indica uma forte depolimerização da cadeia de metafosfatos (Q^2), levando a formação de grupos pirofosfatos (Q^1) e ortofosfatos (Q^0). Isto também pode ser observado na evolução dos espectros estáticos com o aumento da concentração de BaF_2 através dos parâmetros obtidos das simulações. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pelas técnicas de EDX e espalhamento Raman.

Todos os resultados levam a conclusão de que a presença de água reduz fortemente as cadeias de fosfatos alterando a estrutura e portanto as propriedades do vidro fosfato, bem como está relacionada com a ausência do átomo de flúor no sistema binário $(1-x)In(PO_3)_3 - xBaF_2$. Os resultados do difratograma de Raios-X do cristal $In(PO_3)_3$ mostraram que temos realmente a composição desejada para a fórmula do $In(PO_3)_3$[6]. Portanto estes problemas podem ter ocorrido durante o processo de fusão dos vidros, provavelmente por não terem sido preparados em atmosfera controlada.

6.6 - Referências

[1] – J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, **vol 1**, Interscience, New York, (1958).

[2] – J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Talant, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, **223**, 21, (1998).

[3] – R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids, **263&264**, 1, (2000)

[4] – J. Bentama, J. Durand, L. Cot, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **556**, 227 (1988).

[5] – D. Grando, Y. Messaddeq, P. Melnikov, L. F. C. Oliveira, S. J. L. Ribeiro, *J. Alloys and Compounds*, **275-277,** 81 (1998).

[6] – C.M. Moya, Dissertação de Mestrado – Preparação e caracterização estrutural dos vidros fluorofosfatos a base de $In(PO_3)_3$, Ciência e Engenharia de Materias, USP - São Carlos (2001).

[7] – G. Y. Guo, *Mat. Res. Bull.*, **34** (4), 621 (1999).

[8] – R. K. Brow., R. J. Kirkpatrick and G.L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids*, **116**, 39 (1990).

[9] – H. Eckert, *NMR Basic Princ. Prog.* **33**, 125 (1994).

[10] – B. C. Bunker, G. W. Arnold, J. A. Wilder, *J. Nom Cryst. Solids*, **64**, 291 (1984).

[11] – B. C. Sales, R. S. Ramsey, J. B. Bates, L. A. Boatner, *J. Nom Cryst. Solids*, **48**, 385, (1986).

[12] – U. Haubenreiser, U. Sternberg, A.-R.Grimmer, *Molec. Phys.*, **60**,151, (1987).

[13] – P. Hartmann, J. Vogel, B. Schnabel, *J. Mag. Res.* **A111**, 110 (1994).

[14] – J. P. Fletcher, S. H. Risburd, R. J. Kirkpatrick, *J. Mater. Res.*, **5** (4), 835 (1990).

[15] – R. K. Brow., Z. A. Osborne, R. J. Kirkpatrick, *J. Mater. Res,* 7, 1982 (1992).

[16] – M. Anma, T. Yano, A. Yasumori, H. Kawazoe, M, Yamane, *J. Non. Cryst. Solids*, **135**, 79 (1991).

[17] – R. K. Brow., D.R. Tallant, Z. A. Osborne, Y. Yang, D.E. Day, *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 188 (1991).

[18] – S.V. Dvinskiky, I.V. Murin, A.F. Privalov,A.A.Pronkin, E. Rössler, H.,-M. Vieth, *J.Nom-Cryst. Solids*, **240**, 79, (1998).

[19] – J. J. Videau, J. Portier and B. Pireou, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 385 (1982).

[20] – J.P. Flecher, S.H. Risburd, S. Hayashi, R.J. Kirkpatric, *Diffus. Defect Data*,**53&54**, 493, (1987).

[21] – R. K. Brow., D.R. Tallant, Z. A. Osborne, Y. Yang, D.E. Day, *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 188 (1991).

[22] – N.I. Yumashev, A.A. Prokin, L.V. Yumasheva., Sob. J. Glass. Phys. Ghem., **21**, 279, (1995).

[23] – B. V. R. Chowdari, S. W. Mok, J. M. Xie, R. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics*, **76**, 189, (1995).

[24] – V. E. Galant, E. V. Smirnova, L. N. Urusovskaya, *Fiz. I Khim. Stek.* **6**, 321 (1980).

Conclusões e Perspectivas

Os estudos de RMN do ^{1}H e do ^{7}Li realizados nos eletrólitos poliméricos géis EG/AC dopados com os sais de lítio ($LiNO_3$ e $LiClO_4$) e nos eletrólitos sólidos poliméricos HEC/DPOE dopado com $LiClO_4$ permitiram caracterizar a mobilidade do íon Li^+ e da cadeia polimérica. Estes resultados classificaram estes novos eletrólitos como bons condutores iônicos os quais são comparáveis aos novos eletrólitos poliméricos recentemente publicados em revistas científicas internacionais.

No momento esta sendo elaborado um trabalho para a publicação, referente ao estudo do material Poliéster (Etileno Glicol / Ácido Cítrico). Neste trabalho será apresentado um estudo da largura de linha e da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{7}Li em função da temperatura em amostras com diferentes viscosidades (197cP, 245cP, 582cP e 868cP). Os resultados foram obtidos utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear. Este trabalho foi desenvolvido com a colaboração da Dra. Adriane V. Rosário e do prof. Dr. Ernesto C. Pereira do Departamento de Química - LIEC - UFSCar, juntamente com o prof. Dr. Claudio J. Magon e o prof. Dr. José Schneider, do Instituto de Física de São Carlos - USP.

Recentemente o Prof. Dr. José Pedro Donoso e da Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka iniciaram trabalhos em colaboração com o prof. Dr. S.H. Chung, do Departamento de Física e Química da William Paterson University, New Jersey. Esta colaboração permitirá aprofundar ainda mais os estudos de RMN destes eletrólitos

INFORMAÇÃO

poliméricos com a aplicação da técnica de gradiente pulsados (*PFG – Pulse Field Gradient*) na determinação do coeficiente de difusão do ^{7}Li.

Durante os últimos anos, ambos trabalhos foram apresentados em conferências internacionais e nacionais, como por exemplo: *International Symposium on Polymer Electrolytes, International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, e nos Encontros de Física da Matéria Condensada.*

No estudo dos vidros fosfatos, os resultados obtidos pelas técnicas de EDX, Raman e RMN de alta resolução do ^{31}P do vidro fosfato $In(PO_3)_3$ permitiram verificar que a presença da água depolimeriza fortemente a cadeia de fosfatos por hidrolizar as ligações P-O-P levando a formações de dois grupos terminais P-OH. Outro problema encontrado foi a ausência do flúor no sistema vítreo binário (1-x) $In(PO_3)_3$ – x BaF_2, que também está relacionado com a presença da água onde os átomos de hidrogênio estariam reagindo com o flúor formando o HF que é volátil. Estes problemas foram causados pois os vidros não foram preparados em atmosfera inerte. Para evitar este problema recentemente o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Younes Messadeq do departamento de química de Araraquara - UNESP, adquiriu um equipamento capaz de preparar e fundir os vidros em atmosfera controlada, o que permitirá dar continuidade a estes estudos eliminando a presença indesejável da água nestes vidros durante os processos de preparação e fundição, o que permitirá determinar com eficácia o grau de polimerização das cadeias de fosfato bem como determinar como a adição do BaF_2 altera a estrutura do vidro fosfato.

Durante os últimos anos, os vidros fosfatos $In(PO_3)_3$ e o sistema vítreo binário, foram apresentados em conferências internacionais e nacionais, como por exemplo: *International Congress on Glass, International Symposium on Non-*

Crystalline Solids in Brazil, *Brazilian Symposium on Glass and Related Materials*, e nos *Encontros de Física da Matéria Condensada*.

Apesar dos problemas encontrados no estudo dos vidros fosfatos, este trabalho teve muita utilidade para o aprimoramento das técnicas utilizadas na preparação e caracterização dos vidos fosfatos.

Apêndice

A1 - Programa de Cálculo dos Tensores da Anisotropia de Desvio Químico

Com o intuito de analisar os espectros do sistema vítreo $In(PO_3)_3 - BaF_2$, houve a necessidade de fazer um programa para calcular a anisotropia de desvio químico de amostras policristalinas. Anteriormente o Prof. Dr. Eduardo Azevedo desenvolveu um programa que faz estes cálculos, porém não era muito prático e rodava no ambiente DOS. A linguagem utilizada na programação tinha sido o fortran. Com base nisto fizemos um novo programa para o cálculo da anisotropia de desvio químico para amostras policristalinas que fosse prático e rodasse no ambiente windows. Para tanto, utilizamos o programa C++ Builder versão 4.0. da Borland para elaboração do programa. Este programa foi desenvolvido com a colaboração do Prof. Dr. Eduardo Azevedo, Dr. Antoino Carlos Bloise Jr. e Ms. José Fernando de Lima, no Instituto de Física de São Carlos – USP.

A figura (A1) ilustra a janela de trabalho do programa. Todas as funções se encontram na mesma janela, facilitando muito a sua operação. Este programa permite ao usuário calcular a forma espectral da anisotropia de desvio químico para valores de $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$.

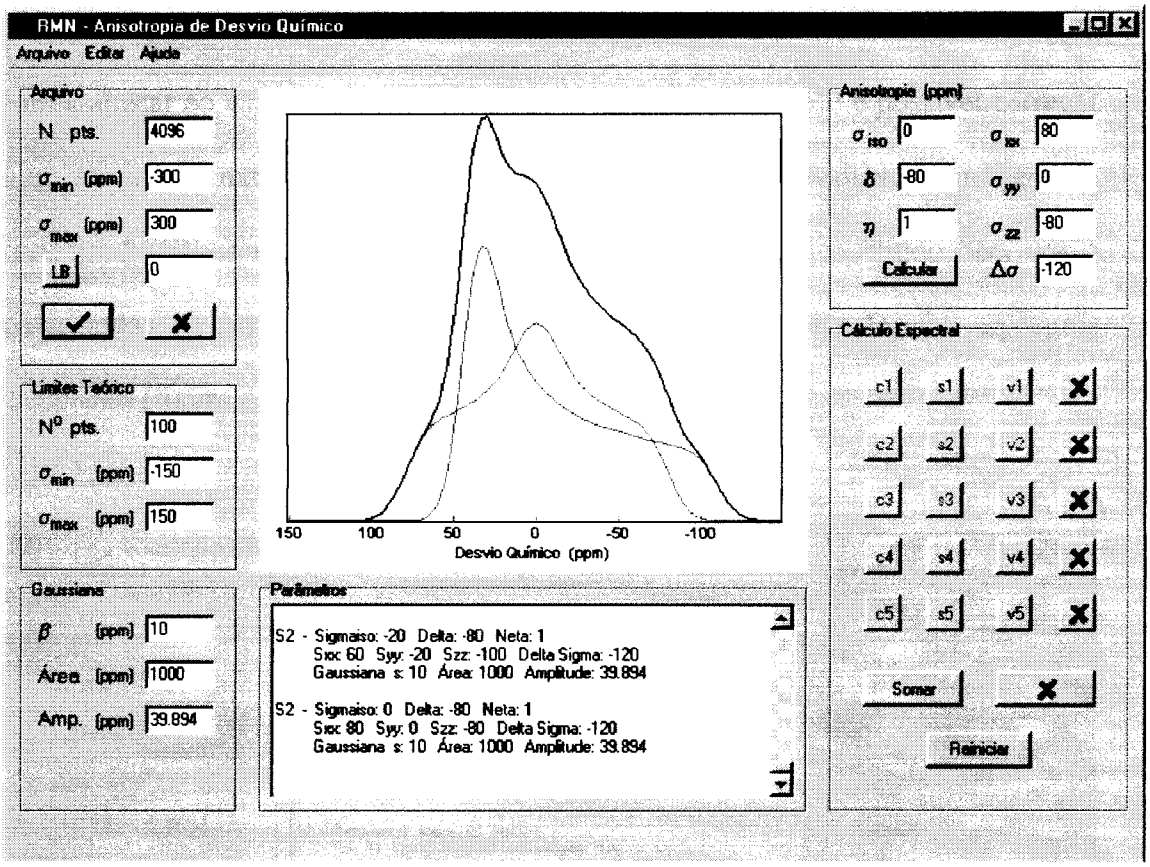


Figura A.1 – Ilustração da janela principal do programa.

Ao inserir os valores de σ isotrópico, δ e η o programa calcula os tensores de anisotropia σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz} e a largura da anisotropia $\Delta\sigma$. Entrando com os valores dos limites espectrais (em ppm), número de pontos do espectro, e com os valores de alargamento β (em ppm - responsável pela convolução do espectro com uma forma de linha gaussiana) e a área (u.a.). Ao selecionar a tecla c1, o cálculo da forma espectral é executado e armazenado numa matriz. Selecionando s1, os valores armazenados serão plotados no gráfico ao centro da janela e alocados numa outra matriz, portanto estes dados não serão perdidos ao realizar um outro cálculo. A tecla v1 apenas limpa o gráfico sem perder os valores alocados em s1. Já a última tecla da mesma linha apaga os valores armazenados em s1. Uma das vantagens do programa

é permitir somar os cálculos das formas espectrais (limitado em 5 espectros) de forma ajustar ao espectro medido experimentalmente. Para tanto é possível carregar arquivos no formato ASCII, bem como salvar os cálculos realizados também no formato ASCII. Na opção "Editar" é possível copiar o gráfico obtido bem como obter todos os parâmetros dos cálculos realizados para todas formas espectrais calculadas (figura A2).

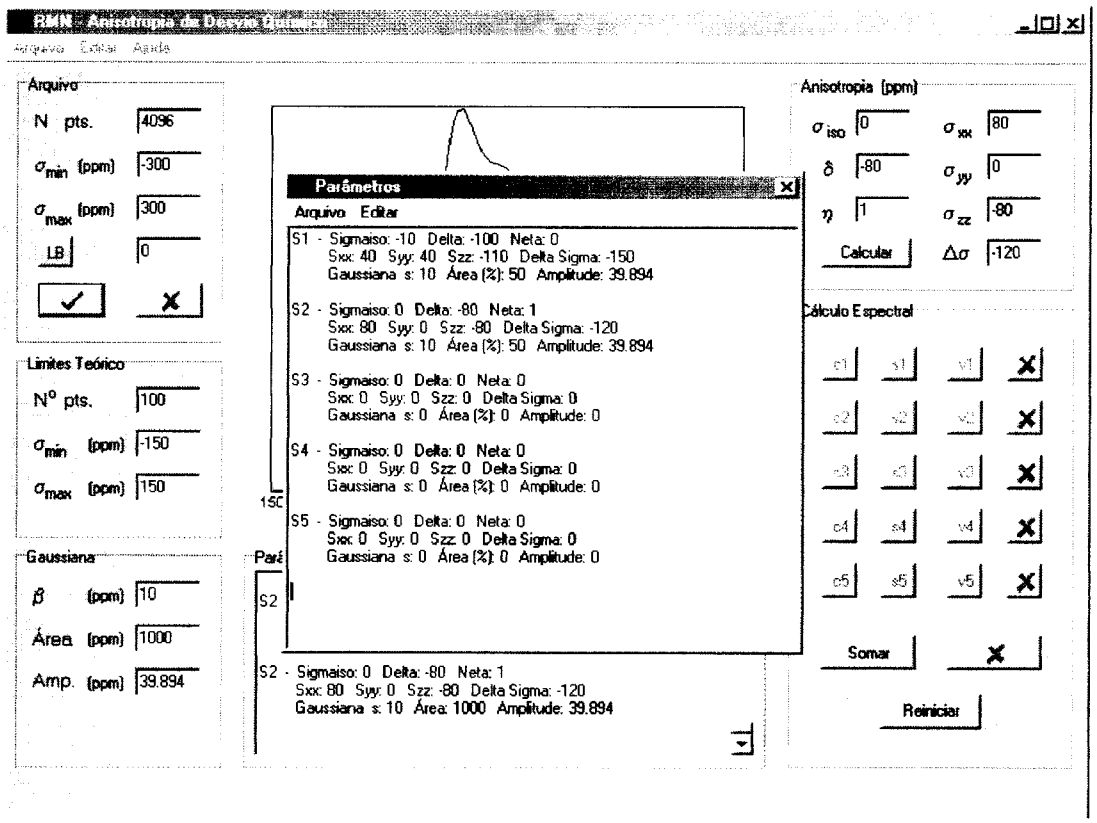


Figura A.2 – Ilustração da janela de parâmetros dos cálculos executados no programa.

A2 – Código do Programa

A seguir será exposto somente a parte principal do código programa.

```
Unit1
//---------------------------------------------------------------------------
#include <vcl.h>
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <iostream.h>
#pragma hdrstop
#include "Unit1simulat91.h"
#include "Unit2simulat91.h"
#include "Unit3simulat91.h"
//---------------------------------------------------------------------------
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm1 *Form1;

int nx, wmin, w1,n;
double sigmapas[3][3], sigmapas1[3][3], sigmapas2[3][3], sigmapas3[3][3],
sigmapas4[3][3],sigmapas5[3][3], ppmpp, phi, sigmaiso, sigmaiso1, sigmaiso2,
sigmaiso3, sigmaiso4, sigmaiso5, delta, delta1, delta2, delta3, delta4, delta5,
neta, neta1, neta2, neta3, neta4, neta5, deltasig, deltasig1, deltasig2,
deltasig3, deltasig4, deltasig5, g, g1, g2, g3, g4, g5, a, a1, a2, a3, a4, a5,
amp, amp1, amp2, amp3, amp4, amp5;

double bo[3], costheta[8000], sintheta[8000], dcostheta[8000],
spectrum[1000], gaussf[1000], specsmooth[1000],s[1000],s1[1000],s2[1000],
s3[1000],s4[1000],s5[1000],st[1000],x1[8192],y1[8192],x11[8192],y11[8192],
yo[8192];
//---------------------------------------------------------------------------
__fastcall TForm1::TForm1(TComponent* Owner)
    : TForm(Owner)
{
}
//---------------------------------------------------------------------------
void __fastcall TForm1::AbrirClick(TObject *Sender)
{
  int i;

  FILE *arquivo;

  for(i=1; i<=8192; i++)
  {
```

```
    x1[i]=0; y1[i]=0;
  }

  if(OpenDialog1->Execute())
  {
  arquivo=fopen(OpenDialog1->FileName.c_str(),"r");

    n=1;
    while(!feof(arquivo))
    {
      fscanf(arquivo,"%lf %lf\n", &x1[n], &y1[n]);
      n++;
    }
  fclose(arquivo);
  }

  Form1->Edit15->Text=FormatFloat("0.##",n-1);

}
//---------------------------------------------------------------------------
void __fastcall TForm1::SalvarClick(TObject *Sender)
{
 int i;

  FILE *arquivo1;

  if(SaveDialog1->Execute())
  {
    arquivo1=fopen(SaveDialog1->FileName.c_str(),"w");

    for(i=1; i<=nx; i++)
    {
      fprintf(arquivo1,"%lf %lf %lf %lf %lf %lf %lf\n", (i/ppmpp)+wmin, s1[i],
s2[i],
       s3[i], s4[i], s5[i], st[i]);
    }
    fclose(arquivo1);
  }
}
//---------------------------------------------------------------------------
void __fastcall TForm1::Button1Click(TObject *Sender)
{
  int i,j,n=3;

  i=0;
  j=0;

  for (i=0; i<n; i++)
    {
```

```
    for (j=0; j<3; j++)
      {
      sigmapas[i][j]=0;
      }
    }

  sigmaiso=Form1->Edit1->Text.ToDouble();
  delta=Form1->Edit2->Text.ToDouble();
  neta=Form1->Edit3->Text.ToDouble();

  sigmapas[0][0]=-(neta+1)*(delta/2)+sigmaiso;
  sigmapas[1][1]=(neta-1)*(delta/2)+sigmaiso;
  sigmapas[2][2]=delta+sigmaiso;

  deltasig = (sigmapas[2][2])-0.5*(sigmapas[0][0]+sigmapas[1][1]);

  Form1->Edit4->Text=FormatFloat("0.###",sigmapas[0][0]);
  Form1->Edit5->Text=FormatFloat("0.###",sigmapas[1][1]);
  Form1->Edit6->Text=FormatFloat("0.###",sigmapas[2][2]);
  Form1->Edit14->Text=FormatFloat("0.###",deltasig);
}
//---------------------------------------------------------------------------
void __fastcall TForm1::Button3Click(TObject *Sender)
{
  int p,i,j;
  double theta, argtheta, cosphi, sinphi, omega, omega1, pi,k,l,wmax,so;

// Limites Espectrais //

  wmin=Form1->Edit7->Text.ToDouble();
  wmax=Form1->Edit8->Text.ToDouble();
  nx=Form1->Edit9->Text.ToDouble();

  ppmpp=(double)nx/(wmax-wmin);

// Deleta as variaveis!

  for(p=0; p<3; p++)
    {bo[p]=0;}
  for(p=1; p<=8000; p++)
    {costheta[p]=0; sintheta[p]=0; dcostheta[p]=0;}
  for(p=1; p<=1000; p++)
    {spectrum[p]=0; s[p]=0;}

// Calcula o espectro[w1]!

  pi=4*atan(1);
  p=1;
```

```
dcostheta[1]=0;
spectrum[0]=0;

for (theta=1; theta<=362; theta=theta+0.5)
  {
  argtheta=(theta-1);
  costheta[p] = cos(argtheta*pi/180);
  sintheta[p] = sin(argtheta*pi/180);

   if(p>1)
   dcostheta[p]=fabs(costheta[p]-costheta[p-1])+ dcostheta[p];
   else
   dcostheta[p]=0;

  for (phi=0; phi<=360; phi=phi+0.5)
    {
    cosphi=cos(phi*pi/180);
    sinphi=sin(phi*pi/180);
    bo[0]=cosphi*sintheta[p];
    bo[1]=sinphi*sintheta[p];
    bo[2]=costheta[p];

    omega = sigmapas[0][0]*bo[0]*bo[0]+
          sigmapas[1][1]*bo[1]*bo[1]+
          sigmapas[2][2]*bo[2]*bo[2];

    omega1 = (omega-wmin)*ppmpp;

    w1 = int(omega1+0.5);
    w1 = max(w1,0);
    w1 = min(w1,nx+2);
    spectrum[w1] = dcostheta[p] + spectrum[w1];
    }
  p++;
  }
```

// **Convolução com Gaussiana!**

```
g = Form1->Edit11->Text.ToDouble();
a = Form1->Edit12->Text.ToDouble();

if(g>0)
{
amp = a/sqrt(2*pi*g*g);

  for(i=1; i<=nx; i++)
  {
    s[i]=0;
    for(j=1; j<=nx; j++)
```

```
        {
        k = (i/ppmpp)+wmin;
        l = (j/ppmpp)+wmin;
        s[i]=s[i]+(a/sqrt(2*pi*g*g))*exp(-((k-l)*(k-l))/(2*g*g))*spectrum[j];
        }
      }
    }
    else
    {
    a=0;
    Form1->Edit12->Text=FormatFloat("0",a);
    amp=0;
      for(i=1; i<=nx; i++)
      {
        s[i]=spectrum[i];
      }
    }
    Form1->Edit13->Text=FormatFloat("0.###",amp);

    getch();
}
//---------------------------------------------------------------------------
```

Anexo

Nesta seção colocaremos os trabalhos publicados durante o desenvolvimento do doutorado.

1) "DSC AND SOLID SATE NMR CHARACTERIZATION OF HYDROXYETILCELLULOSE/POLYETHER FILMS"

A.M. Regiane, C.E. Tambelli, A. Pawlika, A.S.Curvelo, A. Gandini,J.-F.LeNest, J.P. Donoso.

Polymer International, 49, (9), 960-964, (2000)

Resumo:

Filmes finos sólidos de hidroxietilcelulose/poliéter foram obtidos pela reação de grafitização das HEC com diisociantatos e foram caracterizados por DSC, FTIR, RMN e pela técnica de impedâncias complexas. A transparência dos filmes na faixa visível do espectro eletromagnético, o baixo Tg, a boa mobilidade da cadeia e da condutividade iônica de 8.8 x 10^{-4}S/cm à 333K, mostra que estes filmes podem ser utilizados como eletrólitos sólidos em dispositivos eletrocrômicos.

2) "NUCLEAR MAGNETIC RESSONANCE AND CONDUCTIVITY STUDY OF HEC/POLYETHER BASED POLYMER ELECTROLYTES"

C.E. Tambelli, J.P. Donoso, A.M. Regiani, A. Pawlicka, A. Gandini, J.F. LeNest; *Electrochimica Acta,* **46** (10-11) 1665-1672 (2001).

Resumo:

Medidas de RMN do ^{1}H e do ^{7}Li e condutividade iônica foram realizadas nos eletrólitos poliméricos formados por hidroxietilcelulose (HEC), diisocianato de poli(oxido de etileno) (DPOE) e $LiClO_4$. Os experimentos de RMN mostraram qualidades associadas com a mobilidade o íon Li^+ e da cadeia no eletrólito polimérico, pela presença do máximo bem definido da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^{1}H e do ^{7}Li. A simples banda de absorção no espetro do próton e a relaxação exponencial do ^{1}H e do ^{7}Li indicam que os eletrólios poliméricos HEC/DPOE:$LiClO_4$ são predominantemente amorfos. Os valores da condutividade a.c. estão acima de 10^{-4}S/cm à 370K são pouco maiores nas amostra com maior quantidade de oxigênios na molécula da HEC. Os parâmetros estimados dos dados indicam que a condutividade e a mobilidade do Li^+ a da cadeia polimérica são comparáveis aos encontrados no eletrólito polimérico PEO:$LiClO_4$.

3) "NMR STUDY OF THE POLYMER ELECTROLITE FORMED BY ETHYLENE GLYCOL, CITRIC ACID AND $LiClO_4$"

C.E. Tambelli, J.P. Donoso, C.J. Magon, J. Scheneider, E.C. Pereira, A.V. Rosário; *Molecular Crystal & Liquid Crystal*, **374**, 141-146, (2002)

Resumo:

Neste trabalho apresentamos a forma de linha e o tempo de relaxação spin-rede do ^1H e do ^7Li do eletrólito polimérico obtido da polimerização do etileno glicol e ácido cítrico com sal de lítio. Os dados do ^7Li indicam que a forma de linha e a relaxação spin-rede é afetada pelo acoplamento do momento quadrupolar com o gradiente de campo elétrico. A energia de ativação para o movimento do lítio obtida dos dados de relaxação é de 0.23eV. Os parâmetros dinâmicos obtidos dos dados de RMN indicam que a mobilidade do lítio no eletrólito polimérico EG/AC:$LiClO_4$é comparável aos encontrados nos eletrólitos gel polimérico e plasticizantes.