

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Física de São Carlos

Departamento de Física e Informática

**Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^7Li) dos
compósitos formados por POE: LiClO_4 e aluminas.**

Cássio de Campos Tambelli

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física de São Carlos, USP, para
obtenção do título de Mestre em
Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

USP/IFSC/SBI

São Carlos - São Paulo

2000



8-2-001336



**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CASSIO
DE CAMPOS TABELLI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02 DE JUNHO DE 2000**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Pedro Donoso/Gonzalez/IFSC-USP

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza/UFSCar

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka/IQSC-USP

*“Dedico este trabalho à minha esposa
e aos meus pais.”*

Agradecimentos:

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

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

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

Ao prof. Dr. Milton Ferreira de Souza pelo fornecimento das aluminas utilizadas neste trabalho, bem como pelas importantíssimas discussões e também pela amizade.

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

Ao prof. Dr. Horácio Carlos Panepucci pelas sugestões e amizade.

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

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

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

Aos amigos do laboratório Antonio, Caio (meu irmão), Roberto, Marcelo, J. Fernando, Leandro e os demais que aqui já trabalharam, pelas boas e interessantes discussões, pelo convívio e pelas agradáveis e divertidas conversas.

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

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

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

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

Às secretárias do grupo, Leila Lamon e Isabel Ap. Rossato, pela ajuda e colaboração.

À amiga Débora L. Makino por sua sinceridade e honestidade durante todos estes anos de convívio social e por sua presente dedicação e amizade.

Aos amigos Ivãn, Claudia, Fabricio, J. Felix, Cristiane, Marcelo e tantos outros que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À todos os funcionários e docentes do IFSC-USP.

À FAPESP, CNPq e FINEP pelo suporte financeiro.

Aos profs. Drs. Ernesto C. Pereira (UFSCar) e Agnieszka J. Pawlicka (IQSC-USP) pela participação na banca examinadora.

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

À minha esposa Karine, que tanto amo, pelo apoio e otimismo sempre presente.

Índice

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	viii
Resumo	ix
Abstract	x
Introdução	xi
1 Compósitos de eletrólitos poliméricos	1
1.1 O interesse nos eletrólitos poliméricos	1
1.1.1 Aplicação em baterias	2
1.2 Eletrólitos poliméricos	3
1.2.1 O poli(óxido de etileno)	5
1.2.2 Eletrólitos poliméricos com base de POE	8
1.2.3 Recentes pesquisas nos compósitos de eletrólitos poliméricos	12
1.3 Os compósitos abordados neste trabalho	20
2 Princípios da Ressonância Magnética Nuclear	21
2.1 Introdução	21
2.2 Efeito Zeeman	23
2.2.1 A precessão nuclear	26
2.2.2 Diferença de populações.....	27
2.3 Pulsos de RF	29
2.4 Precessão da magnetização	33
2.5 Sinal de RMN	37
2.6 Interação dipolar magnética	39
2.7 Motional Narrowing	43
2.8 Relaxação magnética nuclear	45
2.8.1 Tempos de relaxação	46
2.8.2 Equações de Bloch	49
2.8.3 Teoria da relaxação	50

2.8.4 Relaxação dipolo-dipolo.....	59
2.9 Dupleto de Pake.....	65
2.10 Interações quadrupolares.....	67
2.10.1 Relaxação quadrupolar.....	70
3 Caracterizações e Métodos experimentais	72
3.1 Preparação dos compósitos.....	72
3.2 Caracterização das partículas.....	74
3.2.1 Porosidade e área específica (BET).....	74
3.2.2 Tamanho de partícula.....	80
3.3 Análise Térmica - DSC.....	86
3.4 Condutividade.....	92
3.5 O espectrômetro de RMN de campo magnético variável.....	98
3.5.1 Ressonador.....	99
3.5.2 O receptor de RF.....	101
3.5.3 Sistema de alta temperatura.....	102
3.5.4 Sistema de baixa temperatura.....	103
3.6 O espectrômetro Varian de campo magnético de 9,4 Tesla.....	104
3.7 Medidas de Ressonância Magnética.....	106
3.7.1 Técnicas de medidas da forma da linha de ress. e taxas de relaxação. ...	107
4 Estudo de Ressonância Magnética Nuclear.....	115
4.1 RMN do ^1H	115
4.1.1 Forma e estreitamento da linha espectral do ^1H	115
4.1.2 Relaxação spin-rede.....	121
4.2 RMN do ^7Li	129
4.2.1 Forma e estreitamento da linha de ressonância.....	129
4.2.2 Relaxação spin-rede do ^7Li	139
Conclusões	156
Referências Bibliográficas	160

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - O poli(óxido de etileno) POE na conformação TGTG' (trans-gauche) - helicoidal.....	7
FIGURA 1.2 - Modelo estrutural simplificado da fase cristalina da cadeia do POE _n :M ⁺ X ⁻	10
FIGURA 2.1 - Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0 \hat{k}$	23
FIGURA 2.2 - Diagrama de energia.....	25
FIGURA 2.3 - Níveis de energia Zeeman para spin com $l = 3/2$	26
FIGURA 2.4 - Magnetização resultante da diferença de populações.....	28
FIGURA 2.5 - Corrente contínua atravessando a bobina.....	29
FIGURA 2.6 - Corrente alternada atravessando a bobina.....	29
FIGURA 2.7 - Componentes (B_{1h} e B_{1ah}) circularmente polarizadas do campo magnético oscilante B_1 , onde B_{1h} tem velocidade angular ω e B_{1ah} tem velocidade angular $-\omega$. B_{1h} e B_{1ah} rotacionam no plano x-y.....	30
FIGURA 2.8 - Componentes B_{1h} e B_{1ah} no sistema nuclear.....	31
FIGURA 2.9 - Efeito do campo magnético \vec{B}_1 sobre o momento magnético $\vec{\mu}$	32
FIGURA 2.10 - Magnetização resultante de ligeiro excesso de spins no estado Ψ	34
FIGURA 2.11 - Agrupamento dos momentos magnéticos nucleares de estado Ψ devido a atuação do campo magnético rotante \vec{B}_1	35
FIGURA 2.12 - Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15°, 90° e 180°.....	36
FIGURA 2.13 - (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) tensão oscilatória, (c) respectiva transformada de Fourier.....	38
FIGURA 2.14 - O FID e sua transformada de Fourier.....	39
FIGURA 2.15 - Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de \vec{B}_0	40

FIGURA 2.16 - Separação das linhas espectrais.....	41
FIGURA 2.17 - (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear.....	42
FIGURA 2.18 - Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policrist.....	43
FIGURA 2.19 - Evolução da magnetização \overline{M} para o equilíbrio de duas formas diferentes.....	47
FIGURA 2.20 - Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsável pela magnetização.....	48
FIGURA 2.21 - Movimento ao acaso de um próton de uma molécula de água em relação ao outro, sendo B_0 aplicado segundo o eixo z ; r , θ e ϕ são as coordenadas polares do ponto B.....	51
FIGURA 2.22 - Função aleatória $f(t)$ que flutua muitas vezes num intervalo de tempo τ	54
FIGURA 2.23 - Variação da densidade espectral em função da frequência, para vários valores do tempo de correlação: τ_c longo ($\omega_0\tau_c \sim 10^{13}$), τ_c intermediário ($\omega_0\tau_c \sim 1$) e τ_c curto ($\omega_0\tau_c \sim 10^{-13}$).....	56
FIGURA 2.24 - Variação de T_1 com τ_c	57
FIGURA 2.25 - Interação dipolar magnética entre μ_1 e μ_2 (definição geométrica).....	59
FIGURA 2.26 - Diagrama de níveis de energia.....	61
FIGURA 2.27 - Logaritmo das taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$, em função do intervalo de temperatura.....	64
FIGURA 2.28 - Visão clássica de núcleos quadropulares: distribuição elipsoidal de carga.....	67
FIGURA 2.29 - Desdobramento e formas espectrais esperadas das interações quadropulares de 1ª e 2ª ordem.....	68
FIGURA 2.30 - Espectros esperados para um spin 3/2 de uma amostra policristalina: (a) primeira ordem e (b) componente central para a segunda ordem.....	69
FIGURA 3.1 - Distribuição média do raio dos poros da partícula α -Al ₂ O ₃	79
FIGURA 3.2 - Distribuição média do raio dos poros da partícula γ -Al ₂ O ₃	80
FIGURA 3.3 - (a) Sedimentação para diferentes tamanhos de partículas. (b) Mudança na absorvância devido a sedimentação.....	82
FIGURA 3.4 - Distribuição do diâmetro da partícula α -Al ₂ O ₃	84

FIGURA 3.5 - Distribuição do diâmetro da partícula γ -Al ₂ O ₃	85
FIGURA 3.6 - Secção transversal da célula DSC.....	87
FIGURA 3.7 - Curva DSC.	88
FIGURA 3.8 - Curvas de DSC (5°C/min). 1 - POE ₈ :LiClO ₄ ; 2 - POE ₈ :LiClO ₄ + 5% de γ -Al ₂ O ₃ ; 3 - POE ₈ :LiClO ₄ + 20% de γ -Al ₂ O ₃ ; 4 - POE ₈ :LiClO ₄ + 5% de α -Al ₂ O ₃ ; 5 - POE ₈ :LiClO ₄ + 20% de α -Al ₂ O ₃	90
FIGURA 3.9 - Porta amostras	93
FIGURA 3.10 - Sanduíche de eletrodos.....	94
FIGURA 3.11 - Câmara com controle de temperatura e umidade para medidas de impedância complexa.	95
FIGURA 3.12 - Gráfico mostrando a variação da condutividade de cada amostra em função da temperatura.....	96
FIGURA 3.13 - Diagrama em blocos do espectrômetro de RMN de campo magnético variável.....	98
FIGURA 3.14 - (a) Probe em corte, (b) circuito ressonante.	100
FIGURA 3.15 - Receptor do sinal de RMN.....	102
FIGURA 3.16 - Sistema de alta temperatura.....	102
FIGURA 3.17 - Sistema de baixa temperatura.....	103
FIGURA 3.18 - Probe “wide line” da Doty; à esquerda o probe fechado com a chaminé; à direita e acima corte do probe aberto mostrando o porta amostra; à direita abaixo mostra a visão inferior do probe com os capacitores variáveis...	105
FIGURA 3.19 - Esquema do magneto Varian com o probe conectado ao creostato para resfr.	106
FIGURA 3.20 - Sequência eco quadrupolar.....	109
FIGURA 3.21 - Sequência saturação recuperação	113
FIGURA 3.22 - Sequência eco quadrupolar com trem de pulsos.....	114
FIGURA 4.1 - Espectro de ressonância do ¹ H a 36 MHz do composto POE ₈ :LiClO ₄ + 20 % de γ -Al ₂ O ₃ a temperatura de 193 K.	116
FIGURA 4.2 - Estreitamento da linha de ressonância em função da temperatura do complexo polimérico e do composto com 20% γ -Al ₂ O ₃	118
FIGURA 4.3 - Gráfico da largura total $\Delta\nu$ da linha de ressonância do ¹ H a 36 MHz a meia altura, em função do inverso da temperatura do composto com 20% de γ -Al ₂ O ₃	120

FIGURA 4.4 - Gráficos da taxa de relaxação spin-rede do ^1H em função da temperatura.....	123
FIGURA 4.5 - Taxa de relaxação $1/T_1$ em função da temperatura do $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$ + 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$ + 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	125
FIGURA 4.6 - Superposição dos dados da taxa de relaxação no eletrólito polimérico e nos compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	127
FIGURA 4.7 - Espectro de ressonância do ^7Li da amostra preparada com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura de 183 K.....	130
FIGURA 4.8 - Espectro de ressonância do ^7Li da amostra preparada com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura de 183 K.....	132
FIGURA 4.9 - Espectro de ressonância do ^7Li da amostra preparada com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura de 243 K.....	133
FIGURA 4.10 - Evolução dos espectros de RMN com a temperatura dos compósitos preparados com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também do eletrólito polimérico $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$	135
FIGURA 4.11 - Estreitamento da linha central dos compósitos preparados com 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do eletrólito polimérico $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$	138
FIGURA 4.12 - Taxa da relaxação spin-rede em função da temperatura dos compósitos preparados com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também do eletrólito polimérico $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$. Recuperação da magnetização não exponencial para $T < 230\text{K}$ levando a duas constantes de tempo: quadrados pretos - tempo curto; círculos vermelhos - tempo longo.	141
FIGURA 4.13 - Recuperação da magnetização $M_z(t)$ para o compósito preparado com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para temperaturas que $M_z(t)$ tem comportamento exponencial.	143
FIGURA 4.14 - Recuperação da magnetização $M_z(t)$ para o compósito preparado com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para temperaturas que $M_z(t)$ tem comportamento bi-exponencial.	144
FIGURA 4.15 - Ajuste pelo modelo BBP da taxa de relaxação em função da temperatura dos compósitos preparados com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	145

FIGURA 4.16 - Superposição da componente longa da relaxação do eletrólito polimérico POE₈:LiClO₄ e dos compósitos preparados com 20% de α -Al₂O₃ e com 20% de γ -Al₂O₃ e com 5% de γ -Al₂O₃ 147

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 - Densidades espectrais e transições relacionadas.....	62
TABELA 3.1 - Resultados das medidas de BET e tamanho de partículas.....	85
TABELA 3.2 - Resultados da análise térmica por DSC dos compósitos poliméricos e do complexo puro preparados para este trabalho de dissertação.	92
TABELA 4.1 - Resumo dos parâmetros obtidos do estreitamento da linha de ressonância do compósito com 20% de γ -Al ₂ O ₃	121
TABELA 4.2 - Resumo dos resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede do ¹ H	126
TABELA 4.3 - Resumo dos resultados obtidos do estreitamento da linha central dos espectros do ⁷ Li em função da temperatura.	139
TABELA 4.4 - Resumo dos resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede do ⁷ Li	146

RESUMO

Os eletrólitos poliméricos formados com base de poli(óxido de etileno) POE e um sal alcalino, vem sendo motivo de grande interesse científico devido ao seu potencial de aplicações em dispositivos eletroquímicos. A condutividade iônica nestes sistemas resulta do fato que a macromolécula atua como solvente para o sal, deixando-o parcialmente dissociado. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para caracterizar as dinâmicas do spin nuclear do ^1H e do ^7Li visando investigar os mecanismos de transporte iônico dos compósitos de eletrólitos poliméricos baseados no $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4$ e partículas de α e γ -alumina. Foram feitas medidas da forma da linha de ressonância e da relaxação spin-rede nas frequências de 36 MHz (^1H) e 155,4 MHz (^7Li) em função da temperatura no intervalo de 170-350 K. Caracterizações físicas das partículas foram realizadas através das medidas de tamanho de partícula, porosidade e área superficial. Nos compósitos foram feitas medidas de análise térmica por DSC e de condutividade elétrica ac por impedância complexa. Os resultados de RMN do ^1H mostraram uma maior mobilidade das cadeias poliméricas para o compósito preparado com a dispersão de 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em massa, em relação ao eletrólito polimérico sem partículas. Nenhuma alteração foi observada nas medidas de largura de linha e relaxação spin-rede para os compósitos preparado com 5% de α ou γ -alumina. A mobilidade dos íons Li^+ apresenta um aumento quando é disperso 20% de α -alumina no complexo polimérico. Em contrapartida, a adição de 20% de γ -alumina não altera os valores da taxa de relaxação ($1/T_1$), porém um estreitamento da linha de ressonância em baixas temperaturas, em relação ao complexo polimérico, é observado. Os resultados serão discutido com base nas interações de ácido-base de Lewis.

ABSTRACT

Polymeric electrolytes based on poly(ethylene oxide) (PEO) and alkaline salts has been subject of scientific and technological interest due to its potential applications as solid electrolytes in electrochemical devices. The ionic conductivity of such electrolytes results from the fact that the macromolecule acts as a solvent for the salt, leaving it partially dissociated. Nuclear magnetic resonance (NMR) techniques were used to characterize the ^1H and ^7Li nuclear spin dynamics in order to investigate the transport properties associated to the ionic conduction mechanisms of polymeric composites based on $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4$ and particles of α and γ -alumina. NMR lineshapes and spin-lattice relaxation were measured at 36 MHz (^1H) and 155.4 MHz (^7Li) as a function of temperature in the range of 170-350 K. Physical characterization of the particles was realized by measuring the particle size distribution, porosity and superficial area. Differential scanning calorimetry (DSC) and ac electric conductivity of the composites were measured. ^1H NMR results show that the polymeric chains of the composite prepared with 20 wt.% of α -alumina has a greater mobility if compared with the unfilled polymeric material. No changes in linewidth and relaxation rates were observed following the addition of 5 wt.% of α or γ -alumina. The ^7Li mobility increases when 20 wt.% of α -alumina is added to the starting polymeric material. On the other hand, addition of 20 wt.% of γ -alumina do not alter the relaxation rates but produces a small change in linewidth. Results are discussed in accordance with the Lewis acid-base interaction.

INTRODUÇÃO

Os poliéters (polímeros), como uma regra geral, possuem a capacidade de complexar sais alcalinos, atuando como solvente deixa-os parcialmente dissociados. Com isto cria-se um meio, o qual o cátion se difunde, dando origem a condutividade iônica. Estes novos materiais, formados pela complexação do sal pelo polímero, são denominados de *condutores poliméricos iônicos* ou simplesmente de *eletrólitos poliméricos*.

O poli(óxido etileno), POE, pode ser citado como uma base de eletrólitos poliméricos que exhibe boas propriedades de complexação, alta flexibilidade e tem boa estabilidade mecânica em temperaturas acima da temperatura de fusão ($T_f \approx 338 - 343 \text{ K}$). Infortunadamente, uma alta concentração de fase cristalina limita a condutividade iônica nos eletrólitos com base de POE. Isto porque o requisito básico para a mobilidade iônica é que os movimentos iônicos são acoplados com os movimentos segmentários da fase amorfa das cadeias poliméricas^[1].

Vários procedimentos vem sendo estudados e empregados para que se possa aumentar a condutividade e diminuir a cristalinidade mantendo suas propriedades mecânicas e sua alta flexibilidade. Os métodos com melhores resultados são a formação de blendas poliméricas, que como o próprio nome diz, são blendas de polímeros, ou ainda a preparação de compósitos de eletrólitos poliméricos, que são formados através da dispersão de partículas condutoras ou isolantes em um eletrólito polimérico ^[2].

Pelo fato de a condutividade ser originada dos movimentos segmentários da fase amorfa, altos valores da condutividade iônica são observados acima da temperatura de fusão. Isto ocorre porque acima desta temperatura observa-se uma predominância da fase amorfa (também conhecida por elastômera). Consequente a isso, em baixas temperaturas, a condutividade decai grandemente. Outro fato conhecido é que os movimentos de segmentação das cadeias poliméricas iniciam a cerca da temperatura de transição vítrea T_g .

A crescente busca por estes novos materiais está na grande aplicabilidade tecnológica em baterias de estado sólido, dispositivos eletrocromáticos e sensores. Com o surgimento de aparelhos portáteis úteis ao dia a dia, como celulares por exemplo, e uma grande intensão do aprimoramento do sistema de armazenamento de energia em veículos, a busca por estes sistemas aumentou ainda mais, uma vez que eles possuem grandes vantagens tais como sua flexibilidade (pode-se formar eletrólitos poliméricos na forma de filmes flexíveis, permitindo que se desenhe a geometria dos dispositivos), ausência de problemas de corrosão, boa estabilidade termodinâmica definida na qual o eletrólito sólido não sofre nenhuma reação de decomposição.

Neste trabalho, que por sua vez estuda um composto de eletrólito polimérico, foi utilizado como polímero o POE - poli(óxido etileno) - e como sal alcalino o LiClO_4 - perclorato de lítio - para a formação do eletrólito polimérico $\text{POE}_n:\text{LiClO}_4$, onde o índice n representa a razão $[\text{O}]/[\text{Li}]$. Como partículas foram utilizadas duas aluminas, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com baixa área superficial específica ($A = 10 \text{ m}^2/\text{g}$) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com maior área superficial específica ($A = 200 \text{ m}^2/\text{g}$).

Com o finalidade de se caracterizar as dinâmicas tanto das cadeias poliméricas como dos íons Li^+ , utilizou-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear pulsada - RMNp - nos núcleos ^1H e ^7Li . O estudo é realizado através da

análise da forma de linha de ressonância e do tempo de relaxação spin-rede T_1 em função da temperatura (173 K à 363K), utilizando uma frequência de ressonância (frequência de Larmor) de 36 MHz para o ^1H e 155,4 MHz para o ^7Li . Foram feitas caracterizações tais como porosidade, tamanho e área superficial das partículas, DSC (Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Diferencial Exploratória) para se determinar as transições de fases dos compósitos e também impedância complexa, para se obter o comportamento da condutividade σ_{AC} em função da temperatura.

O plano deste trabalho se divide em: **Capítulo 1** - apresentação do material estudado (como se forma, sua aplicabilidade tecnológica, origem da condução etc.) e objetivo do estudo. **Capítulo 2** - neste capítulo serão apresentados princípios básicos para a RMN. **Capítulo 3** - aqui serão apresentados as caracterizações realizadas nas partículas e nos polímeros e os métodos experimentais empregados para as medidas de RMN. **Capítulo 4** - neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo de RMN, assim como uma discussão de todos os resultados obtidos de RMN e também das caracterizações realizadas. **Conclusões** - neste tópico encerra-se este trabalho com a apresentação das conclusões obtidas dos resultados mais importantes. **Referências** - aqui será exposta toda bibliografia e todos artigos publicados utilizados neste trabalho.

1 Compósitos de eletrólitos poliméricos

1.1 O interesse nos eletrólitos poliméricos

Ao longo dos últimos 15 anos, o interesse por materiais sólidos com propriedades de condução iônica vem crescendo dia após dia. Hoje este interesse é uma importante área de pesquisa tecnológica e que já possui seus próprios congressos e simpósios internacionais.

A crise do petróleo nos anos 70, mostrou a necessidade de se investir no desenvolvimento de baterias e células combustíveis apropriadas para o transporte automotivo elétrico. Nos anos 90, o desenvolvimento de equipamentos eletrônicos compactos de baixo consumo e também as preocupações ambientais, substituíram a crise do petróleo dos anos 70, como o fator de pressão, para o desenvolvimento tecnológico de sólidos iônicos, tanto para sua utilização em baterias como em sensores gasosos.

1.1.1 Aplicação em baterias

A principal característica de uma bateria - aquela que determina sua autonomia - é a densidade de energia (*energy density*), ou seja a quantidade de energia capaz de ser armazenada por unidade de massa, usualmente expressa em Wh/kg. As baterias de chumbo (Pb/PbO₂) fornecem 42 Wh/kg enquanto que as baterias de níquel-cádmio fornecem em torno de 50 Wh/kg. O último estágio de aperfeiçoamento das baterias atuais será a substituição do cádmio por um eletrodo negativo com base de hidretos metálicos, o que deverá permitir aproximar-se ao limite de 80 Wh/kg ^[3]. A performance oferecida por estas tecnologias são suficientes para permitir o desenvolvimento de uma primeira geração de carros elétricos, que por sua vez exigem o mínimo de 70 Wh/Kg ^[4]. Porém, para aumentar a autonomia destes será necessário dispor de baterias de energias específicas muito superiores ou de recorrer a pilhas de combustíveis.

As baterias convencionais contém um eletrólito líquido, geralmente uma solução aquosa de hidróxido de potássio ou ácido sulfúrico. Este líquido oferece bons contatos com os eletrodos e uma alta condutividade iônica. Entretanto, ânions e cátions possuem mobilidades comparáveis e de fluxos simultâneos, dando origem a dois grandes problemas: (i) corrosão dos eletrodos, e (ii) consumo do solvente (água) durante a recarga. Estes processos provocam liberação de gases, impedindo com isto a fabricação de sistemas selados. Outra desvantagem é a formação de camadas isolantes de PbSO₄ e Zn(OH)₂ nos eletrodos.

Contudo antes que se pudesse atingir o estágio de comercialização das baterias de estado sólido, a tecnologia necessitou dar solução a vários problemas: (i) mudanças de volume e modificações do arranjo geométrico do sistema; (ii) impedância do eletrólito; (iii) compatibilidade dos materiais; (iv) sua manufatura; (v) reciclabilidade. Vários tipos de baterias recarregáveis tem sido desenvolvidas por empresas como a Sony, a Sanyo e a Matsushita (Japão); a Eveready, a Honeywel e a ATT (USA); a SAFT (França); a Moly Energy e o Institut de Recherches d'Hydro-Québec (Canadá).

Com a progressiva redução das dimensões dos aparelhos portáteis e telefones celulares, a busca por baterias ainda menores, de espessura fina e formato flexível cresce a cada dia. Entretanto, a tecnologia de eletrólitos líquidos não consegue responder as exigências de flexibilidade no formato, limitado a formas cilíndricas ou prismáticas. Para tanto, as baterias recarregáveis de lítio com base de eletrólitos poliméricos responde a exigência de flexibilidade, contudo após anos de pesquisas e desenvolvimento da tecnologia, seus funcionamentos são ineficientes a temperatura ambiente. Estas limitações assim como as mais recentes descobertas nesta área de baterias foram discutidas recentemente na 12^a Conferencia Internacional de Sólidos Iônicos, realizada em Grécia ^[5].

1.2 Eletrólitos poliméricos

Um eletrólito polimérico é o complexo entre um polímero, como o poly(óxido etileno), POE, e um sal alcalino (LiClO_4 , LiBF_4). A própria macromolécula atua como

um solvente para o sal, deixando-o parcialmente dissociado na matriz polimérica, dando assim, origem a condutividade iônica ^[6].

Os eletrólitos poliméricos, em geral, são sistemas semi-cristalinos, nos quais coexistem as fases cristalinas (do POE puro e de complexo POE:LiX) e amorfas (POE:LiX). Estudos de espectroscopia infravermelha e Raman forneceram a evidência direta da coordenação dos cátions pelo polímero ao ser observados os modos vibracionais em baixas frequências (região de 660-670 cm^{-1}), que por sua vez estão associados com as interações cátion - oxigênio ^[7].

Nos eletrólitos líquidos os íons se movem com sua esfera de coordenação intacta, no estado sólido isto não ocorre. Neste caso, os grupos que coordenam os íons estão ligados à própria cadeia polimérica e portanto não podem ser transportados por longas distâncias. É necessário então, que os íons consigam, de alguma forma, dissociar-se de sua esfera de coordenação, para poderem movimentar-se através da matriz polimérica. Tanto os cátions (Li^+ , por exemplo) como os ânions (ClO_4^- e BF_4^- por exemplo) apresentam mobilidade nos eletrólitos poliméricos. O essencial para que ocorra o transporte iônico nestes materiais é a habilidade de “trocas” entre sítios de coordenação nos ligantes poliméricos, o que Armand chama de um permanente processo de solvatação e dessolvatação ^[8]. Porém, para que os íons possam ser transportados num polímero sólido é necessário, além da rápida troca entre os grupos ligantes, que as cadeias poliméricas também se movimentem para assim criar novos sítios de coordenação para os quais os cátions possam migrar. O nível da mobilidade, e portanto da condutividade, dependerá da probabilidade de se criar sítios de coordenação adequados próximos aos sítios ocupados. Quanto maior for a dinâmica

da cadeia polimérica, maior a probabilidade de se criar os referidos sítios. É por isto que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre apenas na região amorfa dos complexos, acima de temperatura de transição vítrea ^[7,9,10]. A condutividade nestes complexos entre um poliéter e um sal dependem dos movimentos chamados de segmentários, das cadeias poliméricas, sendo necessária uma grande mobilidade das cadeias para se ter uma difusão iônica rápida ^[11].

1.2.1 O poli(óxido de etileno)

Sintetizado pela primeira vez no século passado, por Laurenço e Wurtz, o poli(óxido de etileno) POE, juntamente com outros polímeros, deram início a um longo caminho científico a ser percorrido por várias gerações de cientistas. Na década de 20, por exemplo, foi possível sintetizar polímeros com massa molecular acima de 10^5 , e a produção comercial de polímeros de altas massas moleculares somente tornou-se possível nos anos 50. A partir disto, juntamente com novas descobertas científicas, seguiu para o POE um crescimento bastante acelerado das possíveis aplicações tecnológicas deste polímero. Mas foi entre as décadas de 60 e 70 que o POE passou a ser valorosamente estudado com base para eletrólitos poliméricos sólidos.

O poli(óxido de etileno) além de possuir uma das unidades monoméricas mais simples já conhecidas, com fórmula química $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, o POE apresenta uma cadeia polimérica do tipo linear, é considerado termoplástico, ou seja permite fusão

por aquecimento e solidificação por resfriamento e por fim, apresenta no seu estado cristalino uma configuração do tipo TGTG' (trans-gauche) - helicoidal.

A estrutura cristalina, obtida por difração de raios - X, foi proposta pela primeira vez por Tadokoro *et al* ^[12]. A **FIGURA 1.1** ilustra a forma helicoidal da fase cristalina do POE, na qual pode ser vista a estrutura de repetição ao longo do eixo c da cadeia, que corresponde a duas voltas da hélice e contém sete unidades monoméricas. O diâmetro da hélice, que corresponde a máxima distância C - C perpendicular ao eixo c, é da ordem de 3,7Å. Distorções na simetria helicoidal foram observadas, estas seriam resultantes da influência de forças intermoleculares, que por sua vez, enfatizam o grau de flexibilidade das cadeias poliméricas.

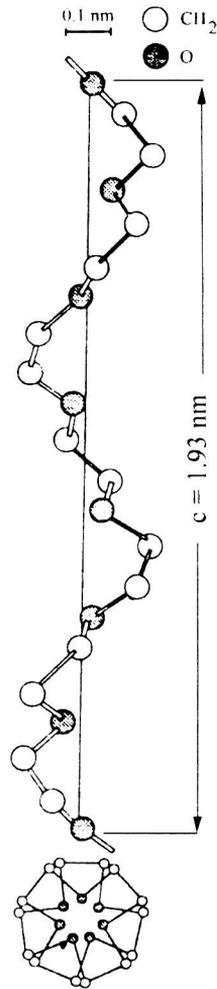


FIGURA 1.1 - O poli(óxido de etileno) POE na conformação TGTG' (trans-gauche) - helicoidal.

Uma característica bastante importante do POE é que abaixo da temperatura de fusão ($T_f \approx 335$ K) há uma coexistência de fases, cristalina e amorfa, ou seja o POE é um polímero semi-cristalino. Com isto, tem-se que a partir da temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 225$ K) as regiões amorfas do polímero iniciam seus movimentos segmentários, ou seja movimentos que levam de um estado de

conformação a outro estado de conformação, e que maximizam as interação com sais de metais alcalinos ^[13].

1.2.2 Eletrólitos poliméricos com base de POE

Os eletrólitos poliméricos se caracterizam por apresentarem altas condutividades e coeficientes de difusão iônicas (tipicamente, $\sigma \approx 10^{-4} - 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, $D \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 320 K), sendo que o transporte iônico está associado a dinâmica das cadeias poliméricas, em contraste com o mecanismo de saltos numa rede cristalina observado nos condutores iônicos sólidos.

Nos complexos polímero:sal baseados em PEO, assim como no poli(óxido de etileno) puro, as fases cristalinas e amorfas podem coexistirem, porém que no eletrólito a proporção existente de cada uma irá depender da composição (razão [O]/[Li]), da temperatura, e do método de preparação. Os complexos cristalinos invariavelmente apresentam a temperaturas acima de T_g , onde os segmentos do polímero possuem uma grande mobilidade, uma condutividade inferior aos dos complexos amorfos ^[14]. Isto indica a importância dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas no transporte iônico destes materiais. Cabe destacar a contribuição da técnica de RMN no estudo destes materiais, pois ao conseguir separar a mobilidade das fases cristalina e amorfa, determinou-se que o transporte iônico ocorre predominantemente na fase amorfa do material ^[6,15].

Atualmente um grande número de pesquisadores estão envolvidos em estudos sobre a formação de novos eletrólitos poliméricos, os mecanismos de condução, a

estrutura das fases cristalinas, a formação de pares iônicos, as estratégias para aumentar a condutividade e as aplicações em dispositivos, baterias, janelas eletrocrômicas e sensores.

O mecanismo de transporte iônico nos eletrólitos poliméricos sólidos é bastante diferente do apresentado nos líquidos ou polímeros de baixos pesos moleculares (peso molecular abaixo de 3200). Ao contrário dos líquidos, nos polímeros sólidos o transporte não está relacionado com a viscosidade macroscópica do eletrólito, isto porque nestes as longas cadeias não são capazes de se movimentarem sobre grandes distâncias juntamente com o íon. Assim os mecanismos de condução, num eletrólito polimérico sólido, está diretamente ligado a mobilidade microscópica dos curtos segmentos das cadeias poliméricas.

Para que haja alguma movimentação dos íons, é necessário que estes estejam dissociados de sua esfera de coordenação. Entretanto, os cátions que possuem ligações fortes acabam ficando imóveis. Assim, para formar um eletrólito polimérico sólido com cátions móveis, é necessário que se tenha ligações polímero-cátion suficientemente fortes, para assegurar a dissolução do sal e fracas o bastante para permitir os saltos dos cátions entre os sítios do grupo éter. O POE, graças a suas propriedades de solvatação e a sua disponibilidade em uma variedade de massas moleculares, é atualmente um dos polímeros mais utilizados como base de eletrólitos poliméricos. A presença de dois pares eletrônicos livres na última camada do oxigênio, e que permitem as ligações dativas covalentes coordenadas de cada unidade monomérica $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]$ ao longo da cadeia e também o espaçamento da sequência C-C-O, conferem a este polímero um forte poder de solvatação de cátions.

Este mecanismo de solvatação que é parcialmente intramolecular e também reversível, permite levar em conta a presença de pares iônicos ou de outros ions mais complexos.

Nos eletrólitos poliméricos os mecanismos de transporte iônico são diferentes na fase cristalina e na fase amorfa. No primeiro caso o deslocamento de uma carga móvel, o cátion, se produz no interior do envelope helicoidal formado pelas cadeias macromoleculares do polímero. Os átomos de oxigênio no interior do “túnel” se encontram numa configuração de energia mínima. Os ânions ficam no exterior desse túnel e os cátions se deslocam por um mecanismo de saltos ativados nos sítios livres. A **FIGURA 1.2** ilustra este modelo estrutural, onde M^+ e X^- são os ânions e os cátions respectivamente.

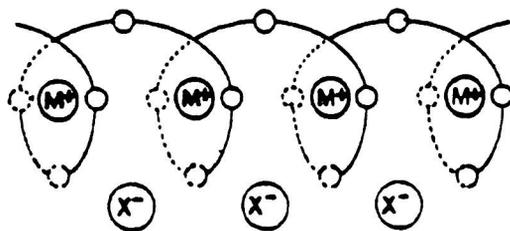


FIGURA 1.2 - Modelo estrutural simplificado da fase cristalina da cadeia do $POE_n:M^+X^-$.

Para os complexos poliméricos na fase amorfa existe uma situação intermediária. A condução se efetua segundo um processo de solvatação - dessolvatação devido aos movimentos das cadeias ^[6]. Este mecanismo associa a liberação do ânion e o movimento do cátion na mudança de ligante éter ao longo da cadeia polimérica. Este processo de transporte iônico não é apenas do tipo ativado, mas também assistido pelos movimentos segmentários das cadeias do polímero. O

deslocamento das espécies iônicas está então condicionado a rapidez na mudança de ligante.

Um grande problema que ainda deve ser superado nos eletrólitos poliméricos sólidos e assim nos com base de POE, como já mencionado anteriormente, é que o poli(óxido de etileno) é um polímero semi-cristalino, com uma taxa de cristalinidade a temperatura ambiente superior a 90% para os polímeros de menores massas moleculares, e de 70% para os de maiores massas moleculares. Isto limita consideravelmente a condutividade iônica para temperaturas inferiores a fusão da fase cristalina. De fato, é bem conhecido que a cristalinidade é um fator desfavorável a condução nos eletrólitos poliméricos e é por este motivo que muitos trabalhos vem sendo dirigidos a reduzir ou eliminar a cristalinidade dos eletrólitos poliméricos. No entanto as vantagens, já mencionadas, são suficientes para que se mantenha estes sistemas num patamar favorável ao seu desenvolvimento.

Entre as alternativas propostas para superar os problemas com a mobilidade iônica nestes materiais se destaca a utilização de compósitos preparados a partir da dispersão de partículas cerâmicas não condutoras (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) nos eletrólitos poliméricos, conseguindo em alguns casos uma diminuição da fase cristalina e com isto ótimos ganhos na condução iônica. Estes materiais são conhecidos na literatura como compósitos de eletrólitos poliméricos ou eletrólitos poliméricos compósitos (*composite polymer electrolytes* em inglês) ^[16].

1.2.3 Recentes pesquisas nos compósitos de eletrólitos poliméricos

Muitos esforços tem sido feitos nos últimos anos para se conseguir filmes poliméricos contendo uma maior e mais estável fase amorfa, de forma a obter cadeias poliméricas mais flexíveis e uma maior mobilidade iônica. As três formas mais utilizadas para aumentar a condutividade destes materiais são a formação de blendas poliméricas ^[17,18], a adição de plasticizantes orgânicos ^[19,20] ou ainda de partículas inorgânicas ou orgânicas ^[21], formando materiais compósitos. As pesquisas nos eletrólitos poliméricos compósitos preparados com base de poly(óxido de etileno) e partículas inorgânicas foram recentemente objeto de um artigo de revisão por Quartarone, Mustarelli e Magistris, da Universidade de Pavia ^[21] e de uma comunicação na prestigiada revista Nature ^[16].

Um dos primeiros trabalhos em materiais compósitos foi publicado em 1988 pelo grupo do pesquisador W. Wiczorek da Universidade de Guelph, em Ontario (Canada). Eles estudaram o compósito formado entre o eletrólito polimérico POE:NaI e partículas de Nasicon (composição $\text{Na}_{3,2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$) e observaram um aumento na concentração da fase amorfa do compósito e um aumento na condutividade de quase uma ordem de grandeza com a adição das partículas ^[22]. Em 1989 estes pesquisadores relatam os resultados nos compósitos de POE:NaI e partículas de Nasicon, de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi=0.3 \mu\text{m}$) ^[23]. Nesse mesmo ano esse grupo publicou o estudo da condutividade nos compósitos PEO:LiClO₄ + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi=40 \mu\text{m}$), POE:NaSCN + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi=0.7 \mu\text{m}$) e PEO:NaI + $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi=2 \mu\text{m}$), onde também observaram um aumento na condutividade do compósito com 10wt.% de θ -

Al_2O_3 [24]. Embora estes primeiros trabalhos serem de grande importância para o início da compreensão destes novos sistemas, não podemos dizer que seguiram o que se chamaria de uma sistemática perfeita em relação as comparações entre os compósitos estudados, uma vez que não foram relatados estudos dos eletrólitos sem as partículas como forma de se ter uma referência como ponto de partida e também foram feitas comparações entre diferentes compósitos, com sais e partículas bastante diferentes. Em vista que estes trabalhos praticamente deram início a este novo seguimento de pesquisa, pode-se dizer que apesar destas observações, apresentam resultados de condutividade bastante incentivadores (da ordem de $10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$).

Ainda em 1989 Wieczorek *et al* publicaram um estudo da condutividade no compósito $\text{PEO}_{10}:\text{LiClO}_4 + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi = 2\text{-}10 \mu\text{m}$). O grupo observou que a adição das partículas levou a um decréscimo na condutividade em relação ao eletrólito sem partículas [25]. Este trabalho é uma evidencia da contradição encontrada nos resultados da condutividade iônica elétrica em compósitos de eletrólitos poliméricos.

Em 1991 os pesquisadores da Universidade La Sapienza de Roma publicaram os resultados do estudo das propriedades de transporte iônico no eletrólito polimérico compósito $\text{POE}_8\text{LiClO}_4 + \gamma\text{-LiAlO}_2$ ($\phi < 1 \mu\text{m}$), observando aqui um aumento na condutividade, de cerca de uma ordem de grandeza, com a adição de 10wt.% da partícula e uma ligeira diminuição com a adição de 30wt.% da partícula [26]. Pode-se dizer que este estudo foi um dos primeiros a seguirem uma certa coerência na comparação dos resultados e sistemática de medida, mostrando os efeitos da concentração da partícula na condutividade.

Em 1992, Gang *et al* estudaram a condutividade e a forma de linha de RMN do ${}^7\text{Li}$ no compósito formado entre $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ($\phi \approx 1 \mu\text{m}$). O aumento observado na condutividade foi atribuído ao aumento da fase amorfa do material [27]. Em 1994 o grupo de Ontário relatou os resultados dos estudos de condutividade, NMR do ${}^{23}\text{Na}$ e de espectroscopia infravermelha nos compósitos formados entre $\text{PEO}:\text{NaClO}_4$ e partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também nos compósitos preparados com o aditivo orgânico poly(acrylamide), PAAM. Foi observado que estes aditivos reduziam a cristalinidade do material sem impedir, entretanto, os movimentos segmentários das cadeias poliméricas que governam a mobilidade dos portadores iônicos [28,29]. Nesse mesmo ano Wieczorek e Siekierski propuseram um modelo para o comportamento da condutividade com a temperatura para os eletrólitos poliméricos compósitos baseado na Effective Medium Theory. Este proposto modelo leva em consideração a concentração e a distribuição das partículas e atribui os aumentos observados na condutividade a camada de interface que recobre a partícula [30].

Em 1995, Matsuo e Kuwano realizaram um estudo no compósito formado $\text{PEG}:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ e partículas ultra-finas de SiO_2 ($\phi=16 \text{ nm}$) na presença do aditivo (LDS) e observaram um decréscimo na condutividade em relação ao eletrólito sem a partícula a temperatura ambiente, entretanto abaixo de 263 K o compósito não cristaliza o que leva a valores da condutividade superiores ao apresentado pelo eletrólito para estas temperaturas [31]. Chandra *et al* caracterizaram filmes de $\text{PEO}:\text{NH}_4\text{I} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi=10\text{-}100 \mu\text{m}$) por difração de raios-X, calorimetria térmica e condutividade. Eles acharam que a adição das partículas de alumina aumentava a cristalinidade e diminuía a condutividade. Estes autores chamaram a atenção sobre os

efeitos na condutividade da concentração e do tamanho das partículas de Al_2O_3 , sem entretanto, chegar a conclusões satisfatórias sobre estes efeitos ^[32].

Em 1996, Choi e Shin estudaram os efeitos de partículas de SiC ($\phi=1\mu\text{m}$) na condutividade iônica de $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4$ e acharam a ocorrência de dois efeitos antagônicos nestes compósitos: uma diminuição na temperatura de transição vítrea, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas, e um aumento na fração de fase cristalina, o qual dificulta o processo de transporte iônico ^[33]. No mesmo ano, Stevens e Wieczorek estudaram a condutividade de uma série de compósitos formados entre complexos poliméricos com base de PEO e OMPEO e NNPAAM e partículas isolantes e analisaram os resultados em termos do caráter ácido:base do polímero e das partículas. Eles sugerem que haja uma competição entre os centros ácidos das partículas e os cátions pela coordenação dos oxigênios do grupo éter ^[34,35].

Em 1997 Michael e col. observaram que a adição de 10% de partículas de 10 nm de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no eletrólito polimérico $\text{PEO}_8\text{:LiClO}_4$ melhorava a condutividade em quase duas ordens de grandeza e favorecia as propriedades mecânicas do filme polimérico ^[36].

Em 1998 os pesquisadores da Universidade de Guelph em colaboração com pesquisadores da universidade de Warsaw (Polônia) publicaram um estudo de condutividade AC (20 Hz - 100 MHz) nos compósitos $\text{PEO-LiClO}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, desenvolvido entre 270 K - 370 K, onde calcularam a frequência de “salto” dos portadores de carga (hopping frequency), entre 2×10^{-5} Hz (a 270 K) e 10^{-9} Hz (a 370 K) ^[37]. Ainda no mesmo ano estes pesquisadores publicaram dois trabalhos discutindo o efeito da adição de partículas de AlBr_3 , AlCl_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na condutividade,

cristalinidade e morfologia de eletrólitos poliméricos com base de POE e OMPEO. Estes autores observaram um aumento significativo na condutividade a 300 K nas amostras contendo até 25% em massa de haletos de alumínio ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[1.38]. Neste mesmo ano, os pesquisadores da Universidade de New York, Y. Dai e S.G. Greembaun publicaram dois trabalhos contendo estudos de calorimetria diferencial, difração de raios-x e ressonância magnética nuclear do ^7Li nos compósitos de $\text{PEO}_3:\text{LiI} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi=15$ nm). Eles encontraram que a adição de 10 vol% de Al_2O_3 no complexo reduz as fases cristalinas de $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiI}$ e de agregados do sal LiI ^[39.40]. Ainda em 1998, o nosso grupo publicou os resultados do estudo de RMN (^1H), RPE e impedância complexa nos compósitos $\text{POE-LiClO}_4\text{-Carbon Black}$ ($\phi_{\text{CB}} = 12$ nm), onde identificamos três processos de relaxação protônica, a das cadeias poliméricas na fase amorfa fracamente ligadas a partículas de C.B., as das cadeias fortemente ligadas as partículas de C.B. e aquela dos ^1H da fase cristalina do polímero ^[41]. No mesmo ano os pesquisadores da Universidade de Pavia publicam os resultados do estudo de XRD, DSC, condutividade e RMN (^{13}C) nos compósitos $\text{POE-Li}_2\text{O-3B}_2\text{O}_3$ onde relatam que não observaram interação química entre as cadeias poliméricas e as partículas ^[42]. No mesmo ano estes pesquisadores publicam um artigo de revisão que resume os principais resultados e modelos aplicados a estes materiais compósitos até esse momento, chamando a atenção também para o “insatisfatório conhecimento” que ainda temos sobre eles ^[21].

A importância destes materiais na tecnologia de baterias de lítio foi destacada pelos pesquisadores da Universidade La Sapienza (Roma) numa comunicação publicada na revista *Nature* ^[16]. Neste trabalho foi feito um destacado estudo da

condutividade dos compósitos $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4 + \text{TiO}_2$ e $\text{PEO}_8:\text{LiClO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$, sendo observado um aumento de cerca de uma ordem de grandeza na condutividade. Estes autores também destaca que jamais foi claramente identificada uma regra para a adição das partículas cerâmicas afim de se promover o transporte iônico.

Em 1999 aparecem mais quatro artigos discutindo o efeito da inclusão de nanopartículas em eletrólitos poliméricos. O primeiro deles, do Grupo da Universidade de Monash (Australia), estudou a dependência térmica da condutividade nos compósitos de $3\text{PEG}:\text{LiX}$ e TiO_2 ($X = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ e TFSI) e observou que no complexo com 1.5 mol/kg de LiClO_4 o TiO_2 diminui a cristalinidade do complexo e aumenta a condutividade. Segundo estes autores, o TiO_2 interrompe o processo de agregação de íons no complexo polímero - sal devido a interação entre cátion/ânion e as partículas ^[43]. Os pesquisadores da Universidade de Pavia pesquisaram os efeitos da adição de nanopartículas de SiO_2 ($\phi=7$ nm) em $\text{POE}:\text{LiClO}_4$ e $\text{POE}:\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ e encontraram um valor máximo $\sigma = 1.4 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ na amostra $\text{POE}_8 \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 + 5 \text{ wt}\% \text{ SiO}_2$. Estes autores chamaram a atenção também para os efeitos da historia térmica da sílica nos resultados da condutividade ^[44]. Este grupo publicou também um estudo de RMN (^7Li) nos mesmos compósitos contendo as medidas de largura de linha e relaxação spin-rede em função da temperatura. Dos resultados os autores concluíram que a adição das nano-partículas homogeneiza o eletrólito e que a dinâmica de spin é fortemente afetada pelas partículas ^[45]. Por fim Kumar e Scanlon fizeram um estudo bastante abrangente da história térmica da condutividade nos compósitos $\text{PEO}:\text{LiClO}_4 + \text{Li}_3\text{N}$ ($\phi=21$ nm) e $\text{PEO}:\text{LiClO}_4 + \text{TiO}_2$

($\phi=30$ nm). Eles concluíram que a condutividade nestes materiais, abaixo da temperatura de fusão, dependem fortemente de sua história térmica ^[46].

Pode-se ver na literatura, como foi chamado atenção pelos pesquisadores da universidade La Sapienza de Roma para o nosso “insatisfatório conhecimento” destes novos sistemas, que ainda há muito à se pesquisar neste seguimento científico. Exemplo disso é que muitas vezes nos deparamos com trabalhos com resultados supostamente contraditórios, como por exemplo são os casos de Chandra *et al* ^[32] com Przulski *et al* ^[24] e Wieczorek *et al* (1989)^[25] com Capuano *et al* (1991) ^[26], entre outros. Entre os dois primeiros, Chandra *et al* sugere que há uma diminuição na condutividade com a adição de α -Al₂O₃ no POE:NH₄I enquanto Przulski *et al* diz ter observado um acréscimo desta com a adição de γ -Al₂O₃ no POE:NaSCN. Entre os dois seguintes, Wieczorek *et al* (1989) observam um decréscimo na condutividade com a adição de θ -Al₂O₃ no eletrólito PEO₁₀:LiClO₄, enquanto que o segundo evidencia um aumento de até uma ordem de grandeza com a adição de 10wt.% de γ -LiAlO₂ no POE₈:LiClO₄. Estes fatos nos mostram, em verdade, que embora os sistemas citados serem semelhantes não se pode fazer generalizações para o comportamento da condutividade em relação as diferentes partículas - com suas diferentes características físicas - e sais utilizados com apenas trabalhos isolados. É necessário que hajam estudos bastante profundos das possíveis interações que cada constituinte de um compósito de eletrólito polimérico (polímero - sal - partícula) exerce uns sobre os outros não esquecendo-se de considerar suas histórias térmicas. Para tanto é de extrema importância que se tenha conhecimento de todas as características físicas e químicas destes componentes além de suas supostas

interações. Alguns trabalhos já apresentam discussões mais abrangentes nesses termos, dos quais destacam-se os últimos trabalhos de Wieczorek e col. (1998) ^[1,38], de Dai *et al* (1998) ^[39,40], do grupo de Roma com a publicação na revista Nature (1998) ^[16], de Beste e col. (1999) com um estudo bastante significativo ^[43], dos pesquisadores da universidade de Pavia (1999) ^[45] e também de Kumar e Scanlon (1999) que revelaram a importância da história térmica nos resultados.

Recentemente o Dr. Mustarelli nos comunicou de que acredita que as propriedades elétricas destes novos materiais dependem muito mais do tamanho da partícula não condutora, do que de sua natureza. Embora em concordância com a importância do tamanho destas partículas na dependência da condutividade, não podemos descartar a necessidade de se levar em consideração a natureza destas partículas como vimos nos mais recentes trabalhos publicados.

Como um todo, os estudos indicam que muitos fatores podem afetar a condutividade destes compósitos. Entre as variáveis envolvidas podemos mencionar o tipo de filler, o tamanho, a porosidade, a área superficial e a concentração das partículas, sua história térmica e os tratamentos térmicos sofridos pelo compósito, a solvatação no polímero e o grau de interação entre a partícula e o polímero, daí a importância de se fazer uma prévia caracterização bastante detalhada, e que não é muito valorizada em alguns trabalhos.

1.3 Os compósitos abordados neste trabalho

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades dinâmicas dos compósitos preparados com a dispersão de aluminas (α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃) no eletrólito polimérico preparado a base de POE com o sal LiClO₄.

Para melhor entender os mecanismos de condução, neste tipo de material, este trabalho de dissertação estudou o compósito formado entre o eletrólito polimérico POE₈LiClO₄ e micro-partículas de aluminas, utilizando a técnica de RMN. Nas amostras preparadas as partículas utilizadas foram a γ -Al₂O₃, de alta área superficial específica (200 m²/g), e a α -Al₂O₃, densa (10 m²/g), com diferentes porcentagens em massa da partícula em relação ao eletrólito polimérico. O objetivo é extrair informações sobre o efeito que as partículas tem na mobilidade iônica e das cadeias poliméricas. A RMN permite caracterizar a mobilidade dos íons e das cadeias, identificar os mecanismos de relaxação, assim como, determinar parâmetros como as energias de ativação e os tempos de correlação que caracterizam a dinâmica do sistema. As amostras preparadas foram : os compósitos poliméricos POE₈:LiClO₄ + 5% em massa de α -Al₂O₃, POE₈:LiClO₄ + 20% em massa de α -Al₂O₃, POE₈:LiClO₄ + 5% em massa de γ -Al₂O₃, POE₈:LiClO₄ + 20% em massa de γ -Al₂O₃ e o eletrólito polimérico POE₈:LiClO₄.

2 Princípios da Ressonância Magnética Nuclear

2.1 Introdução

Em 1924 foi sugerido pela primeira vez, por Pauli, a existência de núcleos atômicos possuidores de momento angular. Atualmente, pode-se pensar nesses núcleos como se fossem pequenos corpúsculos girando em torno de si mesmos, que como possuem cargas elétricas, suas rotações produzem o que é chamado de *momento de dipolo magnético* $\vec{\mu}$, uma grandeza vetorial que expressa a intensidade e direção do campo magnético produzido por esses núcleos.

Da mecânica quântica, sabe-se o momento angular do núcleo atômico é quantizado, o portanto caracterizado por um número quântico (representado aqui pela letra I). Para os casos particulares do próton e do nêutron, $I = \frac{1}{2}$. Nos demais núcleos, ou seja com mais de um núcleon, os momentos angulares de spin individuais dão origem a um momento angular total, o qual pode assumir valores inteiros, nulos ou semi-inteiros. O número quântico associado é simplifcadamente denominado de *número quântico de spin* e é caracterizado também pela letra I .

Assim para núcleos ${}^A_Z X$ [47].

a) $l = 0$, se Z (número de prótons) e A (número de massa) forem pares; ex.: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$.

b) $l =$ inteiro, se Z for ímpar e A for par; ex.: ${}^{14}_7\text{N}$ ($l = 1$), ${}^2_1\text{H}$ ($l = 1$).

c) $l =$ semi-inteiro, se A for ímpar; ex.:

$$l = 1/2 : {}^1_1\text{H}, {}^{13}_6\text{C}, {}^{15}_7\text{N}, {}^{19}_9\text{F}, \text{ etc.}$$

$$l = 3/2 : {}^{11}_5\text{B}, {}^{23}_{11}\text{Na}, {}^{35}_{17}\text{Cl}, \text{ etc.}$$

$$l = 5/2 : {}^{17}_8\text{O}, {}^{27}_{13}\text{Al}, \text{ etc.}$$

O momento angular de spin de uma partícula carregada de massa m e carga q , girando em torno de um ponto pode ser dado por

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m\vec{r} \times \vec{v} = mrv\hat{k} \quad 2.01$$

Fazendo uma analogia desta situação com a de uma espira de raio r com uma corrente I , obtém-se que o momento magnético $\vec{\mu}$ associado é dado por:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad 2.02$$

que pode ser escrito como

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}; \quad \text{com: } \gamma = \frac{q}{2m} \quad 2.03$$

A constante de proporcionalidade γ recebe o nome de *fator giro magnético* do núcleo.

2.2 Efeito Zeeman

Submetendo um núcleo, como o do átomo de hidrogênio por exemplo, a um campo magnético externo do tipo $\vec{B} = B_0 \hat{k}$

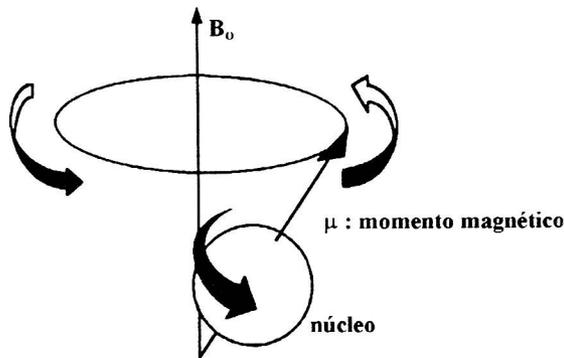


FIGURA 2.1 – Momento magnético $\vec{\mu}$ de um núcleo submetido a um campo magnético constante e uniforme $\vec{B} = B_0 \hat{k}$.

A energia potencial E correspondente à interação entre $\vec{\mu}$ e \vec{B} , é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \tag{2.04}$$

Resolvendo o produto escalar da equação (2.04), obtêm-se

$$E = -\gamma B_0 L_z \tag{2.05}$$

onde L_z é a componente \hat{k} do momento angular de spin.

O segundo postulado da Mecânica Quântica diz que toda quantidade física mensurável A é descrita por um operador observável \hat{A} [48]. Levando em consideração esse postulado, encontra-se o operador *Hamiltoniano* do sistema, substituindo L_z pelo seu operador L_z correspondente.

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{L}_z \quad 2.06$$

Substituindo este na equação de Schrödinger independente do tempo ^[48], obtém-se

$$-\gamma B_0 \hat{L}_z |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad 2.07$$

A forma com que o operador de momento angular \hat{L}_z atua sobre a auto-função $|\Psi\rangle$, é dada por ^[48]:

$$\hat{L}_z |\Psi\rangle = m\hbar |\Psi\rangle ; \quad \text{onde } m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad 2.08$$

Desta forma os possíveis valores para a energia E são

$$E = -m\gamma\hbar B_0 \quad 2.09$$

Novamente considerando o caso de spin $l = 1/2$, como o hidrogênio por exemplo, tem-se que $m = -1/2, +1/2$ de acordo com a regra de seleção, onde $\Delta m = \pm 1$, dessa forma os valores encontrados para a energia de interação magnética quando o campo B_0 é aplicado, são dados por:

$$E_{\pm} = \mp \frac{\gamma B_0 \hbar}{2} \quad \left(m = \pm 1/2\right) \quad 2.10$$

Da condição de Bohr, pode-se tirar a separação destes níveis de energia e a frequência angular envolvida ω_0 .

$$|\Delta E| = h\nu = |E_+ - E_-| = \gamma B_0 \hbar \quad 2.11$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

A frequência ω_0 , que é a frequência de precessão clássica do núcleo no campo magnético estático é denominada de frequência de *Larmor*, e ν é a frequência das radiações eletromagnéticas capazes de estimular transições de estados de spin

consecutivos ($\Delta m = \pm 1$). Para um caso mais geral em que se utilizam campos magnéticos da ordem de dezenas à centenas de KGauss, e γ da ordem de $10^7 - 10^8$ rad/Ts, os valores de ν são da ordem de dezenas ou centenas de MegaHertz, ou seja ν se encontra na faixa de rádio-frequência.

A FIGURA 2.2 ilustra a separação dos níveis de energia após a aplicação do campo magnético estático. Este fenômeno de desdobramento de um estado inicialmente degenerado, em outros dois não degenerados é chamado de “efeito Zeeman”.

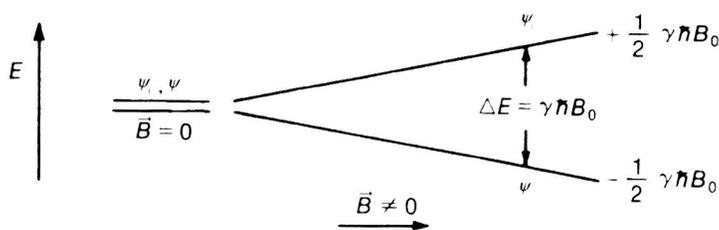


FIGURA 2.2 – Diagrama de energia.

Para núcleos com $I \neq 1/2$, a energia entre níveis sucessivos também é $\Delta E = \gamma \hbar B_0$

(FIGURA 2.3).

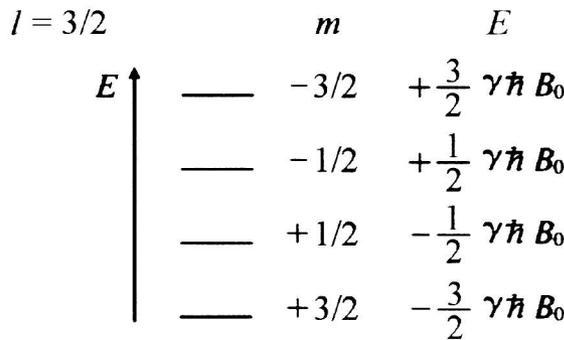


FIGURA 2.3 - Níveis de energia Zeeman para spin com $l = 3/2$.

2.2.1 A precessão nuclear

Do ponto de vista clássico o movimento de precessão do núcleo quando inserido num campo magnético constante é dado por ^[49]:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad e \quad \frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \vec{L} \times \vec{B} \tag{2.12}$$

Estas relações mostram o fato de que quando um núcleo com momento magnético é submetido a um campo magnético uniforme, ele inicia um movimento de precessão (**FIGURA 2.1**).

Pode-se porém mostrar um resultado quântico para comprovar este fenômeno calculando-se os valores médios de cada componente do momento angular de spin atuadas em uma função de onda dependente do tempo correspondente. Utilizando a base ortonormal de $|+\rangle$ e $|-\rangle$ para spin $1/2$, pode-se assumir que no instante $t=0$, o spin está no estado ^[48]

$$|\Psi(0)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \text{sen}\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle \tag{2.13}$$

Expandindo $|\Psi(0)\rangle$ em termos dos auto-estados do Hamiltoniano

$$|\Psi(t)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\varphi/2} e^{-iE_+ \frac{t}{\hbar}} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi/2} e^{-iE_- \frac{t}{\hbar}} |-\rangle \quad 2.14$$

ou usando os valores de E_+ e E_- .

$$|\Psi(t)\rangle = \cos\frac{\theta}{2} e^{-i(\varphi+\omega_0 t)/2} |+\rangle + \sin\frac{\theta}{2} e^{i(\varphi+\omega_0 t)/2} |-\rangle \quad 2.15$$

Sendo $\begin{cases} \theta(t) = 0 \\ \varphi(t) = \varphi + \omega_0 t \end{cases}$, tem-se:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | L_z | \Psi(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \cos\theta \\ \langle \Psi(t) | L_x | \Psi(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin\theta \cos(\varphi + \omega_0 t) \\ \langle \Psi(t) | L_y | \Psi(t) \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sin\theta \sin(\varphi + \omega_0 t) \end{aligned} \quad 2.16$$

Que mostram que apenas as componentes L_x e L_y tem uma dependência temporal, comprovando o movimento de precessão do spin.

2.2.2 Diferença de populações

Em uma amostra real é geralmente encontrado cerca de 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno do eixo do campo magnético aplicado, ocupando os dois níveis de energia do sistema. Esta ocupação é descrita pela distribuição de Boltzman.

$$P_m \approx e^{\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right)} = e^{\left(\frac{-\gamma \hbar B_0 m}{k_B T}\right)} \quad 2.17$$

onde P_m é a população do nível m , e k_B é a constante de Boltzman.

Para o caso de um sistema de dois níveis de energia, como o hidrogênio ^1H com spin $1/2$, $\gamma = 42,394 \text{ MHz/T}$ à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) submetido à um campo de 1T, observa-se a presença de duas populações, as quais podem ser denominadas N_+ e N_- , para E_+ e E_- respectivamente. A razão N_+/N_- será

$$\frac{N_+}{N_-} \approx \frac{e^{\left(\frac{-E_+}{k_B T}\right)}}{e^{\left(\frac{-E_-}{k_B T}\right)}} = \frac{e^{\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{2 k_B T}\right)}}{e^{\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \left(-\frac{1}{2}\right)\right)}} = e^{\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right)} = e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \tag{2.18}$$

O cálculo desta razão é igual à 1,000007. Isto mostra uma diferença muito pequena entre as populações dos dois níveis, que no entanto, será capaz de produzir uma magnetização resultante M_0 , que será responsável pelo sinal de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (FIGURA 2.4).

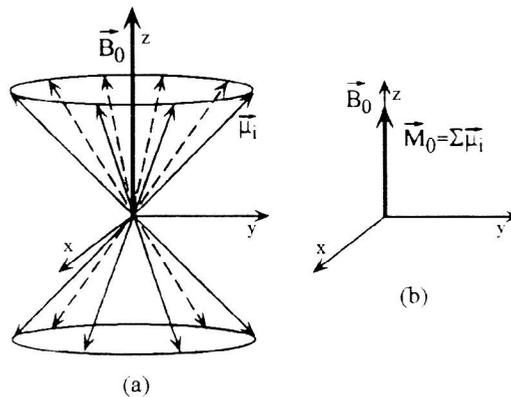


FIGURA 2.4 – Magnetização resultante da diferença de populações.

Utilizando em conjunto com o campo magnético estático B_0 um campo magnético oscilante B_1 , em ressonância com ω , pode-se estimular transições entre os níveis de energia dos spins, fornecendo ao sistema um estado de não equilíbrio.

2.3 Pulsos de RF.

Quando uma corrente contínua atravessa um solenóide, observa-se a presença de um campo magnético gerado no interior da bobina (**FIGURA 2.5**).

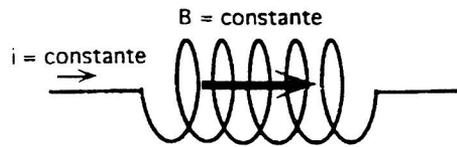


FIGURA 2.5 – Corrente contínua atravessando a bobina.

Se ao invés de uma corrente contínua, for introduzida uma corrente alternada do tipo $I = I_0 \cos(\omega t)$, observa-se no interior da bobina um campo magnético oscilante do tipo

$$B_1 = B_0 \cos(\omega t) \tag{2.19}$$

como mostra a **FIGURA 2.6**.

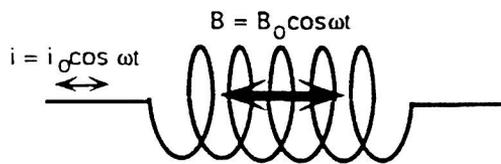


FIGURA 2.6 – Corrente alternada atravessando a bobina.

Este campo magnético oscilante $\overline{B_1}$ é linearmente polarizado, que pode ser considerado como a superposição de duas rotações em sentidos opostos, ou seja,

pode ser decomposto em dois campos magnéticos rotantes circularmente polarizados, com velocidades angulares ω e $-\omega$ (FIGURA 2.7).

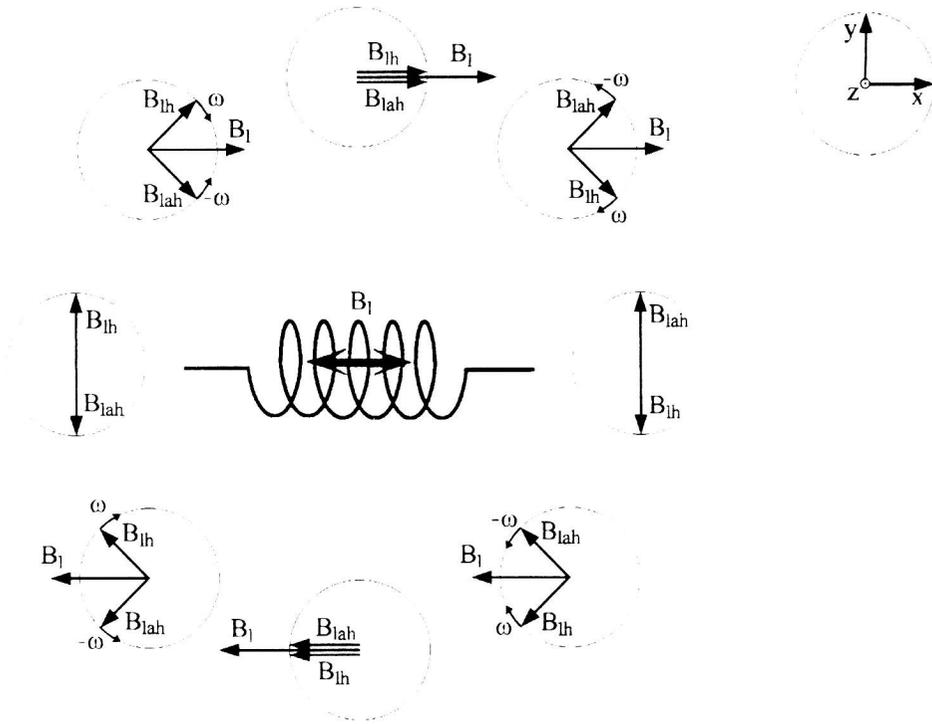


FIGURA 2.7 – Componentes (B_{1h} e B_{1ah}) circularmente polarizadas do campo magnético oscilante B_1 , onde B_{1h} tem velocidade angular ω e B_{1ah} tem velocidade angular $-\omega$. B_{1h} e B_{1ah} rotacionam no plano x - y .

A componente \vec{B}_{1h} , será adotada como sendo a componente que rotaciona no sentido horário com velocidade angular ω , e \vec{B}_{1ah} será a componente que rotaciona no sentido anti-horário com velocidade $-\omega$.

Levando esta idéia ao sistema nuclear, de forma que \vec{B}_1 seja perpendicular à \vec{B}_0 , ou seja, esteja no plano transversal x - y . Observa-se que a componente \vec{B}_{1ah} está rotacionando em sentido oposto ao movimento de precessão de $\vec{\mu}$, ou seja, nunca

entrará em fase com $\vec{\mu}$. Por outro lado a componente \vec{B}_{1h} rotaciona no sentido do movimento de precessão de $\vec{\mu}$, podendo satisfazer a condição de ressonância $\omega = \omega_0$ (FIGURA 2.8).

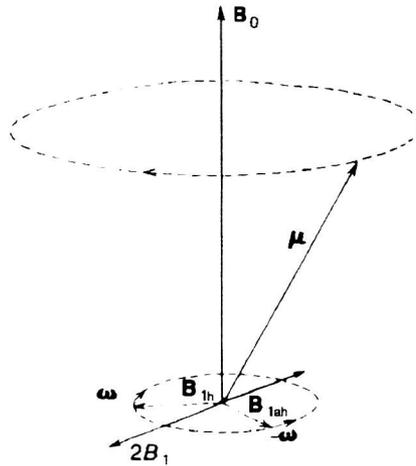


FIGURA 2.8 – Componentes B_{1h} e B_{1ah} no sistema nuclear.

O efeito desse campo magnético \vec{B}_1 de velocidade ω , é de produzir um torque sobre $\vec{\mu}$ que tende a alterar o ângulo θ entre $\vec{\mu}$ e \vec{B} .

$$\vec{\tau}_1 = \vec{\mu} \times \vec{B}_1 \tag{2.20}$$

A FIGURA 2.9 mostra a orientação da força que atua sobre o momento magnético $\vec{\mu}$ para o caso de \vec{B}_1 ser perpendicular ao plano de $\vec{\mu}$ e \vec{B} .

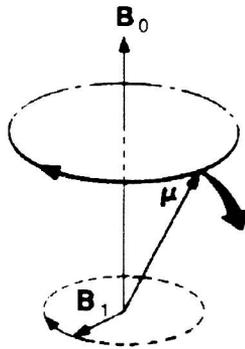


FIGURA 2.9 – Efeito do campo magnético \vec{B}_1 sobre o momento magnético $\vec{\mu}$.

Do ponto de vista da Mecânica Quântica, o campo magnético rotante ou girante \vec{B}_1 é considerado como uma perturbação ($B_1 \ll B_0$) que irá se somar a hamiltoniana total do sistema.

Levando em consideração o fato de que spins nucleares podem ocupar estados de maior ou menor energia, a probabilidade de ocorrer transições entre eles irá depender das funções de onda Ψ_+ e Ψ_- que os determinam, e do operador hamiltoniano $\hat{H}_1(t)$ dependente do tempo correspondente a perturbação provocada por \vec{B}_1 . O hamiltoniano perturbativo $\hat{H}_1(t)$ é dado por

$$\hat{H}_1(t) = -\vec{\mu} \cdot 2\vec{B}_1 \cos(\omega t) \tag{2.21}$$

como \vec{B}_1 é uma oscilação linear na direção x

$$\hat{H}_1(t) = -2\hat{\mu}_x B_1 \cos(\omega t) \tag{2.22}$$

usando o resultado (06)

$$\hat{H}_1(t) = -2\gamma B_1 \hat{L}_x \cos(\omega t) \tag{2.23}$$

Assim a probabilidade de ocorrer a transição de spins entre os dois estados, é dada por

$$P \propto \left| \langle \Psi_+ | \hat{H}_1(t) | \Psi_- \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad 2.24$$

Que substituindo $\hat{H}_1(t)$ da equação (2.23) da

$$P \propto \gamma^2 B_1^2 \left| \langle \Psi_+ | \hat{L}_x(t) | \Psi_- \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad 2.25$$

Nota-se que a probabilidade é tanto maior, quanto maior for o fator giromagnético e o campo magnético rotante perturbador \vec{B}_1 .

Sendo o operador \hat{L}_x (assim como \hat{L}_y) é expresso pelos operadores levantamento \hat{L}_+ e abaixamento \hat{L}_- [48], a integral $\langle \Psi_+ | \hat{L}_x | \Psi_- \rangle$ somente não será nula se a diferença entre os números quânticos m dos estados Ψ_+ e Ψ_- for unitária. Assim, a regra de seleção para transições de spin nuclear entre estes estados torna-se

$$\Delta m = \pm 1 \quad 2.26$$

2.4 Precessão da magnetização

Como já fora mencionado na seção 2.2, ao se aplicar um campo magnético estático, $\vec{B} = B_0 \hat{k}$, este irá produzir uma diferença entre as populações nos estados Ψ_+ e Ψ_- determinando um momento magnético total, ou uma *magnetização*

resultante de equilíbrio \vec{M}_0 . Esta magnetização pode ser expressa como

$$\vec{M}_0 = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i.$$

A FIGURA 2.10 ilustra esta situação.

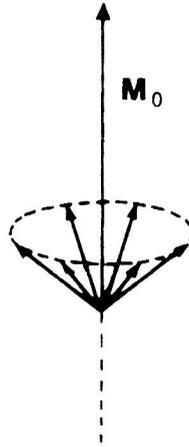


FIGURA 2.10 – Magnetização resultante de ligeiro excesso de spins no estado Ψ_+ .

Na presença de um campo oscilante \vec{B}_1 , com velocidade angular $\omega = \omega_0$, a interação entre \vec{B}_1 e os momentos magnéticos $\vec{\mu}$ altera essa distribuição (para ambos estados). O torque resultante da aplicação de \vec{B}_1 além de provocar as transições entre os estados Ψ_+ e Ψ_- , tendem também a agrupar os vetores $\vec{\mu}$ em semi-cones, como ilustra a FIGURA 2.11.

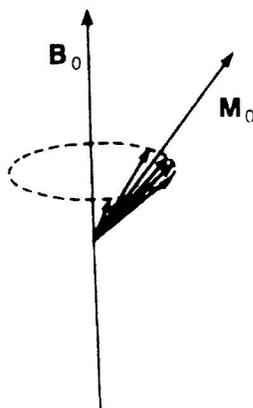


FIGURA 2.11 – Agrupamento dos momentos magnéticos nucleares de estado Ψ devido a atuação do campo magnético rotante \vec{B}_1 .

Isto significa que a resultante da magnetização \vec{M}_0 , além de eventualmente diminuída de sua grandeza devido à diminuição do excesso de núcleos $n_+ - n_-$, estará deslocada da direção \mathbf{k} de um pequeno ângulo θ num plano perpendicular a \vec{B}_1 (**FIGURA 2.11**). Dado que \vec{B}_1 gira em torno \vec{B}_0 com velocidade angular $\omega = \omega_0$ na condição de ressonância, \vec{M}_0 terá um movimento de precessão em torno de \vec{B}_0 , com igual velocidade angular ω_0 . A **FIGURA 2.12** mostra a evolução da magnetização no sistema de coordenadas fixo do laboratório e num suposto sistema de coordenadas onde os eixos x e y giram em torno do eixo z na frequência de Larmor. Este novo sistema é denominado de *sistema girante de coordenadas x' , y' e z'* onde z' coincide com o eixo z do sistema fixo do laboratório.

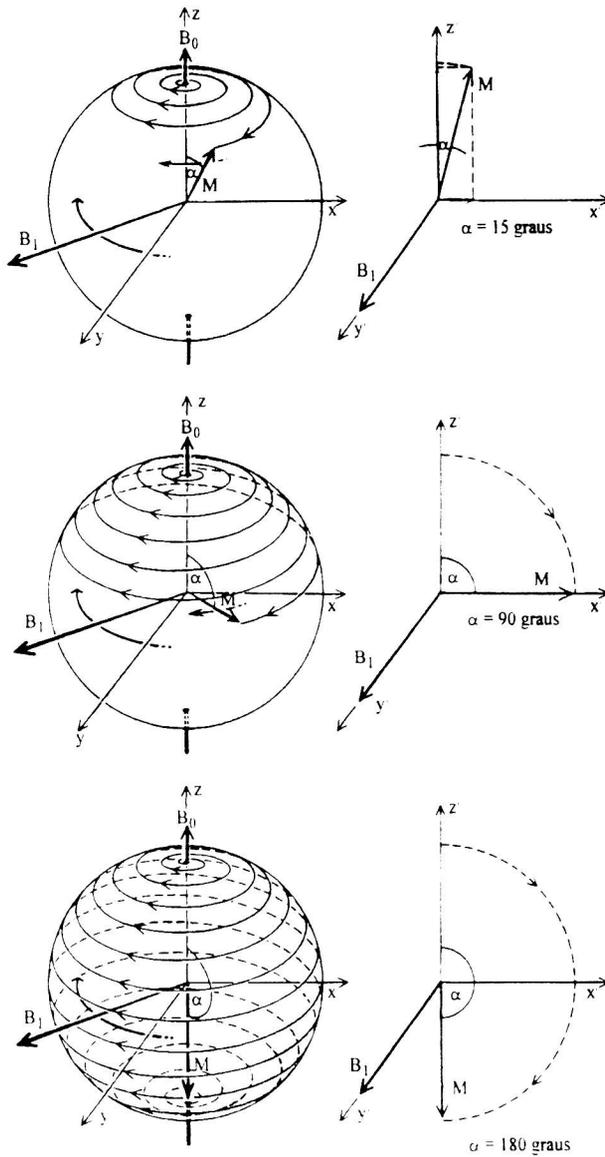


FIGURA 2.12 – Evolução temporal da magnetização no sistema fixo do laboratório (esquerda) e no sistema de coordenadas girantes (direita), para pulsos de 15° , 90° e 180° .

O ângulo que magnetização forma com o eixo z, irá depender, entre outros fatores, do tempo de aplicação de \vec{B}_1 (como já foi discutido na seção 2.3). É comum dizer que se aplicam “pulsos” de RF. O ângulo é dado por $\theta = \gamma B_1 T_p$, onde T_p é o

tempo de duração do pulso, γ a constante giromagnética do núcleo e B_1 a intensidade do campo magnético de RF. Os ângulos θ mais utilizados são $\pi/2$ e π , que levam a magnetização para o plano x-y ou invertem sua orientação original. Usualmente se utilizam campos de RF da ordem de 1G, o que determina uma duração para os pulsos que variam da ordem de unidades a dezenas de microsegundos. É chamado de pulso do ângulo, o pulso dado para que θ alcance esse ângulo, por exemplo pulso de 90° ou de $\pi/2$ para θ igual a este ângulo.

2.5 Sinal de RMN

Em um espectrômetro de RMN, a bobina que produz os pulsos de RF é a mesma utilizada na detecção do sinal.

Ao se aplicar um pulso de $\pi/2$, a magnetização passará a precessionar no plano x-y com velocidade angular $\omega = \omega_0$, possibilitando obter na própria bobina que gerou o pulso, e que se encontra paralela ao plano x-y, uma tensão induzida por essa magnetização. Pode-se imaginar que os núcleos comportam-se com micro-ímãs, que estão oscilando dentro da bobina. Como a magnetização total é a soma em todos os núcleos, pela lei de Faraday, a força eletromotriz induzida nos terminais da bobina é dada por $V(t) = A \cos(\omega_0 t)$, onde A é uma constante diretamente proporcional ao valor da magnetização de equilíbrio e ω_0 a frequência de ressonância de Larmor. Esta força eletromotriz é o sinal de RMN (**FIGURA 2.13**).

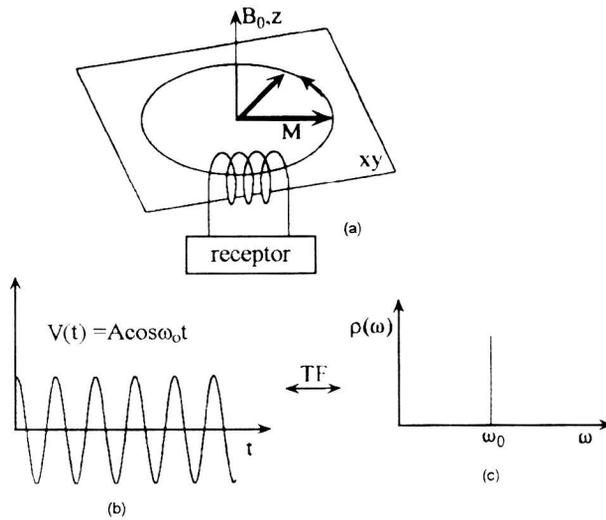


FIGURA 2.13 – (a) A precessão da magnetização induz uma força eletromotriz nos terminais da bobina, (b) tensão oscilatória, (c) respectiva transformada de Fourier.

Um sinal de RMN é representado pela sua transformada de Fourier (TF), em que se grafica a intensidade do sinal proporcional ao número de spins que formaram a magnetização, em função da frequência. A TF de um sinal de RMN é denominada *espectro de ressonância*.

Neste caso apresentado o sistema não retorna ao estado de equilíbrio, ou seja o sinal se mantém infinitamente no tempo, como ilustra a **FIGURA 2.13.b**. Na verdade este seria um sistema ideal, onde não haveriam forças externas atuando nos núcleos e nem eles sentiriam uns nos outros. Consequente disto, por na realidade estarem sob ação de algumas interações externas à cada núcleo, o sistema tende a anular-se com o tempo que varia de micro-segundos à vários segundos, dependendo das características de cada material. A **FIGURA 2.14** mostra o decaimento temporal do sinal de RMN, e sua respectiva TF.

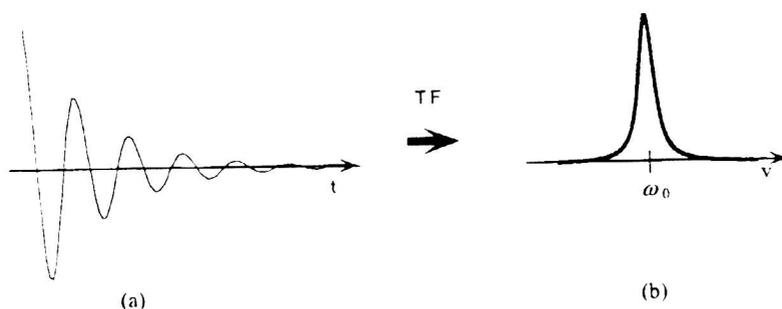


FIGURA 2.14 – O FID e sua transformada de Fourier.

Este decaimento do sinal é denominado **FID** (*Free Induction Decay*).

A diferença entre os espectros de ressonância das **FIGURAS 2.13** e **2.14**, está no fato de que a primeira possui uma frequência bem definida ω_0 , constante no tempo, o que leva a uma função delta em ω_0 . Normalmente o FID contém várias componentes de frequências ligeiramente diferentes, o que leva a sua respectiva TF diferir de uma função delta, levando-a a possibilidade de várias formas. No caso mais comum o espectro tem a forma de uma lorentziana (**FIGURA 2.14.b**).

2.6 Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é a interação direta entre momentos de dipolos magnéticos nucleares. Cada momento de dipolo magnético gera um pequeno campo magnético, que por sua vez atuará nos momentos de dipolos magnéticos vizinhos. Dessa forma, ao colocar os núcleos na presença de um campo magnético estático externo \vec{B}_0 , ocorrerá uma alteração do campo magnético local visto por cada núcleo, o qual será dado por

$$B_{local} = B_0 + B_{dipolar} \quad 2.27$$

O campo magnético dipolar depende dos momentos de dipolos magnéticos μ_i dos núcleos, das distâncias internucleares \vec{r} e dos ângulos que os vetores internucleares fazem com o campo externo \vec{B}_0 . A **FIGURA 2.15** ilustra um exemplo desta interação, onde o par de núcleos ^1H e X estão separados por uma distância r_{XH} e inclinada de um ângulo θ com relação ao campo magnético externo.

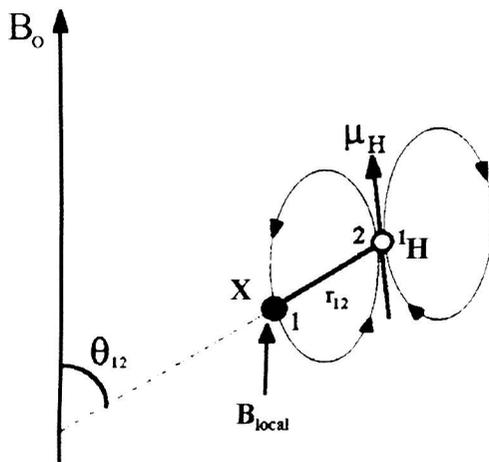


FIGURA 2.15 – Interação dipolar entre dois momentos de dipolos magnéticos na presença de \vec{B}_0 .

O campo local sentido pelo núcleo X é dado por

$$B_X = B_0 \pm \frac{\mu_H}{r_{XH}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad 2.28$$

onde o sinal \pm depende da situação de spin do núcleo.

Na ausência da interação dipolar, o núcleo estaria interagindo apenas com o campo magnético externo, o que apresentaria um espectro com uma única linha centrada na frequência $\omega_{0X} = \gamma_X B_0$. Ao considerar a interação dipolar magnética do núcleo X com o ^1H , a frequência de ressonância será dada em termos do campo local sentido pelo núcleo

$$\omega_0 = \gamma_X B_X = \gamma_X (B_0 \pm B_{\text{dipolar}}) \quad 2.29$$

que resultará num desdobramento da linha de ressonância em duas linhas, correspondendo às duas situações de spins do ^1H (**FIGURA 2.16**).

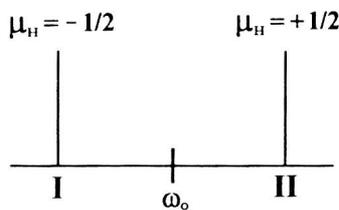


FIGURA 2.16 – Separação das linhas espectrais.

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

Para uma amostra líquida, 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 sólida, o espectro apresenta uma forma alargada, característico de uma interação dipolar magnética. Analisando três valores de θ

mantendo r fixo, é possível verificar a dependência das posições das linhas em função de θ .

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

b) Quando $\theta = 90^\circ$, o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, será igual à -1 , invertendo a posição das linhas com relação a frequência ω_0 .

c) Uma situação interessante ocorre quando $\theta = 54^\circ 74'$ que anulará o termo $(3\cos^2\theta - 1)$, fazendo com que as duas linhas se sobreponham, formando um espectro semelhante de uma amostra líquida. Esta situação é a condição de ângulo mágico, uma técnica utilizada para eliminar a contribuição da interação dipolar. A

FIGURA 2.17 ilustra esses três casos.

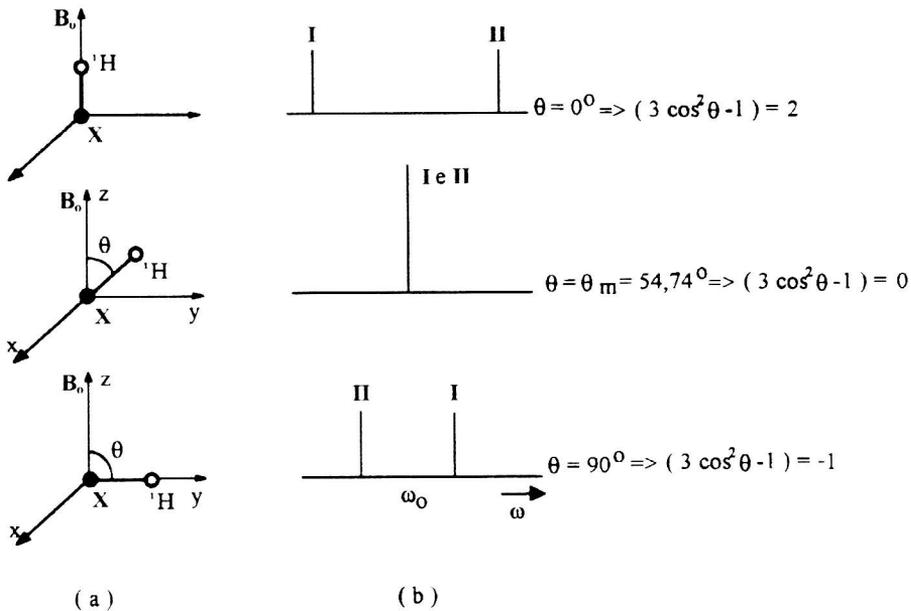


FIGURA 2.17 – (a) Variação da orientação do vetor internuclear em relação ao campo externo. (b) Posição das linhas espectrais em função da orientação do vetor internuclear.

Uma amostra policristalina, terá todas as possíveis orientações de θ , o que resultará numa distribuição contínua das linhas de ressonância no intervalo de frequência dado por $\theta = [0^\circ, 90^\circ]$. A contribuição do número de par de núcleos que leva uma determinada frequência é diferente para cada ângulo θ . Fica mais simples entender se considerar-se uma esfera de raio r , tendo ao centro um núcleo X, e em toda a superfície coloca-se núcleos de ^1H . Estabelecendo o eixo z como referência, identifica-se a presença de dois núcleos de ^1H no eixo z . No plano perpendicular a esse eixo, encontra-se um número maior de núcleos ^1H , o que significa uma contribuição maior do campo dipolar quando $\theta = 90^\circ$ e uma menor contribuição quando $\theta = 0^\circ$. A forma espectral está mostrada na **FIGURA 2.18**.

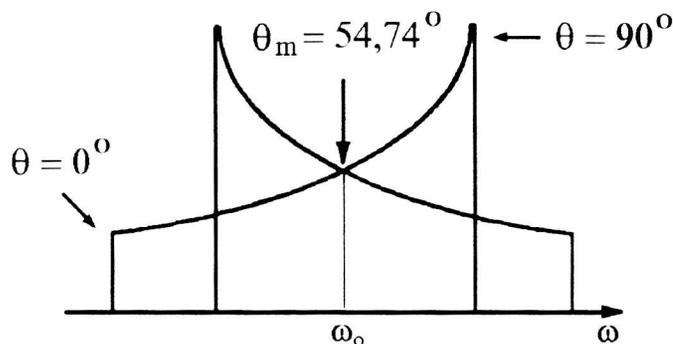


FIGURA 2.18 – Espectro para uma interação dipolar de uma amostra policristalina.

2.7 Estreitamento causado pelo movimento

Quando se desce a temperaturas suficientemente baixas (abaixo de T_g no caso dos eletrólitos poliméricos) todos os movimentos atômicos e moleculares – tais como os reorientacionais e translacionais – ficam “congelados” na escala de tempos da

RMN ($\approx 10^{-5}$ s.). Este é o regime de *rede rígida*, no qual a forma do espectro de ressonância é governado pela grandeza das interações dipolares magnéticas entre todos os pares de spin, e cuja nomenclatura nasceu em estudos de sistemas policristalinos, nos quais a uma dada temperatura a rede cristalina permanecia imóvel, ou simplesmente rígida.

O *motional narrowing*, ou estreitamento causado pelo movimento, inicia quando a frequência das flutuações ($1/\tau_c$) do campo dipolar magnético local, torna-se muito alta, podendo então ser comparada com largura da linha de ressonância na rede rígida (Δ_{RL}), ou seja ^[50]:

$$\frac{1}{\tau_c} \approx \Delta_{RL} \quad 2.30$$

Nos sistemas termicamente ativados, τ_c é o tempo de correlação dos movimentos e depende da temperatura. Nesse estado, o spin observará somente o valor médio das flutuações, que por sua vez é muito menor que o valor instantâneo do campo magnético local. As interações sentidas pelo spin serão dependentes do tempo, o que é a fonte de um mecanismo de relaxação muito eficaz, provocando assim um estreitamento na linha de ressonância em uma certa temperatura. Como as interações dipolares são de curto alcance, seus efeitos de relaxação são sensíveis a natureza microscópica dos movimentos ^[45].

Um comportamento muito semelhante é observado para o caso de spin 3/2, onde se tem interações quadrupolares elétricas. Na rede rígida, quando os movimentos estão todos congelados, as flutuações do gradiente de campo elétrico se comportam analogamente as flutuações dos campos magnéticos locais, ou seja, as

interações são mais intensas uma vez que quase não há movimentação. Para os sistemas termicamente ativados, a uma dada temperatura, as flutuações dos gradientes de campo elétrico, tornam-se muito rápidas, o que diminui a intensidade da interação, levando assim ao estreitamento da componente da linha de ressonância associada a essas interações [45,50,51,52].

Assim, em ambos os casos evolução da forma de linha de ressonância durante o processo de estreitamento, pode ser obtida semi-qualitativamente, independente de qualquer modelo de movimento ou difusão, ou seja, o processo de estreitamento da linha de ressonância é um fenômeno observável [53,54].

2.8 Relaxação magnética nuclear

O fenômeno de relaxação entre níveis de energia é um processo comum em espectroscopia, embora seus tempos característicos serem muito lentos (da ordem de milissegundos a segundos) quando comparados com os da relaxação entre níveis vibracionais ou rotacionais das em suas respectivas espectroscopias – vibracional e rotacional – (tempos de relaxação da ordem de 10^{-6} ou 10^{-9} s).

Como já dito, quando os núcleos estão se movimentando, eles causam flutuações nos campos magnéticos locais. Considerando uma dado núcleo e seu momento magnético precessionando em torno do campo aplicado \vec{B}_0 , ele experimentará também o efeito da flutuação de campo provocada pelo movimento dos núcleos vizinhos. Quando estas flutuações ocorrem na frequência de Larmor ω_L , elas induzem transições entre os níveis de energia.

Pode-se concluir que a relaxação nuclear consiste então de transições de spin nuclear estimuladas por campos magnéticos que possuem uma dependência aleatória do tempo, na frequência do Larmor.

2.8.1 Tempos de relaxação

Como já descrito antes, quando aplica-se um campo estático à uma amostra constituída de átomos cujos núcleos possuem momentos magnéticos não nulos, é promovida uma pequena diferença de populações entre os níveis de energia, a qual é responsável por uma magnetização resultante M_0 segundo o eixo z (alinhada com \vec{B}_0). Nesta situação de equilíbrio térmico tem-se que $M_z = M_0$ e $M_x = M_y = 0$. Quando então, nesta situação é aplicado o campo magnético oscilante \vec{B}_1 , o equilíbrio é desfeito, ou seja, $M_z \neq M_0$.

Cessado o campo oscilante, os fenômenos de relaxação tendem então a restaurar a magnetização à situação de equilíbrio, fazendo a componente M_z novamente igual à M_0 , e as componentes transversais M_x e M_y iguais à zero. A partir destas considerações, tem-se que:

$$\frac{dM_z}{dt} = -k_1(M_z - M_0) = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad 2.31$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -k_2 M_y = -\frac{M_y}{T_2} \quad 2.32$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -k_2 M_x = -\frac{M_x}{T_2} \quad 2.33$$

A componente M_z só atinge o valor de equilíbrio quando $\vec{M} = \vec{M}_0$, já as componentes M_x e M_y da magnetização podem atingir os seus respectivos valores de equilíbrio (M_x e $M_y = 0$). Assim, $k_1 \leq k_2$, ou seja, $T_1 \geq T_2$ (**FIGURA 2.19**).

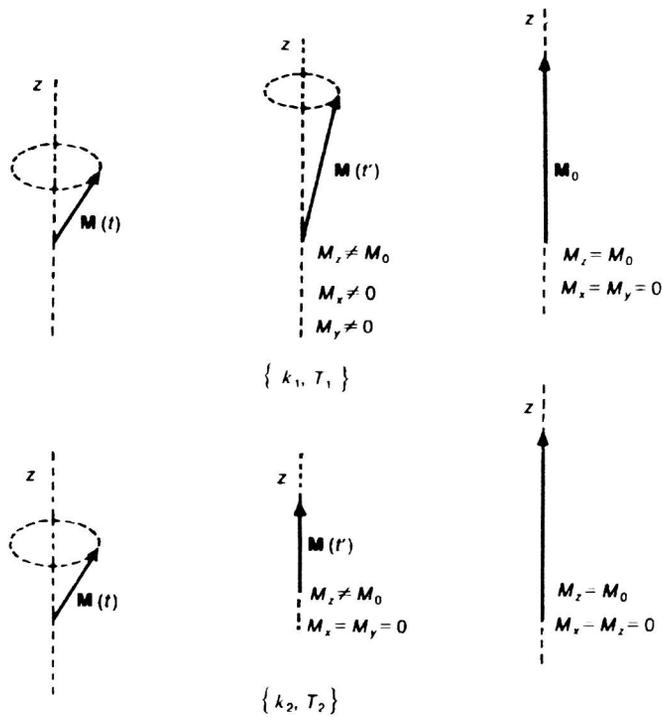


FIGURA 2.19 – Evolução da magnetização \vec{M} para o equilíbrio de duas formas diferentes.

O tempo T_1 que está relacionado com a componente M_z da magnetização, recebe o nome de *tempo de relaxação longitudinal*, e T_2 que está relacionado com as componentes M_x e M_y da magnetização, recebe o nome *tempo de relaxação transversal*.

A recuperação total de M_z está relacionado com a relaxação de spins nucleares excitados por \vec{B}_1 , a qual é acompanhada pela transferência de energia do

sistema de spins para a rede. Desta forma T_1 também recebe o nome de *tempo de relaxação spin-rede*.

Esta relaxação não é um fenômeno de emissão espontânea, mas sim resultado dos campos magnéticos flutuantes já descritos, com determinada frequência devido aos movimentos aleatórios presentes na amostra.

A relaxação transversal do sistema irá ocorrer quando as componentes M_x e M_y se anularem. Para isto basta que o excesso de spins responsáveis por \bar{M} passe a ter uma distribuição aleatória no cone de precessão (**FIGURA 2.20**).

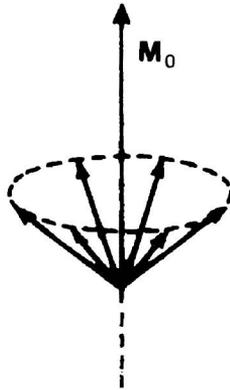


FIGURA 2.20 – Perda de coerência na precessão do excesso de núcleos responsável pela magnetização.

Esta perda de coerência, é em muitos casos o resultado de interações diretas entre os spins de núcleos diferentes, com transições simultâneas em sentidos opostos. Assim, T_2 também recebe o nome de *tempo de relaxação spin-spin*.

2.8.2 Equações de Bloch

A variação total da magnetização é melhor descrita através das equações fenomenológicas de Bloch, propostas inicialmente em 1946 por Felix Bloch afim de descrever as propriedades de um conjunto de núcleos inseridos num campo magnético externo.

A forma pela qual a magnetização \vec{M} varia no tempo quando se aplicam os campos estático e oscilante, é dada por ^[47]

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_T) \quad 2.34$$

onde

$$\vec{B}_T = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 \quad 2.35$$

Levando em consideração as componentes de \vec{B}_0 e \vec{B}_1 diferentes de zero, encontra-se \vec{B}_T :

$$B_T = B_1 \cos(\omega t)\hat{i} + -B_1 \sin(\omega t)\hat{j} + B_0\hat{k} \quad 2.36$$

de onde vem as componentes da magnetização:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin(\omega t)) \quad 2.37$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos(\omega t) - M_x B_0) \quad 2.38$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x B_1 \sin(\omega t) + M_y B_1 \cos(\omega t)) \quad 2.39$$

Assim, variação total da magnetização é obtida da associações das equações (2.32) e (2.37); (2.33) e (2.38); (2.31) e (2.39).

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y B_0 + M_z B_1 \sin(\omega t)) - \frac{M_x}{T_2} \quad 2.40$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z B_1 \cos(\omega t) - M_x B_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad 2.41$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x B_1 \sin(\omega t) + M_y B_1 \cos(\omega t)) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad 2.42$$

onde $\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{dM_x}{dt} \hat{i} + \frac{dM_y}{dt} \hat{j} + \frac{dM_z}{dt} \hat{k}$

Estas equações são conhecidas por *equações de Bloch* ^[47.53.55.56.57].

2.8.3 Teoria da relaxação

Uma vez que os processos de relaxação nuclear dependem da existência de movimentos moleculares que geram, para o caso dipolar campos magnéticos que variam ao acaso e flutuações dos gradientes de campo elétricos para spins com momento de quadrupolo elétrico ($I > 1/2$), é possível obter informações acerca destes movimentos a partir das velocidades de relaxação medidas experimentalmente. Para isso é necessário obter relações quantitativas entre os tempos de relaxação T_1 e T_2 e parâmetros característicos dos movimentos moleculares.

2.8.3.a Movimento browniano rotacional

Define-se um desses parâmetros como *tempo de correlação* τ_c , como o tempo médio entre colisões moleculares para uma molécula num dado estado de

movimento. Supondo como exemplo, uma molécula de água, segundo a teoria do movimento browniano de Debye [47], tem um movimento cujo eixo e direção é continuamente alterado por colisões. Conseqüentemente o movimento de um próton em relação ao outro, fixo no centro de uma esfera entre os pontos A e B (FIGURA 2.21).

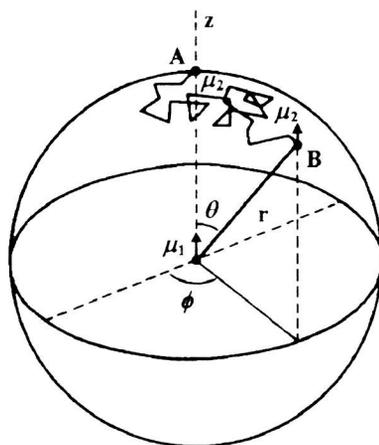


FIGURA 2.21 - Movimento ao acaso de um próton de uma molécula de água em relação ao outro, sendo B_0 aplicado segundo o eixo z; r , θ e ϕ são as coordenadas polares do ponto B.

A probabilidade $\rho(\theta, \phi, t)$ de que o próton esteja em B no tempo t após ter partido de A é governada pela equação de difusão $\frac{1}{D'} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \Delta^2 \rho$, onde D' é a constante de difusão esférica rotacional.

Resolvendo-se esta equação para o caso da relaxação magnética nuclear, levando em consideração a interação dipolar, obtém-se que [47]:

$$\tau_c = (6D')^{-1} \tag{2.43}$$

Esta relação é aplicada quando os movimentos rotacionais moleculares estão no limite de *difusão* rotacional, segundo o qual a rotação se processa por difusão browniana de pequenos passos, sendo necessários muitos passos para a reorientação ser de um radiano. O limite oposto é o de *inércia* onde os passos rotacionais são grandes.

Utilizando a equação de difusão de Einstein, $D' = \frac{kT}{8\pi\eta a^3}$, vem:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad 2.44$$

onde a é o raio da molécula suposta esférica e η é a viscosidade do meio onde ela se move. Para a água a 20°C, os valores típicos de $\eta = 0,01$ poise e $a = 1,5$ Å permitem obter $\tau_c = 3,5 \times 10^{-12}$ s.

Embora o movimento browniano de líquidos seja mais complexo do que a teoria de Debye considera, esta permite introduzir o conceito de um tempo de correlação que define o espectro de frequências dos campos locais de que a relaxação nuclear depende.

2.8.3.b Densidade espectral.

Para calcular as propriedades de transição, será utilizado a teoria de *Bloembergen, purcell e Pound* (BPP) ^[47,53,55,56,57], que se baseia na teoria das perturbações dependentes do tempo.

O hamiltoniano de spin para um próton isolado, dado pela equação (2.06), corresponde a energia Zeeman. Na presença de um campo local, gera-se um potencial aleatório perturbador, $V(t)$, que se inclui no hamiltoniano total.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(t) \quad 2.45$$

Este hamiltoniano terá elementos matriciais diagonais e não diagonais, sendo que existe uma relação importante entre esses elementos matriciais e os tempos de relaxação.

Sendos ψ_+ e ψ_- os estados de spin dos prótons com energia E_+ e E_- perturbados pelo potencial $V(t)$, obtém-se da expansão temporal da função de onda associada, neste potencial, a probabilidade de transição entre os estados ψ_+ e ψ_- . Através da média estatística em relação a t desta probabilidade, tem-se a função ^[47,58]

$$G(\tau) = f(t_1 + \tau)f(t_1) \quad 2.46$$

que tem um valor definido $G(\tau)$ chamado de *função de autocorrelação* ou simplesmente *função de correlação* ^[47,50, 54,58] que para tempos longos é independente do tempo.

A função de correlação pode ser interpretada como uma função de memória pois mede durante quanto tempo uma dada propriedade de um sistema persiste até ser anulada pelo movimento microscópico das moléculas no sistema.

Em média o valor $G(\tau)$ é o mesmo para todas as moléculas e é independente do tempo (**FIGURA 2.22**).

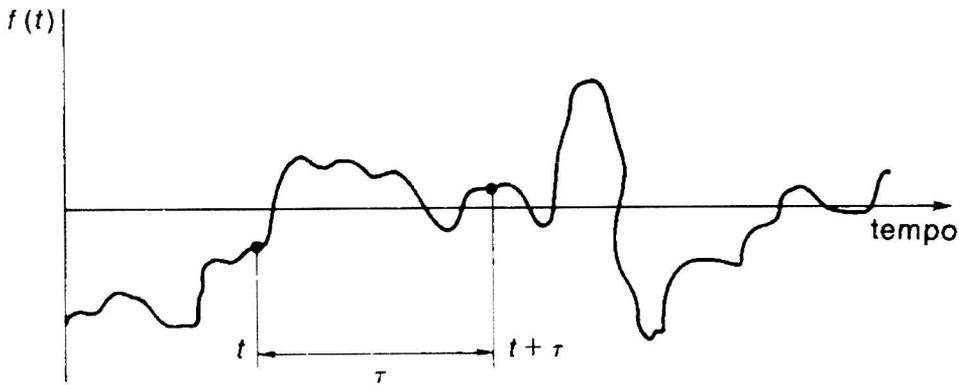


FIGURA 2.22 – Função aleatória $f(t)$ que flutua muitas vezes num intervalo de tempo τ .

Esta função $G(\tau)$, tem valor elevado para tempos curtos e decai para zero à medida que τ aumenta. Frequentemente, $G(\tau)$ se comporta como uma exponencial decrescente com um tempo de decaimento τ_c

$$G(\tau) = G(0)e^{-\tau/\tau_c} \tag{2.47}$$

onde τ_c é o tempo de correlação. Este é o tempo tomado por uma flutuação típica que vai enfraquecendo até se anular. Em geral $G(\tau)$ é uma função real.

Define-se como *densidade espectral* $J(\omega)$ – também conhecida como *espectro de potência* – como sendo a transformada de Fourier de $G(\tau)$ para $T \rightarrow \infty$ [47,58]

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)e^{i\omega\tau} d\tau \tag{2.48}$$

cujo significado físico desta função pode ser compreendido considerando-se um par de spins, originalmente distantes infinitamente uma do outro, e então subitamente são postos juntos, a uma distância internuclear normal em uma molécula qualquer. Tem-se assim que, para uma dada configuração molecular, a energia de interação é uma

constante. Se for tomada esta energia de interação, como dependente do tempo por causa dos movimentos fortuitos dos spins com relação uns aos outros, a energia de interação será distribuída na frequência e no tempo. A dependência da potência com a frequência é chamada de densidade espectral $J(\omega)$ – de fato $G(\tau)$ é uma função no domínio do tempo correspondente à $J(\omega)$ no domínio da frequência ^[47,55] – e a taxa de relaxação spin-rede $1/T_1$ é diretamente proporcional ao valor desta função na frequência de precessão de Larmor do núcleo ^[58].

Substituindo $G(\tau)$ da equação (73) e calculando a integral, obtém-se:

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad 2.49$$

ou seja, a densidade espectral de uma função de autocorrelação exponencial é uma lorentziana.

A função densidade (74) tem um valor máximo em $\omega = 0$ igual a $2\tau_c$. Se $\omega\tau_c \ll 1$, $J(\omega)$ é constante e igual a $2\tau_c$. Esta região corresponde às condições de *estreitamento extremo*. Como é visto na **FIGURA 2.23**, define-se uma dada frequência $\omega^* = \tau_c^{-1}$ acima da qual $J(\omega)$ é constante. A extensão da região constante de $J(\omega)$ é proporcional a $\omega^* = \tau_c^{-1}$.

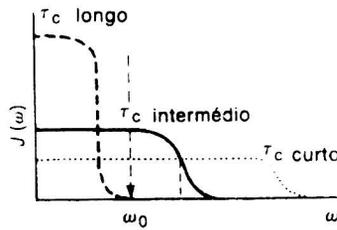


FIGURA 2.23 – Variação da densidade espectral em função da frequência, para vários valores do tempo de correlação: τ_c longo ($\omega_0\tau_c \approx 10^{13}$), τ_c intermediário ($\omega_0\tau_c \approx 1$) e τ_c curto ($\omega_0\tau_c \approx 10^{-13}$).

Na **FIGURA 2.23** considera-se também a dependência da frequência de $J(\omega)$ para vários valores de τ_c , curtos ($\omega_0\tau_c \ll 1$), intermediários ($\omega_0\tau_c \approx 1$) e longos ($\omega_0\tau_c \gg 1$). Deve-se notar que a área sob as curvas para cada uma dos casos

permanece sempre constante $\left(\int_0^\infty J(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \right)$, o que implica que a variação do

tempo de correlação não altera a potência total dos movimentos, apenas varia a sua distribuição de frequências no intervalo $-1/\tau_c$ a $1/\tau_c$, em outras palavras, a energia de interação entre os spins é modulada pelo movimento ^[53,58].

Para o caso de se considerar uma frequência fixa ω_0 – frequência de ressonância onde é realizada o experimento de RMN – a função $J(\omega)$ apresentará inicialmente valores pequenos (τ_c longo), que se tornarão maiores a medida que τ_c diminui, atingindo um máximo em τ_c intermediário, e em seguida, estes valores novamente voltarão a se tornarem pequenos (τ_c curto). Este comportamento da função $J(\omega)$, apresentando um máximo, descreve a forma pela qual o tempo de

relaxação spin-rede (T_1) varia em função de τ_c , que por sua vez depende da temperatura. Nos casos de τ_c ser curto ou longo, as componentes de Fourier à frequência ω_0 serão pequenas e T_1 será longo. T_1 será mínimo com $\omega_0 \tau_c \approx 1$ (FIGURA 2.24).

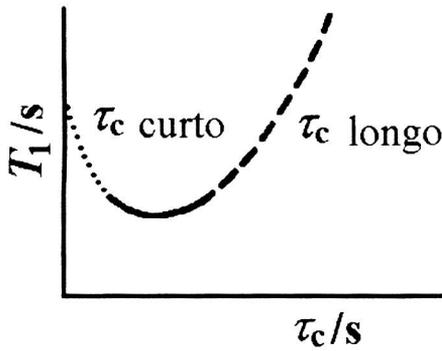


FIGURA 2.24 - Variação de T_1 com τ_c .

Deve ser notado a correspondência entre as linhas cheias, ponteadas e tracejadas nas FIGURAS 2.23 e 2.24.

2.8.3.c Efeito de campos magnéticos locais

A perturbação dos níveis de energia resulta dos campos magnéticos locais fracos $\mathbf{h}(t)$ provenientes dos movimentos brownianos. Se forem h_x , h_y e h_z as suas componentes não relacionadas, pode-se escrever a perturbação $V(t)$ em termos desse campo local $\mathbf{h}(t)$ que atua sobre o dipolo $\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L}$:

$$V(t) = -\gamma \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{h}}(t) = -\gamma \sum_{q=x,y,z} L_q h_q(t) \tag{2.50}$$

que está relacionado com os tempos de relaxação da seguinte forma ^[47] :

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 [\overline{h_x^2} + \overline{h_y^2}] \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \quad 2.51$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \left[\overline{h_z^2} \tau_c + \frac{1}{2} (\overline{h_x^2} + \overline{h_y^2}) \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad 2.52$$

$$\frac{1}{T_2'} = \gamma^2 \overline{h_z^2} \tau_c \quad 2.53$$

É visto assim que $1/T_2$ obedece à equação (2.54):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad 2.54$$

onde a segunda parte é o termo não secular resultante da limitação dos tempos de vida dos estados ψ_+ e ψ_- , enquanto a parte secular $1/T_2'$ resulta da modulação dos níveis de energia pelos elementos diagonais de $V(t)$.

Para calcular a expressão das taxas de relaxação nucleares para um caso determinado, devem ser definidos os potenciais perturbadores $V(t)$ que vão dar origem às flutuações de campo que resultam da relaxação. Um caso particular foi analisado por Carrington *et al* ^[55] que calcularam as expressões das taxas de relaxação nuclear resultantes dos movimentos brownianos de uma molécula de água.

Foi estimado pelos autores o valor de campo magnético local $\mathbf{h}(t)$ gerado por esses movimentos brownianos, supondo os prótons com spin $1/2$, submetidos a um campo magnético estático B_0 e considerando apenas interações do tipo dipolar. Assim foi obtido pelo grupo para a componente z do campo magnético local, a expressão:

$$h_z = \pm \frac{\hbar\gamma}{r^3} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \tag{2.55}$$

onde θ é o ângulo entre as direções de dois prótons submetidos ao campo estático.

A forma funcional de cada uma das taxas de relaxação varia de acordo com o tipo de movimento que está causando a relaxação nuclear.

2.8.4 Relaxação dipolo-dipolo

Considerando dois núcleos A e X de spin $1/2$, com momentos magnéticos μ_1 e μ_2 , respectivamente, inseridos num campo magnético estático B_0 (FIGURA 2.25), a energia clássica devido a interação de cada núcleo com o campo dipolar de seus vizinhos, pode ser calculada através da expressão para a interação entre dois dipolos pontuais μ_1 e μ_2 :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \tag{2.56}$$

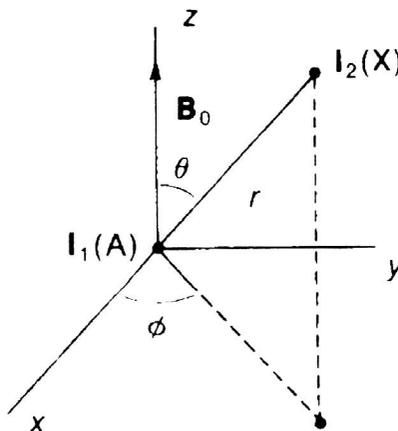


FIGURA 2.25 – Interação dipolar magnética entre μ_1 e μ_2 (definição geométrica).

A expressão quântica é obtida utilizando $\mu = \gamma \mathbf{L}$

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\vec{L}_1 \cdot \vec{L}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{L}_1 \cdot \vec{r})(\vec{L}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad 2.57$$

Expandindo os produtos escalares e passando para coordenadas polares (FIGURA 2.25) [47,53,55,56,57].

$$\hat{H}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} [\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}] \quad 2.58$$

onde os termos de \hat{A} a \hat{F} são definidos pelas equações (2.59) à (2.64).

$$\hat{A} = -\hat{L}_{1z} \hat{L}_{2z} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad 2.59$$

$$\hat{B} = \frac{1}{4} [\hat{L}_{1+} \hat{L}_{2-} + \hat{L}_{1-} \hat{L}_{2+}] (3 \cos^2 \theta - 1) \quad 2.60$$

$$\hat{C} = \frac{3}{2} [\hat{L}_{1z} \hat{L}_{2+} + \hat{L}_{1+} \hat{L}_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} \quad 2.61$$

$$\hat{D} = -\frac{3}{2} [\hat{L}_{1z} \hat{L}_{2-} + \hat{L}_{1-} \hat{L}_{2z}] \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} \quad 2.62$$

$$\hat{E} = -\frac{3}{4} \hat{L}_{1+} \hat{L}_{2+} \sin^2 \theta e^{-2i\phi} \quad 2.63$$

$$\hat{F} = -\frac{3}{4} \hat{L}_{1-} \hat{L}_{2-} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \quad 2.64$$

Cada um dos termos contém um fator de spin e um fator geométrico cujos efeitos podem se discutidos separadamente. O fator comum,

$$R = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r^3} \quad 2.65$$

recebe o nome de constante de acoplamento dipolar, que é responsável pelo grande alargamento dos espectros em sólidos.

O diagrama de níveis de energia mostra as possíveis transições relacionadas pelos termos dipolares de \hat{A} a \hat{F} para o caso heteronuclear (FIGURA 2.26).

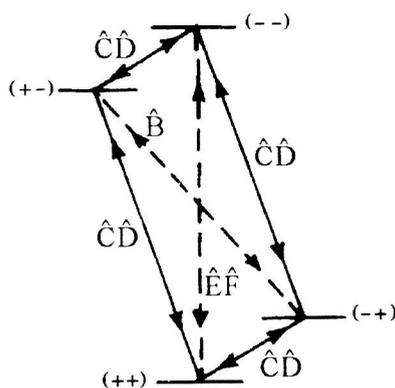


FIGURA 2.26 – Diagrama de níveis de energia.

Os termos \hat{A} e \hat{B} são aqueles que apresentam $\Delta m = 0$. O termo \hat{A} mantém o sistema no mesmo estado. O termo \hat{B} realiza uma troca entre os estados de spin ψ_{+-} e ψ_{-+} por conter os operadores L_+ e L_- . Os termos \hat{C} e \hat{D} são responsáveis pelas transições que envolvem $\Delta m = \pm 1$. Os termos \hat{E} e \hat{F} envolvem transições onde $\Delta m = \pm 2$.

No caso das interações intranucleares, o movimento molecular vai modular os termos \hat{B} e \hat{F} , criando então campos magnéticos locais flutuantes, os quais se conterem frequências adequadas, resultarão na relaxação spin-rede.

Todos os seis termos contribuem para a relaxação, no entanto devido a regra de seleção, as transições induzidas pela RF se limitam às que apresentam $\Delta m = \pm 1$.

Quando spins do núcleo X forem fortemente irradiados, a relaxação da componente M_z do núcleo A após uma perturbação é exponencial, onde a taxa de relaxação $1/T_1$ é proporcional à densidade espectral. Devido a interação dipolar aparecerão no sistema mais duas frequências, representada pelas probabilidades de transições W_0, W_1, W_2 , onde os índices indicam a variação de m . Relacionando a taxa de relaxação em função da probabilidade de transição, tem-se ^[47,58]

$$\frac{1}{T_1} = W_0 + 2W_{1A} + W_2 \tag{2.66}$$

As densidades espectrais e as transições estão mostradas na **TABELA 2.1**.

Transição	Termo Dipolar	Probabilidade de transição	Densidade Espectral
$\left. \begin{array}{l} + - \leftrightarrow - - \\ + + \leftrightarrow - + \end{array} \right\}$	\hat{C}, \hat{D}	W_{1A}	$J(\omega_A)$
$\left. \begin{array}{l} - + \leftrightarrow - - \\ + + \leftrightarrow + - \end{array} \right\}$	\hat{C}, \hat{D}	W_{1X}	$J(\omega_X)$
$+ - \leftrightarrow - +$	\hat{B}	W_0	$J(\omega_A - \omega_X)$
$+ + \leftrightarrow - -$	\hat{E}, \hat{F}	W_2	$J(\omega_A + \omega_X)$

TABELA 2.1 – Densidades espectrais e transições relacionadas.

As expressões para W_0, W_1, W_2 são:

$$W_0 = \frac{1}{20} (2\pi\hbar R)^2 J(\omega_X - \omega_A) \tag{2.67}$$

$$W_{1A} = \frac{3}{40} (2\pi\hbar R)^2 J(\omega_A) \tag{2.68}$$

$$W_2 = \frac{3}{20} (2\pi\hbar R)^2 J(\omega_X + \omega_A) \tag{2.69}$$

onde R é a constante de acoplamento dipolar já descrita.

Substituindo as equações (2.67) à (2.69) em (2.66), obtém-se:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{20} (2\pi\hbar R)^2 [J(\omega_X - \omega_A) + 3J(\omega_A) + 3J(\omega_X + \omega_A)] \quad 2.70$$

No caso da interação homonuclear (A=X), tem-se:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{20} (2\pi\hbar R)^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad 2.71$$

Substituindo a equação (2.49) na equação (2.71), obtém-se^[47,53,55,56,57,58]:

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad 2.72$$

onde $C \approx \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r^6}$ e a taxa de saltos $1/\tau_c$ é dada pela relação de Arrhenius,

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_0} e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad 2.73$$

onde τ_0 é o pré-fator do tempo de correlação.

Da mesma forma, obtém-se a taxa de relaxação spin-spin $1/T_2$ e a taxa de relaxação no sistema rotante $1/T_{1\rho}$:

$$\frac{1}{T_2} = C \left[\frac{3\tau_c}{2} + \left(\frac{5}{2}\right) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad 2.74$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = C \left[\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} + \left(\frac{5}{2}\right) \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right] \quad 2.75$$

Em altas temperaturas onde $\omega\tau_c \ll 1$, as taxas de relaxação são iguais^[59]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_2} = 5C\tau_c \quad 2.76$$

Na região de baixas temperaturas onde $\omega_0 \tau_c \gg 1$, $1/T_1$ têm uma dependência com a frequência de Larmor.

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{1}{\omega_0^2 \tau_c} \tag{2.77}$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} \approx \frac{1}{\omega_1^2 \tau_c} \tag{2.78}$$

Quando $\omega_0 \tau_c \approx 0.6$, a taxa de relaxação $1/T_1$ possui um valor máximo. Por outro lado $1/T_{1\rho}$ possui um pico quando $2\omega_1 \tau_c \approx 1$. Isto pode ser observado na **FIGURA 2.27**.

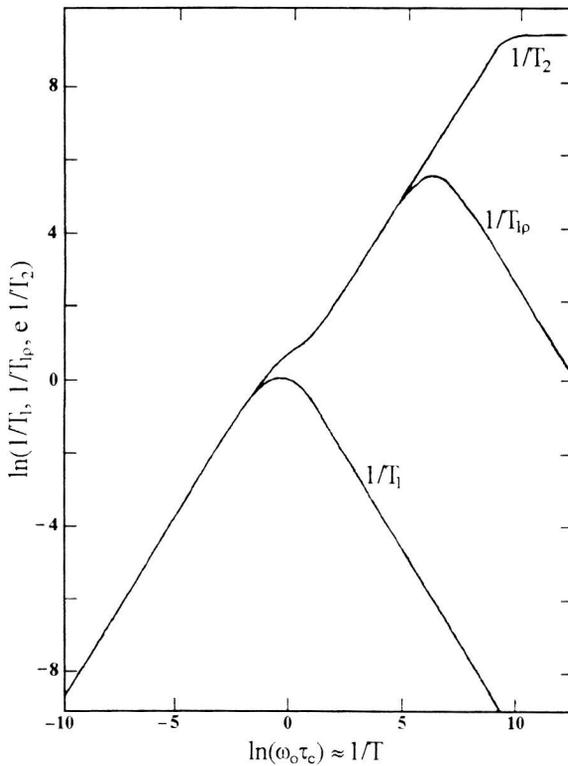


FIGURA 2.27 – Logarítimo das taxas de relaxação $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ e $1/T_2$, em função do intervalo de temperatura.

Normalmente um mecanismo de relaxação não domina toda faixa de temperatura. Neste caso deve-se ter várias contribuições separadas para a taxa de relaxação, que devem estar de acordo com os movimentos dos íons. Se por exemplo, dois mecanismos + e - são independentes um do outro, então a taxa de relaxação spin rede será:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1+}} + \frac{1}{T_{1-}} \quad 2.79$$

2.9 Duplete de Pake

Ao se aproximarem dois spins $\frac{1}{2}$ e que estão sujeitos a um campo magnético estático B_0 , a interação entre eles provoca um desdobramento nos níveis de energia. Considerando a base $\{|+, -\rangle\}$, pode-se escrever este desdobramento como um singlete e um terceto:

$$\text{Singlete} \left\{ \begin{aligned} |0,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle - |-, +\rangle) \end{aligned} \right. \quad E_0^{(0)} = \langle 0,0 | \hat{H}_z | 0,0 \rangle = 0 \quad 2.80$$

$$\text{Triplete} \left\{ \begin{aligned} |1,1\rangle &= |+, +\rangle \\ |1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+, -\rangle + |-, +\rangle) \\ |1,-1\rangle &= |-, -\rangle \end{aligned} \right. \quad \begin{aligned} E_1^{(0)} &= \langle 1,1 | \hat{H}_z | 1,1 \rangle = -\gamma \hbar B_0 \\ E_0^{(0)} &= \langle 1,0 | \hat{H}_z | 1,0 \rangle = 0 \\ E_{-1}^{(0)} &= \langle 1,-1 | \hat{H}_z | 1,-1 \rangle = +\gamma \hbar B_0 \end{aligned} \quad 2.81$$

onde $E_i^{(0)}$ são as energias resultantes da interação.

O hamiltoniano da interação entre os dois spin pode ser escrito como^[53]:

$$\hat{H} = -\gamma \hbar B_0 (\hat{I}_{1z} - \hat{I}_{2z}) - \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}) \quad 2.82$$

onde \hat{I} é o operador de spin.

Calculando através da teoria das perturbações, as correções em primeira ordem para os níveis de energia apresentados obtém-se três níveis de energia:

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -\gamma\hbar B_0 + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad 2.83$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -\frac{\gamma^2\hbar^2}{2r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad 2.84$$

$$E_{-1} = E_{-1}^{(0)} + E_{-1}^{(1)} = +\gamma\hbar B_0 + \frac{\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad 2.85$$

das quais verifica-se a presença de duas frequências de ressonância ω' e ω'' , dadas por:

$$\hbar\omega' = E_{-1} - E_0 = \gamma\hbar B_0 + \frac{3\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad 2.86$$

$$\hbar\omega'' = E_0 - E_1 = \gamma\hbar B_0 - \frac{3\gamma^2\hbar^2}{4r^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad 2.87$$

cuja diferença dá a distância em frequência entre os picos do duplete:

$$\Delta\omega = \frac{3\gamma^2\hbar}{2r^3}(3\cos^2\theta - 1) \quad 2.88$$

ou ainda fixando a frequência em ω e variando o campo magnético, tem-se:

$$\Delta B_0 = \frac{3\gamma\hbar}{2r^3}(3\cos^2\theta - 1) \quad 2.89$$

Para uma amostra policristalina tem-se que o fator $(3\cos^2\theta - 1) = 1$ fornecendo para o cálculo da distância internuclear r :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\gamma\hbar}{2\Delta B_0}} \quad 2.90$$

2.10 Interações quadrupolares.

Núcleos com $I > 1/2$, possuem também, um quadrupolo elétrico, isto é, comportam-se como uma distribuição não esférica de carga elétrica (**FIGURA 2.28**). A interação elétrica entre este quadrupolo e o ambiente eletrônico envolvente em geral (se não isotrópico) diminui o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear. Esta diminuição implica uma maior incerteza nos valores da energia daqueles estados (Princípio da Incerteza), o que leva a ocorrência de bandas largas nos espectros de RMN.

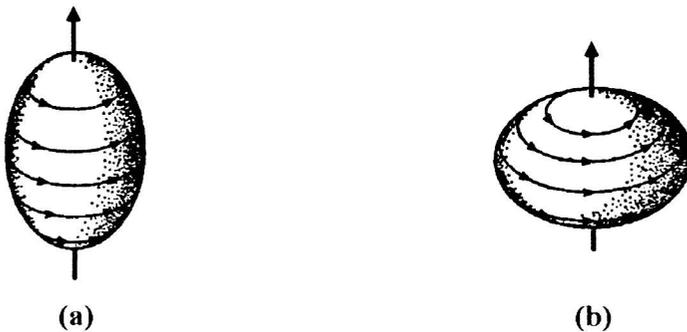


FIGURA 2.28 – Visão clássica de núcleos quadrupolares: distribuição elipsoidal de carga.

Para as interações entre os núcleos quadrupolares o halmiltoniano, referente a estas interações, é dado por ^[52,53]:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad 2.91$$

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

Os desdobramentos de primeira e segunda ordem dos níveis de energia devido as interações quadrupolares elétricas, para um núcleo com $spin = 3/2$, podem ser vistos na **FIGURA 2.29** [60].

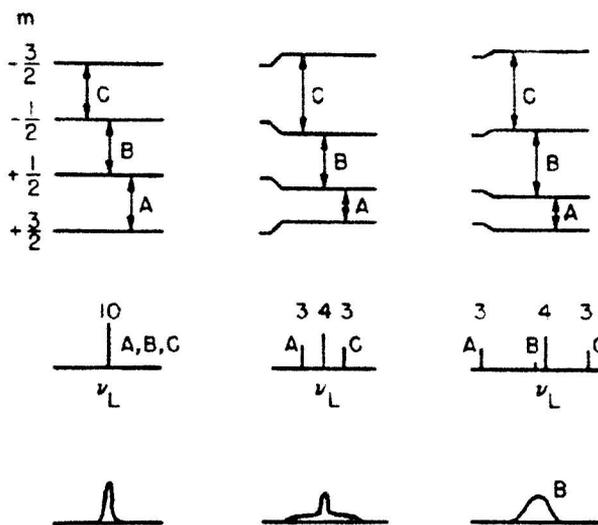


FIGURA 2.29 - Desdobramentos e formas espectrais esperadas nas interações quadrupolares de 1ª e 2ª ordem.

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

A distribuição casual das orientações em um sistema policristalino e desordenado leva a um aumento para uma contínua distribuição de frequências. A

linha resultante é denominada *powder pattern*. As interações quadrupolares devem ser fracas para que a linha seja observada.

O espectro de primeira ordem de uma amostra em pó do berílio, logo policristalina, com $spin = 3/2$, foi observado experimentalmente por Knight ^[61]. Outros estudos das interações de primeira ordem tem sido realizados por Pound para o ${}^7\text{Li}$ ($spin = 3/2$) na amostra em pó de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Li_2SO_3 ^[62]. Evidências de interações de segunda ordem tem sido observadas por Becker ^[63] para o Cu ^[64,65] no policristalino $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ e o correspondente sal Na. A **FIGURA 2.30** ilustra os espectro esperado para primeira ordem e a componente central para segunda ordem, de um $spin 3/2$.

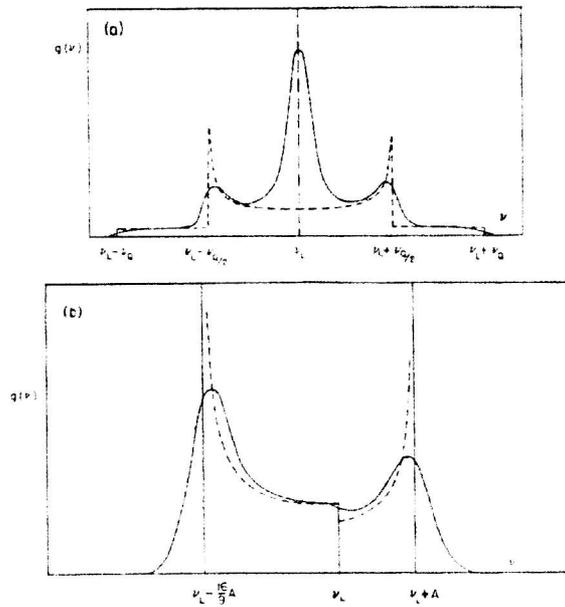


FIGURA 2.30 - Espectros esperados para um $spin 3/2$ de uma amostra policristalina: (a) em primeira ordem; (b) componente central para segunda ordem.

2.10.1 Relaxação quadrupolar

O fenômeno de relaxação quadrupolar é devido as interações entre o momento nuclear quadrupolar e as flutuações dos gradientes de campo elétricos em seu redor. Quando o spin do núcleo é maior que $\frac{1}{2}$ (com o ${}^7\text{Li}$ por exemplo), este momento de quadrupolo elétrico acopla com o gradiente de campo elétrico (GCE) produzido pelas distribuições de cargas no sítio do núcleo. Assim as flutuações associadas com o núcleo é a fonte do mecanismo de relaxação.

Para um sistema onde a relaxação é devido principalmente a interação do momento de quadrupolo eQ com os gradientes de campos elétricos nucleares presentes, a recuperação temporal da magnetização após um pulso de $\pi/2$ é a soma de duas (ou mais) exponenciais ^[52,53]:

$$M_z - M_0 = -M_0 \left[\frac{1}{5} e^{-W_1 t} + \frac{4}{5} e^{-2W_2 t} \right] \quad 2.92$$

onde W_1 e W_2 são as transições induzidas pela relaxação com $\Delta m = 1$ e $\Delta m = 2$:

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{2(eQ)^2}{\hbar^2} J(\omega_0) \\ W_2 &= \frac{2(eQ)^2}{\hbar^2} J(2\omega_0) \end{aligned} \quad 2.93$$

Os efeitos da vizinhança molecular ocorrem na densidade espectral ^[52]. Assim temos:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_Q = \frac{2}{5} (W_1 + 4W_2) \quad 2.94$$

que dá:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_\varrho = \frac{4}{5} \left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad 2.95$$

substituindo a função densidade espectral, obtém-se ^[52,53]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_\varrho = C_\varrho \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad 2.96$$

onde $C_\varrho \approx \left(\frac{1}{25}\right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar}\right)^2 (1 + \eta^{2.3})$, pode ser usada para uma estimativa.

3 Caracterizações e Métodos experimentais

Neste capítulo será descrito toda sistemática de preparação das amostras do compósito, as caracterizações feitas previamente nas partículas e nos compósitos (análise térmica e condutividade) e a metodologia empregada no estudo dos compósitos realizado através da RMN.

3.1 Preparação dos compósitos

Para a preparação dos compósitos poliméricos, foi utilizado o polímero poli(óxido etileno) (POE), da *Aldrich Chemical Company*, de massa molecular $MW=5 \times 10^6$. O sal utilizado para a formação do complexo polimérico foi o LiClO_4 também da *Aldrich Chemical Company*. As partículas foram fornecidas pelo Prof. Milton F. de Souza do grupo do óptica deste mesmo instituto, sendo que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem como fabricante a *Sumitomo* do Japão (AKP 50), já a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi produzida através da calcinação da *Bhoemita* (AlOOH) a 400°C .

A processo de preparação dos compósitos poliméricos abordados neste trabalho pode ser dividido em quatro etapas: secagem sob vácuo dos componentes

(sal e partícula), dissolução do polímero e do sal, dispersão das partículas e por fim a secagem.

Uma vez que o sal é altamente higroscópico e as partículas porosas, ambos foram secos sob vácuo, afim de se eliminar resíduos de água. O LiClO_4 foi seco a temperatura aproximada de 130°C , e as partículas a aproximadamente 100°C , com ambos por cerca de 48 horas.

Após secos, são submetidos a uma câmara com atmosfera de nitrogênio (seca), juntamente com os demais componentes afim de iniciar a dissolução do polímero.

Para dissolução do POE e do sal foi utilizado como solvente a acetonitrila. Sob ação de um agitador, o polímero é dissolvido aos poucos e então o processo é repetido para o sal. Para todas as amostras a razão oxigênio do polímero/lítio, $[\text{O}]_{\text{POE}}/[\text{Li}^+]$, foi mantida constante.

Dissolvidos o polímero e o sal, ainda sob ação do agitador é adicionada a partícula, cuja razão $[\text{massa da partícula}]/[\text{massa polímero} + \text{massa do sal} + \text{massa da partícula}] = [m_{\text{part.}}]/[m_{\text{comp.}}]$, foi variada em dois valores 5wt.% e 20wt.%. Para dispersão das partículas foi utilizado um aparelho de ultrassom, com potência suficiente para desagregar as partículas. A transmissão do ultrassom é feita através de uma ponta, a qual é mergulhada no composto. Este processo de dispersão foi feito sem qualquer tipo de controle de umidade.

Dispersas as aluminas, a mistura é colocada em uma estufa a aproximadamente 80°C , na qual fica, sem qualquer controle de umidade, até que o volume torne-se (para 0,7g de POE) entre 7 e 12 ml, quando é novamente posto sob

ação do ultrassom para uma homogeneização final dos componentes, onde é mantido por cerca de dez a quinze minutos com intervalos regulares, elevando a viscosidade através da evaporação do solvente. Imediatamente após, o volume é derramado em uma superfície lisa, na qual irá secar em definitivo.

A secagem final é feita sob vácuo a temperatura de cerca de 80°C durante 48 horas, afim de se eliminar resíduos de solvente e água adsorvida durante o processo de preparação.

Findada a secagem o compósito é colocado na câmara seca onde será encapsulado para as medidas de RMN, ou postos em demais porta-amostras. A umidade da câmara é mantida sempre entre 10% a 15% de umidade.

3.2 Caracterização das partículas.

Foram feitas medidas de porosidade, área específica e diâmetro de partícula, características as quais levarão a compreensão das dinâmicas estudadas pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), nos compósitos poliméricos.

3.2.1 Porosidade e área específica (BET).

Para se obter as distribuições dos raio dos poros, assim como as áreas específicas de cada partícula, foram realizadas medidas através da técnica de adsorção de moléculas de nitrogênio.

Quando um sólido é deixado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa do sólido. Sendo que as moléculas superficiais do sólido experimentam uma força resultante diferente de zero, isto por estarem de um lado ligadas as camadas mais internas do sólido e do outro estarem com ligações incompletas, as moléculas superficiais, afim de reestabelecer o equilíbrio, atraem moléculas gasosas ou líquidas. Este fenômeno é denominado de adsorção ^[66]. A forma mais freqüente de se saber o tipo de interação entre um gás e um sólido é através de medidas das isotermas de adsorção, a qual é a relação entre a quantidade de um gás adsorvida por unidade de massa do sólido, a uma dada temperatura à diferentes pressões do gás. Através dessas isotermas pode-se obter a área superficial específica, tamanho e distribuição dos poros além dos mecanismos de adsorção.

São dois os tipos de adsorção existentes:

- *Adsorção física* (ou fissorção), causada pelas forças de interações moleculares (entre dipólos permanentes, dipólos induzidos e quadrupólos), também designada por adsorção de van der Waals, sendo comparável à condensação de um vapor ou a liquefação de um gás;

- *Adsorção química* (ou quimissorção), que ao contrario da outra envolve o rearranjo dos elétrons pertencentes ao gás e ao sólido levando a formação de ligações químicas, ou em outras palavras a quimissorção pode ser encarada como uma reação química que se restringe à camada superficial do sólido.

A principal característica da adsorção física é o fato de que quase todo o gás pode ser removido por evacuação à mesma temperatura ^[67], além de esta não ser

realizada em altas temperaturas, as moléculas estarem fisicamente livres para cobrir toda a superfície (podendo ser utilizada para calcular a área superficial específica), a superfície pode ser coberta por mais de uma camada de adsorvente (permitindo a medida do volume dos poros) e não envolver ligações químicas.

Para um sólido de composição e textura definidas, o volume V adsorvido à temperatura constante T depende somente da pressão de equilíbrio P , de tal forma que:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_t \quad 3.1$$

sendo P_0 a pressão de saturação do gás.

Esta equação representa a isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até que a saturação $\left(\frac{P}{P_0}\right) = 1$, seja atingida. Através do caminho inverso, ou seja partindo de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção, que na maioria dos casos não é coincidente com a outra, resultando com isto em uma histerese. O perfil da isoterma de adsorção e a histerese fornece informações a respeito da textura dos sólidos.

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial específica de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa, o qual envolve basicamente a determinação da quantidade de gás necessária para se formar uma camada monomolecular na superfície estudada. O número de moléculas necessário para formar esta camada pode ser calculado através do volume de gás V_m requerido

para cobrir inteiramente a superfície do sólido ^[68]. Conhecendo-se a área s ocupada por molécula, a área superficial S_W do material estudado pode ser determinada pela equação:

$$S_W = \frac{V_m \cdot s \cdot N}{M} \quad 3.2$$

onde N é o número de Avogadro e M o volume molar do gás.

Afim de se determinar o volume V_m , foi utilizado o modelo de maior destaque na literatura, cujos tratamentos são considerados por Langmuir e por *Bruanauer, Emmett e Teller* - BET ^[67,69]. Nas hipóteses contidas neste modelo, são desprezadas as heterogenidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre moléculas adsorvidas, que modificam as isotermas a altas pressões. Isso torna o modelo válido somente para o intervalo relativo a (P_0/P) compreendido entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a variação linear de $\frac{P}{V(P - P_0)}$ em função de P/P_0 (conhecida como transformada BET) permite determinar o valor de V_m a partir dos coeficientes angular b e linear a da reta resultante, os quais se relacionam da seguinte forma:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad 3.3$$

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, ela é definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273

K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio à 77 K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad 3.4$$

O cálculo da distribuição dos poros foi baseado na equação de Kelvin ^[66], na qual é considerado que a condensação do gás ocorre a uma pressão P inferior a pressão P_0 devido ao raio de curvatura r do capilar (poro):

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos\phi)}{r \cdot R \cdot T} \quad 3.5$$

onde V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, ϕ representa o ângulo de contato líquido-sólido, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e f é um fator que depende da forma do menisco formado pelo líquido.

Os cálculos baseados na equação de Kelvin são válidos somente para poros com dimensões entre 20 a 1000 Å de diâmetro, denominados de mesoporos.

Tanto para o cálculo da área superficial específica, como para a distribuição dos poros, foi utilizado um programa computacional em linguagem Fortran desenvolvido no Grupo de Materiais (IFSC-USP).

As medidas de adsorção de N_2 foram realizadas num Analisador de Adsorção Física marca Micromeritics, modelo AccSorb 2100E.

Através da análise computacional descrita foram obtidos os resultados da distribuição do tamanho dos poros e das áreas superficiais específicas das partículas (aluminas) a serem dispersas nos compósitos.

A **FIGURA 3.1** mostra a distribuição do raio médio da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, da qual é visto que há uma concentração de poros com médio entre 15Å e 40Å.

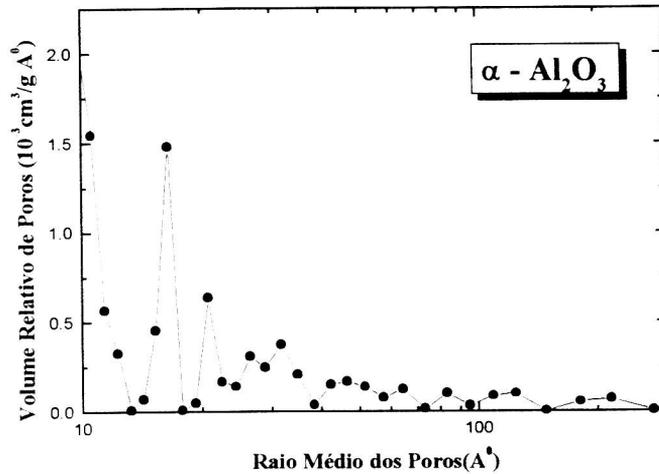


FIGURA 3.1 – Distribuição média do raio dos poros da partícula $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Através da transformada BET, obteve-se a área específica que para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de 10 m²/g, mostrando com isto e a distribuição do raio médio dos poros, que esta partícula é bastante densa.

Para a partícula $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a distribuição obtida para o raio médio dos poros é ilustrada pela **FIGURA 3.2**. Observa-se para esta partícula, que o raio médio dos poros distribui-se sobre toda a região que vai de 20Å à 200Å. A área específica obtida da transformada BET é de 200m²/g, valor que leva esta partícula a ser considerada porosa.

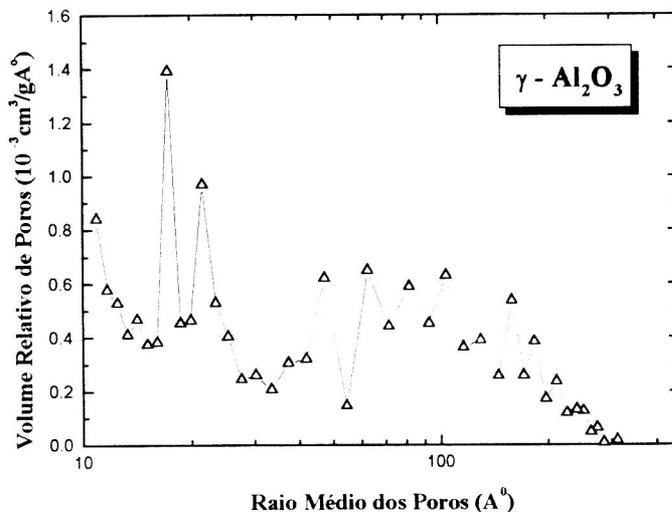


FIGURA 3.2 – Distribuição média do raio dos poros da partícula $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Da comparação entre as duas partículas, pode-se já observar que a partícula $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra-se com uma região do raio médio dos poros, assim como uma área superficial específica, muito maiores que para a partícula $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2.2 - Tamanho de partícula

Para medir o tamanho das partículas foi utilizado o aparelho HORIBA CAPA-700, o qual utiliza o método de sedimentação através de centrifugação, cuja velocidade de rotação é de 10.000 rpm, sendo capaz de medir tamanhos de partículas ultra-finas (tais como $0,01\mu\text{m}$). A concentração das partículas são determinadas através da medida da mudança da transmissão da luz.

O método relaciona a lei de Stokes para a sedimentação com a relação de absorvância e com a concentração das partículas.

Uma partícula tendo diâmetro D e densidade ρ em um solvente de densidade ρ_0 e viscosidade η_0 irá sedimentar com velocidade constante, devido ao efeito da gravidade, segundo a lei de Stokes. Na prática, existem partículas com vários diâmetros e conseqüentemente sedimentam com diferentes velocidades. Partículas com maior diâmetro irão sedimentar primeiro seguidas pelas partículas menores.

Contudo, a sedimentação apenas sob ação da gravidade é muito lenta, o que exigiria considerável tempo de medida (**FIGURA 3.3.a**). Este tempo, entretanto, pode ser grandemente reduzido utilizando o processo de centrifugação. Neste caso a força exercida sobre as partículas pode ser controlada pela velocidade de rotação do centrifugador.

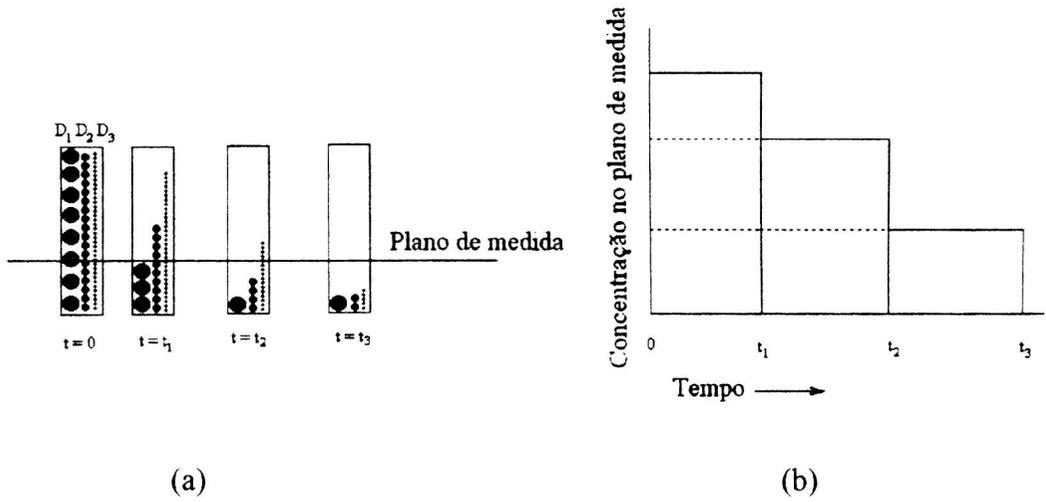


FIGURA 3.3 - (a) Sedimentação para diferentes tamanhos de partículas. (b) Mudança na absorvância devido a sedimentação.

A relação entre o tempo de sedimentação e o diâmetro da partícula é expressa pela equação de Stokes para sedimentação.

Para sedimentação devido apenas pela gravidade tem-se:

$$D = \left[\frac{18\eta_0 H}{(\rho - \rho_0)gt} \right]^{1/2} \quad 3.6$$

Para o processo centrifugado:

$$D = \left[\frac{18\eta_0 \ln(X_2/X_1)}{(\rho - \rho_0)\omega^2 t} \right]^{1/2} \quad 3.7$$

onde:

D = diâmetro da partícula (cm)

η_0 = coeficiente médio de viscosidade (P)

H = distância de sedimentação (cm)

ρ = densidade da amostra (g/cm^3)

ρ_0 = densidade média de dispersão (g/cm^3)

t = tempo de sedimentação (s)

X_1 = distância entre o centro de rotação e o plano de sedimentação (cm)

X_2 = distância entre o centro de rotação e o plano de medida (cm)

g = aceleração da gravidade ($980,7 \text{ cm/s}^2$)

ω = Velocidade angular rotacional

O método de transmissão ótico, mede o grau de sedimentação das partículas através da medida da quantidade de luz que é transmitida. Se a fonte de luz é colocada num plano de medida, e a intensidade transmitida é detectada por um sensor óptico, situado do outro lado da mistura, a mudança na concentração com relação ao tempo é obtida como mostra a **FIGURA 3.3.b**. Uma referência é utilizada previamente para definir a mudança na concentração. A relação entre a absorbância, o tamanho e o número de partículas pode ser expressa como:

$$\log(I_0) - \log(I_i) = K \sum_{i=1}^n k(D_i) \cdot N_i \cdot D_i^2 \quad 3.8$$

onde:

I_0 = intensidade de luz transmitida à amostra.

I_i = intensidade de luz transmitida pela amostra.

K = coeficiente óptico da cela e forma da partícula.

$k(D_i)$ = coeficiente de absorção da partícula

N_i = número da partícula

D_i = diâmetro da partícula

Desta expressão pode-se então obter a distribuição granulométrica das partículas ^[70].

O FIGURA 3.4 mostra a distribuição do diâmetro da partícula $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O valor médio obtido é de $0,3\mu\text{m}$.

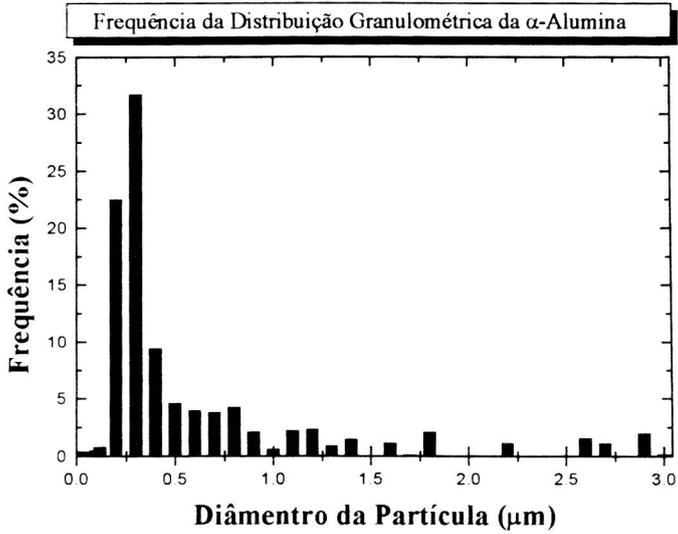


FIGURA 3.4 – Distribuição do diâmetro da partícula $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o valor médio obtido do diâmetro da partícula é de $4,7\mu\text{m}$. A

FIGURA 3.5 ilustra a distribuição do diâmetro da partícula.

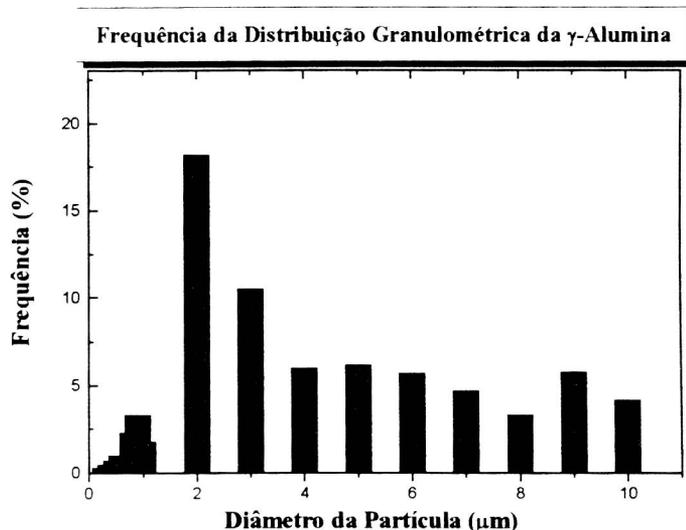


FIGURA 3.5 – Distribuição do diâmetro da partícula $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Resumindo os resultados de BET e tamanho de partícula, obtém-se

(TABELA 3.1):

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Diâmetro médio da partícula	0,3 μm	4,7 μm
Raio médio dos Poros	15 Å à 30 Å	10 Å à 250 Å
Área específica da partícula	10 m^2/g	200 m^2/g

TABELA 3.1 - Resultados das medidas de BET e tamanho de partículas.

3.3 Análise Térmica - DSC

Uma das técnicas de análise térmica mais utilizadas é a Calorimetria Exploratória Diferencial - *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, que consiste em fazer um aquecimento simultâneo na amostra de estudo e em amostra referência. Desta maneira quando ocorrer qualquer evento de troca de calor (endotérmicos ou exotérmicos) na amostra estudada que sejam diferentes dos ocorridos na referência, então esta diferença de fluxo de calor observado é medida pelo aparelho. Desta forma este equipamento permite a determinação das temperaturas e do fluxo de calor associados com transições em um material como função do tempo e da temperatura, além de informações qualitativas e quantitativas em processos endotérmicos ou exotérmicos dos materiais estudados durante transições físicas.

O equipamento de DSC utilizado é o DSC 2010 da TA Instruments, que já possui módulo controlador e célula DSC. A célula DSC (**FIGURA 3.6**) utiliza discos de constantan (termoelétricos) como elemento primário de transferência de calor, sendo estes envolvidos por blocos de prata. São estes discos que suportam a amostra selecionada e a referência para a realização do experimento.

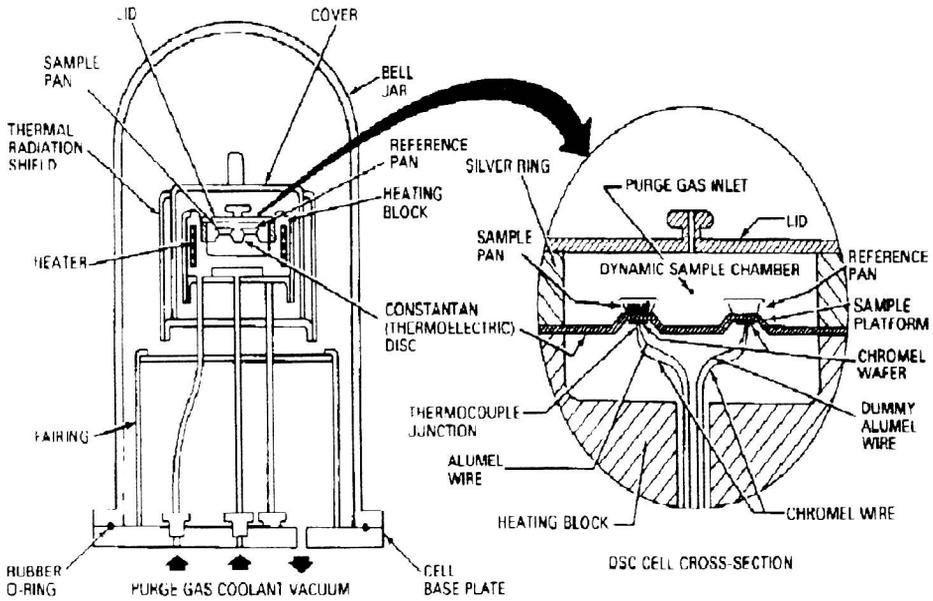


FIGURA 3.6 - Secção transversal da célula DSC.

Os resultados da análise térmica são obtidos da interpretação das curvas térmicas do fluxo de calor em função da temperatura. A **FIGURA 3.7** é um exemplo deste tipo de curva.

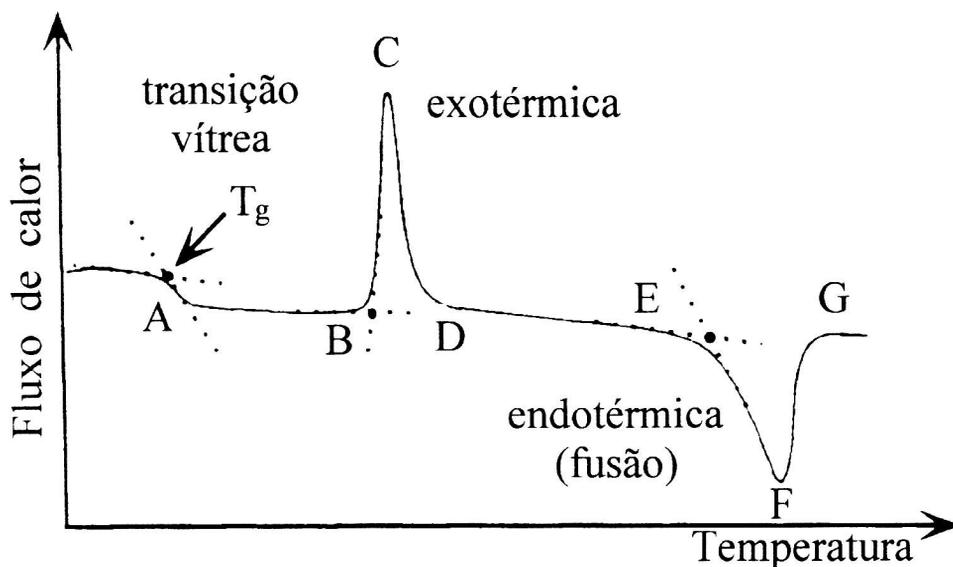


FIGURA 3.7 - Curva DSC.

É possível ver nesta curva que há dois segmentos nos quais a variação do fluxo de calor é praticamente nula (segmentos **AB** e **DE**). Estes segmentos são denominados de *linha de base*, e dão uma referência para a observação do “relevo” da curva. Como parte deste “relevo” estão os *picos*, que são elevações íngremes na linha de base (segmento **BCD**) que retornam em seguida a linha de base. Este pico recebe o nome de *pico exotérmico*, no qual a temperatura da amostra é maior que a temperatura da referência. Isto ocorre porque a amostra está cedendo calor devido a variações físicas ou químicas desta amostra.

Outro caso de picos que possam aparecer neste tipo de curva, são os *picos endotérmicos* (segmento **EFG**), nos quais a temperatura da amostra é inferior a da referência. Ao contrario do outro, neste segmento a amostra está absorvendo calor devido as variações físicas ou químicas. Este pico endotérmico é usualmente

interpretado como a fusão do material, e o ponto de início (ponto **E**) é denominado ponto de *fusão da amostra*.

Uma outra possível característica deste tipo de curva é o ilustrado pelo ponto **A**, denominado de *ponto de transição vítrea* ou *temperatura de transição vítrea*. Este desnível endotérmico caracteriza a temperatura a partir da qual as regiões amorfas ou desordenadas de um material semi-cristalino readquire progressivamente sua mobilidade. Para o caso dos sistemas poliméricos, indicam o início dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas.

A **FIGURA 3.8** mostra as curvas de DSC para os compósitos poliméricos POE₈:LiClO₄ + 5% de α -Al₂O₃, POE₈:LiClO₄ + 20% de α -Al₂O₃, POE₈:LiClO₄ + 5% de γ -Al₂O₃, POE₈:LiClO₄ + 20% de γ -Al₂O₃, além do complexo puro POE₈:LiClO₄. O intervalo de temperatura observado foi de -80°C à 150°C sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

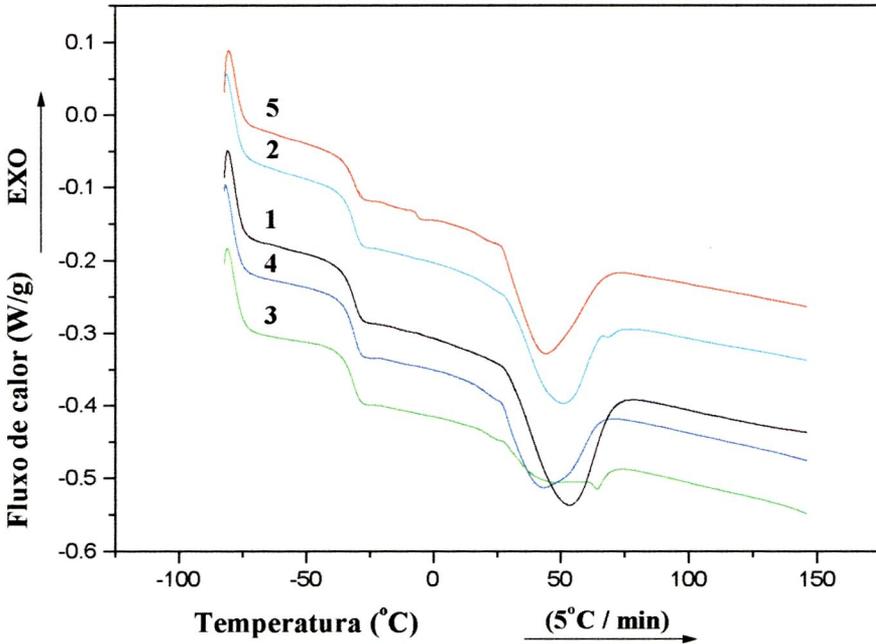


FIGURA 3.8 - Curvas de DSC ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). 1 - $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$; 2 - $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ + 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 - $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ + 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 - $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ + 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5 - $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ + 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Observa-se dos termogramas de DSC da **FIGURA 3.8** que todas as amostras apresentam T_g , indicando a existência de regiões amorfas em todos estes materiais (compósitos e complexo sem partículas). A variação de T_g de uma amostra para outra não é maior que 1°C , entre a maior $T_g = (-35,3 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ para a amostra com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a menor $T_g = (-36,4 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ para a amostra com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), podendo com isto afirmar que as temperaturas de transição vítrea para todas as amostras encontram-se em aproximadamente -36°C (237K).

É notado também a presença de eventos endotérmicos, indicando a fusão das regiões cristalinas presentes nas amostras. As temperaturas T_f variam entre $\approx 26^\circ\text{C}$ e $\approx 30^\circ\text{C}$.

Ainda dos termogramas da **FIGURA 3.8** foi possível obter as quantidades de calor ΔH , necessárias para a fusão completa das fases cristalinas de cada amostra.

Wieczorek *et al* ^[71], em 1998, fizeram um estudo do efeito da concentração do sal nos compósitos POE:LiClO₄ + α -Al₂O₃ e POE:LiClO₄ + AlBr₃ além do complexo puro POE:LiClO₄. Eles também observaram o mesmo tipo de comportamento dos termogramas de DSC que os deste trabalho, sendo que T_g teve uma pequena variação de uns poucos graus de um compósito para outro, em uma concentração do sal equivalente a deste estudo.

Em 1999 Mustarelli *et al* ^[45] observou o mesmo tipo de comportamento para o compósito POE₈:LiClO₄ + 33% de Li₂O-3B₂O₃, sendo T_g da mesma ordem que as deste trabalho de dissertação. Este autor observou para o compósito POE₈:LiClO₄ + 10% de SiO₂ e para o complexo POE₈:LiClO₄, um comportamento semelhante aos deste trabalho, com T_g de mesma ordem, porém não foi observado nenhum evento endotérmico. A justificativa utilizada pelo grupo pela falta deste pico endotérmico, o qual indicaria a fusão das regiões cristalinas, foi o bem conhecido o fato de que compósitos formados com o complexo POE₈:LiClO₄, imediatamente após o preparo, são totalmente amorfos.

Foi também observado nos termogramas deste trabalho de dissertação que a variação da partícula, assim como sua concentração levou a uma pequena variação

das temperaturas de máximo dos picos endotérmicos, assim como dos calores de fusão ΔH .

A **TABELA 3.2** resume os resultados referentes as temperaturas de transição vítrea T_g , as temperaturas de fusão T_f , as temperaturas de máximo dos picos endotérmicos T_{max} e os calores de fusão ΔH das amostras preparadas.

	Amostra	T_g (°C)	T_f (°C)	T_{max} (°C)	ΔH (J/g)
1)	POE ₈ :LiClO ₄	-36,4±0,5	29,7±0,5	52,6±0,5	24,6±0,5
2)	POE ₈ :LiClO ₄ + γ -Al ₂ O ₃ 5%	-35,3±0,5	29,6±0,5	50,1±0,5	18,7±0,5
3)	POE ₈ :LiClO ₄ + γ -Al ₂ O ₃ 20%	-36,4±0,5	26,2±0,5	44,7±0,5	8,3±0,5
4)	POE ₈ :LiClO ₄ + α -Al ₂ O ₃ 5%	-35,6±0,5	26,0±0,5	42,4±0,5	26,0±0,5
5)	POE ₈ :LiClO ₄ + α -Al ₂ O ₃ 20%	-35,3±0,5	27,3±0,5	43,7±0,5	19,0±0,5

TABELA 3.2 - Resultados da análise térmica por DSC dos compósitos poliméricos e do complexo puro preparados para este trabalho de dissertação.

3.4 Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas através do método de impedância complexa, que consiste de se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, varrendo pelo intervalo de frequência desejado as impedâncias z' e z'' do sistema entre os eletrodos. Através da simulação de um circuito equivalente, pode-se

então obter a resistência equivalente do material estudado da qual obtém-se a condutividade.

A **FIGURA 3.9** ilustra o porta amostra utilizado para a realização das medidas de impedância complexa.

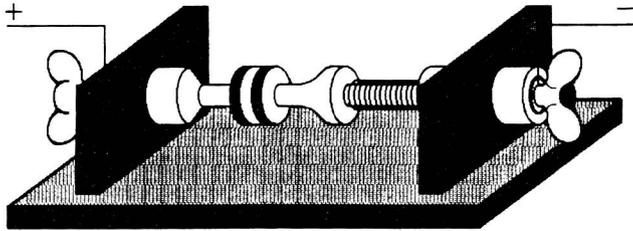


FIGURA 3.9 - Porta amostras

Este porta amostras que é conectado diretamente ao aparelho de medidas, fazendo os contatos entre os eletrodos e o aparelho medidor.

A amostra foi prensada entre dois discos de aço inoxidável, formando os eletrodos de contato com o material a ser estudado. Uma arruela de teflon serviu como “limitador” para o material estudado, uma vez que a amostra era colocada em seu interior para que fosse mantido um padrão para a quantidade de amostra entre os eletrodos. A **FIGURA 3.10** melhor ilustra o sistema dos discos com a arruela.

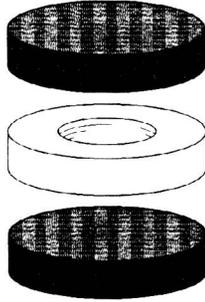


FIGURA 3.10 - Discos de aço inox e arruela de teflon como eletrodos para medida de impedância complexa.

Para obtenção dos valores absolutos da condutividade foram necessários as medidas exatas da espessura e diâmetro da amostra no interior dos eletrodos (L e D).

Lembrando uma resistência pode ser escrita como:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad 3.9$$

onde A é a área da secção transversa a L , pode-se obter a condutividade σ , uma vez que R é a resistência equivalente do material obtida através da simulação do circuito equivalente.

Afim de se controlar a temperatura e umidade do material, foi construída uma câmara, a qual permite um bom isolamento térmico e de umidade exterior (não permite trocas gasosas com o meio exterior). Este sistema ambientador consiste de uma simples caixa de acrílico, com paredes de 5mm, devidamente vedada do exterior, com uma resistência de Ni-Cr em seu interior conectado a um variac e um sistema fechado de circulação da atmosfera do sistema fazendo com que esta atravesse etapas

de secagem (no caso foi utilizado peneira molecular). A **FIGURA 3.11** ilustra a câmara construída.

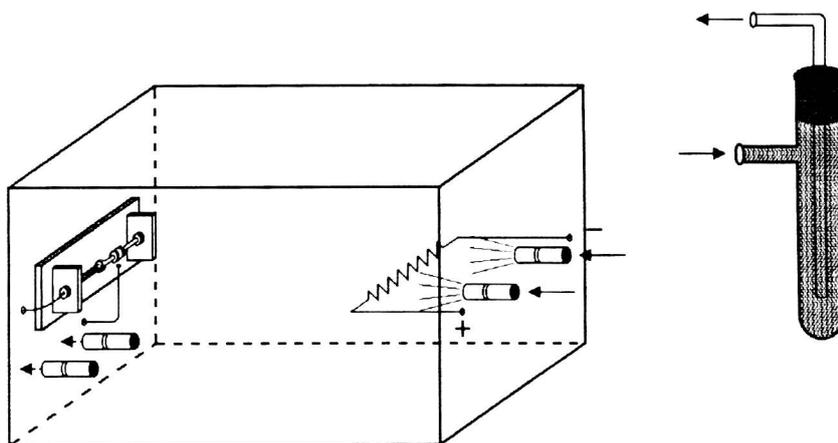


FIGURA 3.11 - Câmara com controle de temperatura e umidade para medidas de impedância complexa.

Pode-se observar na **FIGURA 3.11** as setas indicando as entradas e saídas de gás da câmara. Este gás (atmosfera seca) segue através de um circuito fechado para um par de desumidificadores (o “trap” ilustrado como exemplo na mesma **FIGURA 3.11**), dos quais retornam para a câmara sem qualquer contato com a atmosfera exterior. É possível ver também nesta mesma figura o porta amostra no canto esquerdo do interior da câmara.

O equipamento utilizado para as medidas de impedância foi o Solartron (1210) conectado a um micro computador. O intervalo de frequência medido foi de 10MHz à 0,1Hz com ddp de 100mV entre picos. A temperatura foi variada de $\approx 25^{\circ}\text{C}$ à $\approx 50^{\circ}\text{C}$, com pontos de 5°C em 5°C .

Os resultados da condutividade para os compósitos $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 5\%$ de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 20\%$ de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 5\%$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 20\%$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do complexo puro $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$, estão ilustrados na **FIGURA 3.12**.

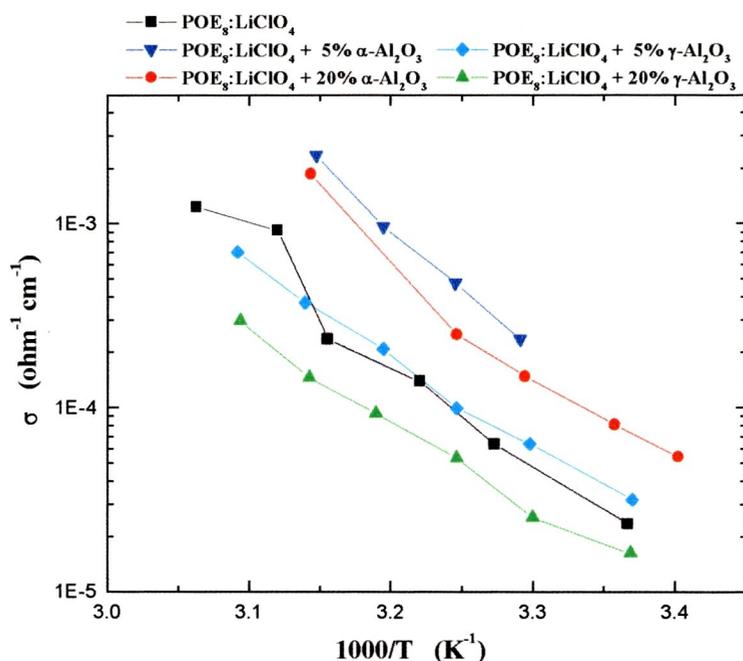


FIGURA 3.12 - Gráfico mostrando a variação da condutividade de cada amostra em função da temperatura.

A **FIGURA 3.12** evidencia a variação da condutividade das amostras preparadas neste trabalho, mostrando para todas que há um aumento na condutividade com o aumento da temperatura dentro do intervalo medido. Observa-se também um aumento da condutividade das amostras preparadas com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em

relação ao complexo puro e uma diminuição na amostra preparada com 20% de γ - Al_2O_3 .

Vários autores já observaram também uma variação da condutividade em função da partícula e de sua concentração.

S. A. Hashmi *et al* ^[72] fizeram em 1997 um estudo da dependência da temperatura da condutividade no compósito $\text{POE}_{25}:\text{NaClO}_4 + x\%$ de Na_2SiO_3 , com $x=0, 1, 5$ e 15 . Observaram para $x=1$ um aumento da condutividade em relação a $x=0$ (complexo puro). Porém, observaram para $x=5$ e $x=15$ uma diminuição de até uma ordem de grandeza na condutividade ($x=15$), fato também observado neste trabalho de dissertação para a amostra preparada com 20% de γ - Al_2O_3 . O grupo justifica que baixas porcentagens ($x=1, 2$) de Na_2SiO_3 melhoram drasticamente as propriedades mecânicas do material, levando a um aumento inicial da condutividade em relação ao complexo puro. Porém com o aumento da concentração da partícula, as propriedades mecânicas ficam prejudicadas o que faz com que haja uma queda nos valores da condutividade.

Croce *et al* ^[16] em 1998 publicou um artigo na revista *Letters to Nature* no qual apresenta um estudo da condutividade dos compósitos $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 10\%$ de TiO_2 e $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 10\%$ de Al_2O_3 , além do complexo puro $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$. Eles observaram um comportamento bastante semelhante ao deste trabalho, com um aumento da condutividade com a adição das partículas.

Siekierski *et al* ^[37] observaram o mesmo comportamento para o compósito $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 15\%$ de α - Al_2O_3 .

3.5 O espectrômetro de RMN de campo magnético variável.

O espectrômetro utilizado para obter os sinais de RMN do ^1H é um equipamento de medidas de RMN pulsado e está sintonizado em 36MHz. A

FIGURA 3.13 mostra um diagrama em blocos do espectrômetro.

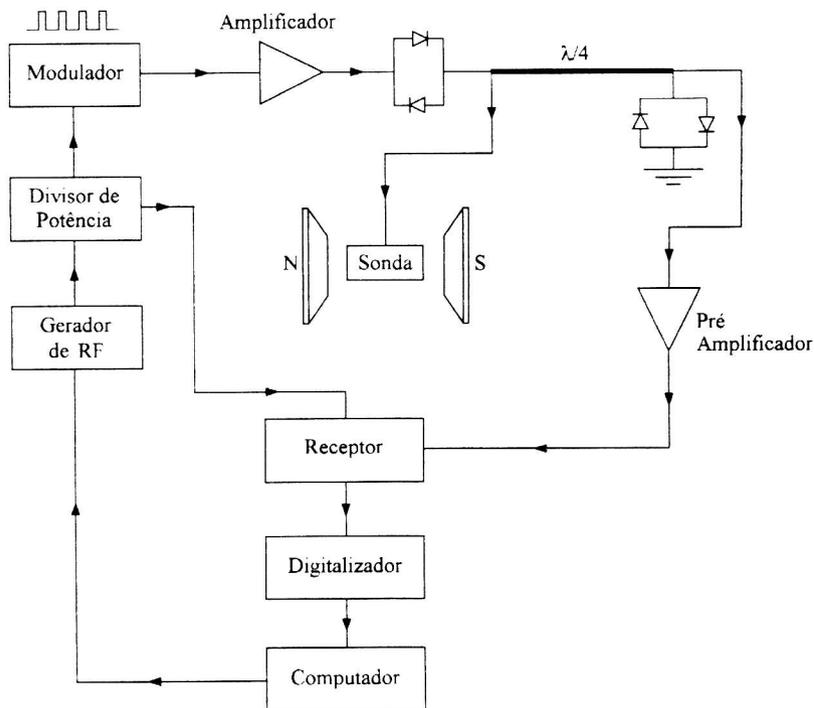


FIGURA 3.13 - Diagrama em blocos do espectrômetro de RMN de campo magnético variável.

O equipamento é constituído basicamente de um gerador sintonizável de Radio Frequência (RF), modelo PTS 160, podendo gerar sinais de 0,1MHz à 160 MHz de frequência, e com 0,1 Volt à 1,0 Volt de amplitude, um magnéto resistivo da

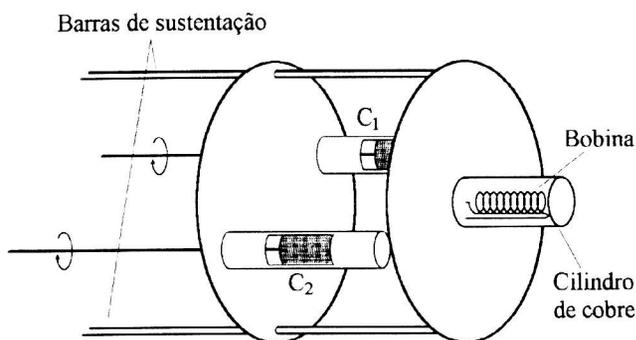
Varian, operado á corrente contínua, modelo V-7200, podendo gerar um campo estático de até 15 KGauss, cujo espaçamento útil é de aproximadamente 5cm, suprido por uma fonte Walker Scientific Inc., um modulador Tecmag, responsável também pelo chaveamento ou sequência de pulsos da RF, um amplificador Matec, modelo 525, um amplificador Tecmag, um digitalizador Nicolet, modelo 430, e um microcomputador PC-486DX2.

Partindo do gerador, o sinal de RF é modulado, na forma de pulsos retangulares, chaveado afim de se controlar sua duração, e amplificado. A seguir, os pulsos são aplicados ao circuito ressonante, que será descrito logo a seguir, o qual é encarregado da excitação dos núcleos. O retorno dos spins à condição de equilíbrio, induz na bobina sinais fracos de RMN. Estes sinais são detectados e amplificados por um estágio receptor, que também será descrito logo adiante. O sinal resultante é então digitalizado e enviado ao computador. O sistema de aquisição e detecção de sinais como um todo, é controlado por micro computador.

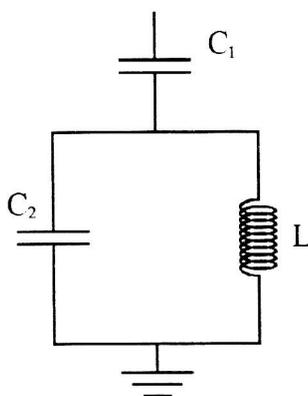
3.5.1 Ressonador

O ressonador ou também “probe”, é o aparelho responsável pela excitação spins nucleares e pela detecção do sinal da amostra. É composto por um circuito ressonante do tipo LC sintonizado na frequência de Larmor do núcleo estudado. A

FIGURA 3.14.a ilustra esta “sonda”.



(a)



(b)

FIGURA 3.14 - (a) Probe em corte, (b) circuito ressonante.

Na **FIGURA 3.14.a** observa-se a extrema direita um cilindro de cobre com 1,7 cm de diâmetro e 4,0 de comprimento o qual abriga a bobina de RF e o aquecedor de sistema de alta temperatura, recebendo o nome de porta amostra. Um pouco mais ao centro, são observados dois capacitores variáveis C_1 e C_2 utilizados para a sintonia ou acoplamento do circuito ressonante, o qual está localizado entre os dois discos transversais, fixos por montantes longitudinais. Todo este sistema é introduzido num

cilindro de alumínio cujas dimensões são de 5,0 cm de diâmetro e 45,0 cm de comprimento.

Sendo a impedância das linhas de transmissão de 50 ohms, os capacitores variáveis permitem que se possa alterar a impedância do circuito ressonante afim se obter uma otimização na transmissão do sinal captado pela bobina.

3.5.2 O receptor de RF

Os spins excitados por um pulso de RF induzem na bobina um sinal de mesma frequência que a de ressonância. A amplitude porém, é muito baixa e o sinal precisa ser amplificado. Feito isso, o sinal chega a um receptor que separa a portadora de RF do sinal, deixando a informação contida no envolvente.

O sinal do relaxamento destes spins, ou ainda, do retorno ao seu ponto de equilíbrio é em geral uma exponencial multiplicada por um coseno. Como para análise do espectro é necessária a transformada de Fourier, para que não haja picos indesejados é necessário então que se faça a detecção em quadratura de fase, ou seja, à transformada do $\cos(\omega_0 t)$ é somada uma de $\text{isen}(\omega_0 t)$, eliminando o pico em $-\omega_0$. Na prática, isto ocorre quando é multiplicado o sinal recebido dos spins com o do envolvente, porém somado de 90° ^[53], como ilustra a **FIGURA 3.15**.

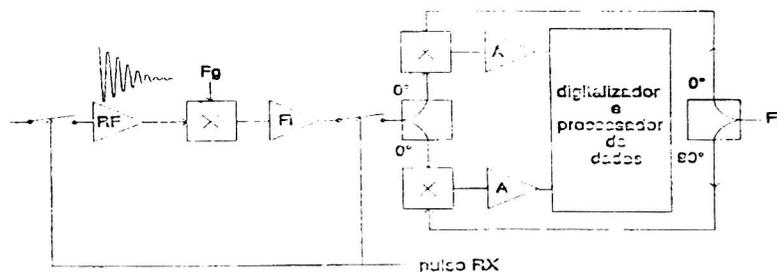


FIGURA 3.15 - Receptor do sinal de RMN

3.5.3 Sistema de alta temperatura

Este sistema é acionado quando é necessário realizar medias de RMN acima da temperatura ambiente, ou mesmo abaixo dela, funcionando assim como um controlador de baixa temperatura, como será descrito no sistema de baixa temperatura. A FIGURA 3.16 mostra o aparato experimental.

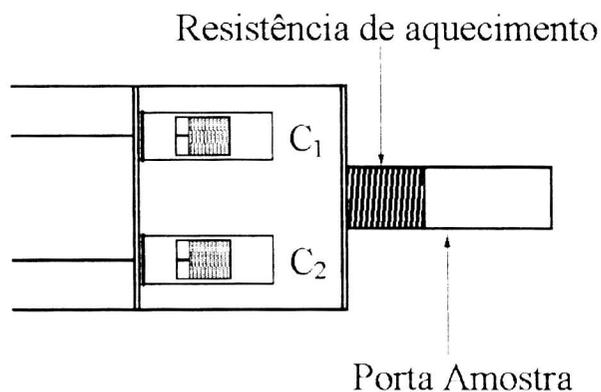


FIGURA 3.16 - Sistema de alta temperatura.

O aquecimento da amostra é feito por meio de uma resistência de níquel-cromo situada em torno do cilindro porta amostras. A resistência de aquecimento esta ligada a uma fonte estabilizada Tectrol, modelo TCA 15 - 30, que por sua vez está conectado a um controlador de temperatura Gerfran 3300. A temperatura na amostra é controlada através de um termopar de cobre-constantan, conectado ao controlador Gerfran. A faixa de temperatura deste sistema para aquecimento é de ambiente a aproximadamente 150°C.

3.5.4 Sistema de baixa temperatura

Este sistema é utilizado para a realização de medidas de RMN em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Acoplado ao “probe”, este sistema foi todo desenvolvido em nosso laboratório. A **FIGURA 3.17** mostra este aparato.

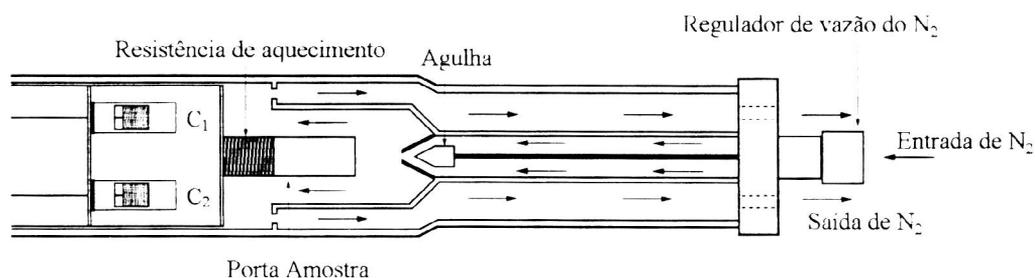


FIGURA 3.17 - Sistema de baixa temperatura.

O resfriamento da amostra é feito através da pulverização de nitrogênio líquido no cilindro porta amostra, como é ilustrado na figura 3.4, pelas setas que indicam o caminho do fluido.

Como fonte de nitrogênio líquido é utilizado um reservatório termicamente isolado de aproximadamente 50L de N₂ líquido, o qual é continuamente pressurizado com nitrogênio gasoso, para que o fluxo de nitrogênio seja mantido. A pressão é controlada através de um manômetro conectado a uma válvula, e o fluxo de N₂ líquido pulverizado controlado através de uma válvula de agulha, localizada próximo ao cilindro porta amostra, como ilustra a **FIGURA 3.17**.

Para que se possa controlar a temperatura, o sistema de alta temperatura é acionado simultaneamente, assim o controlador de temperatura produz uma d.d.p. nas resistências de aquecimento até o sistema estabilizar na temperatura desejada. Pode-se obter temperaturas desde -196°C até a ambiente, sendo o caminho desejado (aquecimento ou resfriamento) optável.

3.6 O espectrômetro Varian de campo magnético de 9,4 Tesla

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

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

A **FIGURA 3.18** mostra o probe de algumas formas.

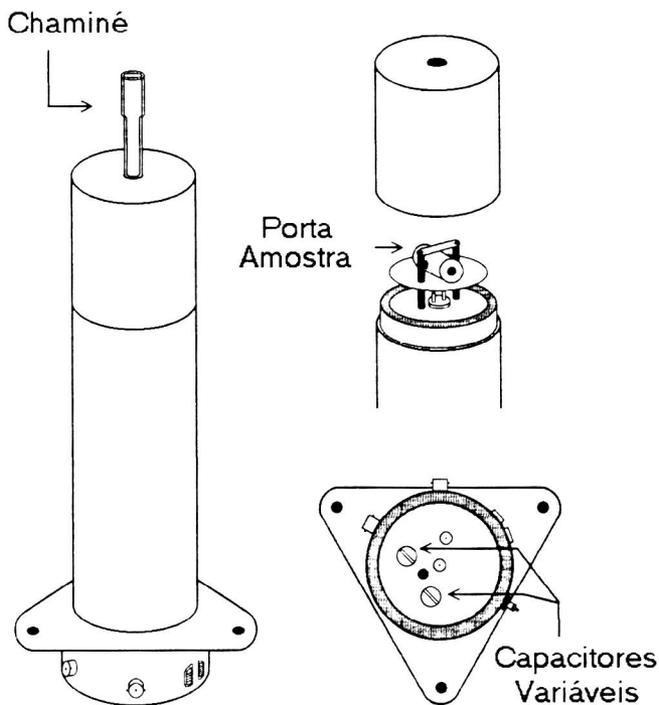


FIGURA 3.18 - Probe "wide line" da Doty; à esquerda o probe fechado com a chaminé; à direita e acima corte do probe aberto mostrando o porta amostra; à direita abaixo mostra a visão inferior do probe com os capacitores variáveis.

O resfriamento é feito através do fluxo de nitrogênio gasoso resfriado. Esse resfriamento é conseguido através de uma bobina de cobre imersa em N_2 líquido, na qual o gás circula, como mostra a **FIGURA 3.19**.

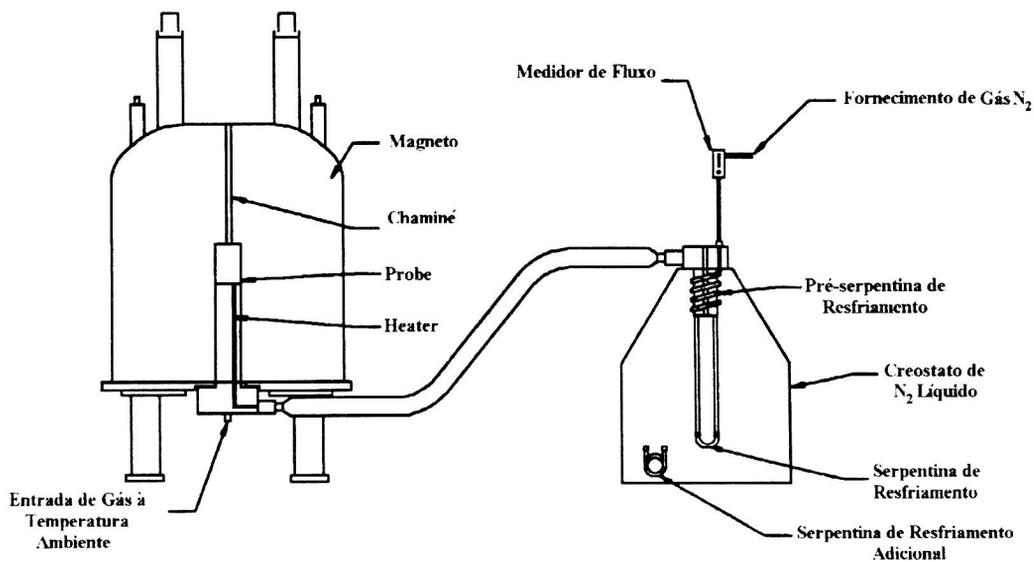


FIGURA 3.19 - Esquema do magneto Varian com o probe conectado ao creostato para resfriamento.

Para o ajuste da temperatura assim como para temperaturas acima da ambiente, uma resistência conectada ao controlador é acionada.

3.7 Medidas de Ressonância Magnética

Nesta seção serão apresentadas as sistemáticas das medidas de ressonância magnética.

3.7.1 Técnicas de medidas da forma da linha de ressonância e taxas de relaxação.

As medias de RMN do próton ^1H foram realizadas no espectrômetro de campo magnético variável, a frequência de 36MHz sob um regime de aquecimento constante cujo intervalo para as medidas da forma da linha de ressonância foi de -100°C à 90°C e para as taxas de relaxação de -60°C à 90°C.

Afim de se obter um padrão para as amostras, antes do resfriamento elas sofrerão um tratamento térmico a temperatura de 80°C (temperatura acima do ponto de fusão) durante trinta minutos, quando então eram resfriadas de 10°C em 10°C com intervalos de cinco minutos entre cada temperatura.

A sequência utilizada para medir os tempos de relaxação spin-rede do ^1H é a de “saturação recuperação”, que será detalhada na seção (3.7.1.3) [47,58]. A forma de linha foi obtida através da TF do FID (seção 2.4 e 3.7.1.2).

Para as medidas de RMN do núcleo ^7Li , foi utilizado o espectrômetro de supercondutor da Varian de 9,4 Tesla, a frequência de 155,4MHz. A sistemática de variação de temperatura e tratamento térmico foram os mesmos empregados que para as medidas do ^1H no espectrômetro a 36MHz, porém que neste os tempos de relaxação foram obtidos a partir de -40°C, elevando-se até 100°C.

A sequência para medida dos tempos de relaxação em baixas temperas (-40°C à aproximadamente 0°C) foi a de “eco quadrupolar” [58] com “trem de pulsos” e para as demais temperaturas “saturação-recuperação”, as quais serão detalhadas nas seções

(3.7.1.2) e (3.7.1.3). Para forma de linha em baixas temperaturas (abaixo de -10°C) também foi utilizado eco quadrupolar, sendo FID simples disto em diante.

3.7.1.1 Forma de linha

Para a realização das medidas de forma de linha do a sequência utilizada é a de FID simples, que consiste de se dar um pulso de $\pi/2$, fazendo com que a magnetização passe a precessionar no plano x-y. Imediatamente após o término do pulso, o sistema inicia a relaxação neste mesmo plano, devido a defasagem dos spins, assim como esta descrito na seção 2.8. Após a aquisição é experimentado um tempo de aproximadamente $3T_1$, antes de se iniciar nova sequência. Este tempo chamado de “tempo de espera” ou “tempo de repetição” tem a função de fazer com que spins que por algum motivo ainda não conseguiram retornar ao seu estado original, experimentem relaxação total.

Para o caso do núcleo ^7Li em baixas temperaturas, a sequência utilizada (eco quadrupolar) que tem como fundamento a refocalização da magnetização no plano $x'-y'$, após o sistema experimentar a relaxação transversal, por um tempo τ , subsequente a um pulso de $\pi/2$. Esta refocalização é provocada através de um segundo pulso de $\pi/2$. A FIGURA 3.20 ilustra a sequência.

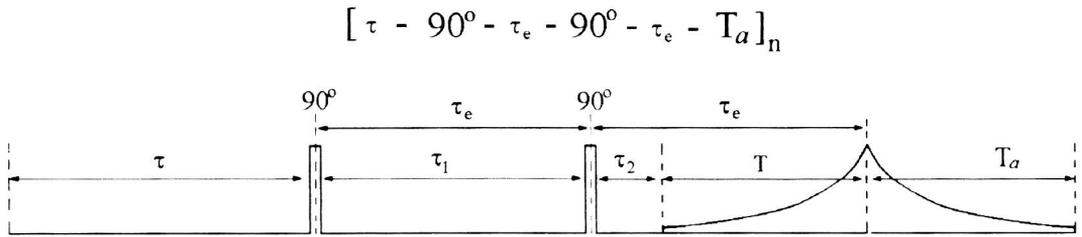


FIGURA 3.20 - Sequência eco quadrupolar.

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

$$T = \tau_1 + \frac{pw}{2} - \tau_2 \tag{3.10}$$

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

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

Em ambos os casos, a defasagem da magnetização no plano $x'-y'$, produz um sinal na bobina através de uma força eletromotriz induzida, cujo decaimento é uma exponencial simples para o caso de o campo magnético rotante \vec{B}_1 coincidir com a frequência de ressonância de um só tipo de núcleo. Porém se \vec{B}_1 apresentar uma frequência ligeiramente diferente da frequência de ressonância dos núcleos, então após aplicação do pulso excitante, a magnetização passa a girar no plano $x-y$ do referencial girante. Com isto, o detector que se encontra fixo nesse mesmo referencial, passa a detectar efeitos de interferência resultantes da magnetização no plano

transverso a \mathbf{z} se encontrar alternadamente em fase e fora de fase com o detector. Disto obtém-se um sinal de variação senoidal com amplitude de decaimento exponencial. O tempo que descreve este decaimento é T_2 , porém como na maioria dos casos o campo magnético estático não é completamente homogêneo, tem-se o sinal observado decai com uma constante de tempo T_2^* , cuja taxa é dada por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \quad 3.11$$

onde T_2^* que menor que T_2 é o tempo do FID.

Como a forma de linha, segundo as previsões das equações de Bloch, depende de $1/T_2$ e o fator de inhomogeneidade ΔB_0 acrescenta desvios significativos, então T_2^* inclui contribuições da largura natural e da não homogeneidade de campo magnético.

3.7.1.2 Motional Narrowing (Estreitamento causado pelos movimentos)

Como já descrito na seção 2.7, Motional Narrowing é o estreitamento causado pelos movimentos, isto porque numa sistemática de medida da largura de linha de ressonância cuja variação da temperatura é de aquecimento, pode-se observar um estreitamento da linha de ressonância devido aos movimentos adquiridos pelos spins com os ganhos de energia térmica a cada temperatura.

Na rede rígida (seção 2.7), onde devido aos movimentos lentos, o decaimento FID previsto é gaussiano e sua TF uma gaussiana. Na rede residual, onde todos os movimentos são realizados intensamente, o decaimento previsto é do tipo exponencial cuja TF é uma lorentziana ^[53].

A frequência característica dos movimentos $\nu_c = (1/\tau_c)$, para uma dada temperatura, pode ser determinada através da expressão modificada de *Bloembergen, Purcel e Pound* (BPP modificado), que surge da integral que relaciona a largura de linha real com a densidade espectral obtida do modelo BPP ^[53]:

$$\nu_c = \frac{\Delta\nu(T) - \Delta\nu_r}{\tan \left\{ \frac{\pi}{2} \left[\frac{(\Delta\nu(T) - \Delta\nu_r)^2}{(\Delta\nu_{ri} - \Delta\nu_r)^2} \right] \right\}} \quad 3.12$$

onde $\Delta\nu_{ri}$ é definido como a largura de linha da rede rígida à baixas temperaturas, $\Delta\nu_r$ é a largura de linha residual à altas temperaturas e $\Delta\nu(T)$ é a variação da largura de linha em função da temperatura.

O gráfico do logaritmo de ν_c versus a temperatura, mostra uma dependência entre esses dois parâmetros que pode ser escrita por uma relação de *Arrhenius* para um sistema termicamente ativado:

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k_b T}} \quad 3.13$$

onde, o inverso do pré-fator do tempo de correlação, $1/\tau_0$, é uma frequência vibracional da ordem de frequência de um fônon óptico ($10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

A energia de ativação, E_a , nos eletrólitos poliméricos corresponde a um processo de vencer pequenas barreiras de potencial (da ordem de 0,1eV à 1eV) para que algum tipo de movimento termicamente ativado possa ocorrer. Para o caso da ressonância do ^1H é a energia mínima necessária para que uma cadeia polimérica passe de um estado de conformação para outro, produzindo movimentos segmentários.

Para a ressonância do ${}^7\text{Li}$, a E_a corresponde a barreira de energia que deve ser vencida para que possam ocorrer movimentos do grupo (ClO_4).

Sendo k_b a constante de Boltzman e T a temperatura que se encontra a amostra, a energia de ativação, E_a , é obtida do coeficiente angular da reta $\times 1000 \times k_b$ num gráfico de Arrhenius do logaritmo de τ_c versus a temperatura.

3.7.1.3 Medidas do tempo de relaxação spin-rede (T_1)

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

A sequência de saturação recuperação consiste de se dar entre cinco e sete pulsos de $\pi/2$, afim de se destruir toda magnetização existente em qualquer que seja sua orientação, criando-se assim uma situação de saturação. Em seguida o sistema experimenta a relaxação durante um tempo τ , após o qual um novo pulso de $\pi/2$ é dado que em seguida deste o sistema experimenta novamente a relaxação durante um tempo T_a . Esta sequência pode ser vista na **FIGURA 3.21**.

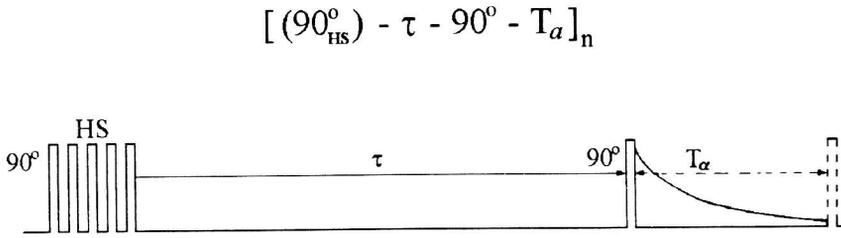


FIGURA 3.21 - Sequência saturação recuperação

Uma vez que após um pulso de $\pi/2$, a recuperação da magnetização $M_z(t)$, é governada pela equação^[12]:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)} \right] \tag{3.14}$$

pode-se variar o tempo τ (inserindo aqui uma tabela) de tal forma a se obter a magnetização $M_z(t)$, partindo de M_z praticamente nula até quando $M_z = M_0$. Desta sequência, pode-se através da equação (3.14), obter o tempo de relaxação spin-rede. Após cada sequência realizada é esperado um tempo da ordem de $5T_1$, o qual irá garantir toda a relaxação antes de se iniciar uma nova sequência.

A sequência de eco quadrupolar com trem de pulsos, difere muito pouco da descrita anteriormente para medidas de forma de linha (seção 3.7.1.1, **FIGURA 3.20**). Nesta sequência é necessário que seja criada uma situação estacionária da magnetização. Isto é feito através da repetição da execução da sequência por algumas vezes, sem que haja aquisição de dados. O número de repetições é determinado através da análise dos espectros. Para que se possa medir T_1 , é implantado na

sequência uma tabela, semelhante a tabela para a sequência de saturação recuperação, porém que esta é posicionada no início da sequência, como ilustra a **FIGURA 3.22**.

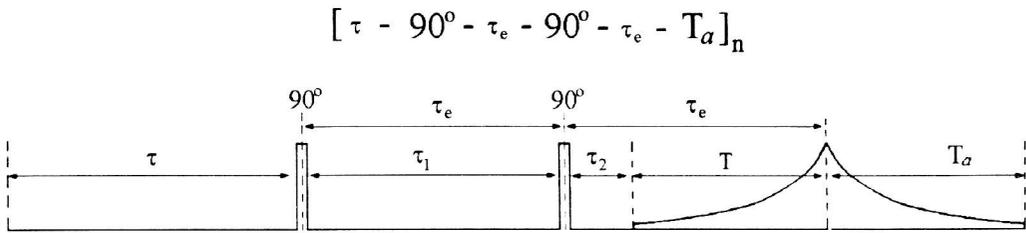


FIGURA 3.22 - Sequência eco quadrupolar com trem de pulsos.

Nesta sequência não é necessário o tempo de espera, uma vez que o estado estacionário criado para cada tempo τ na magnetização elimina a necessidade de se esperar que ela retorne ao equilíbrio. Assim para obtenção do tempo de relaxação T_1 é feita novamente através da relação (3.14).

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

Do gráfico do logaritmo de $1/T_1$ versus $1000/T$, onde T é dado em Kelvin, pode-se obter importantes informações da dinâmica do sistema. Para um processo termicamente ativado pode-se obter, através do modelo BPP (visto na seção 2.7) e da relação de *Arrhenius* (equação (3.13)) do tempo de correlação, a energia de ativação característica, além do pré fator do tempo de correlação τ_0 .

4 Estudo de Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das medidas de RMN dos compósitos de eletrólito polimérico: POE_g:LiClO₄ + aluminas.

4.1 RMN do ¹H

Através da RMN do ¹H à 36 MHz, foi possível estudar a dinâmica das cadeias poliméricas, podendo obter as energias de ativação dos compósitos, as quais são definidas por serem a energia mínima necessária para se levar as cadeias poliméricas de um estado de conformação a outro estado de conformação, dando início os movimentos segmentários.

4.1.1 Forma e estreitamento da linha espectral do ¹H.

Os espectros de ressonância magnética foram obtidos da amostra do compósito POE_g:LiClO₄ + 20% de γ -Al₂O₃ e da amostra do eletrólito polimérico: POE_g:LiClO₄. A **FIGURA 4.1** mostra o espectro do compósito citado a temperatura de 193K, a qual pertence a rede rígida.

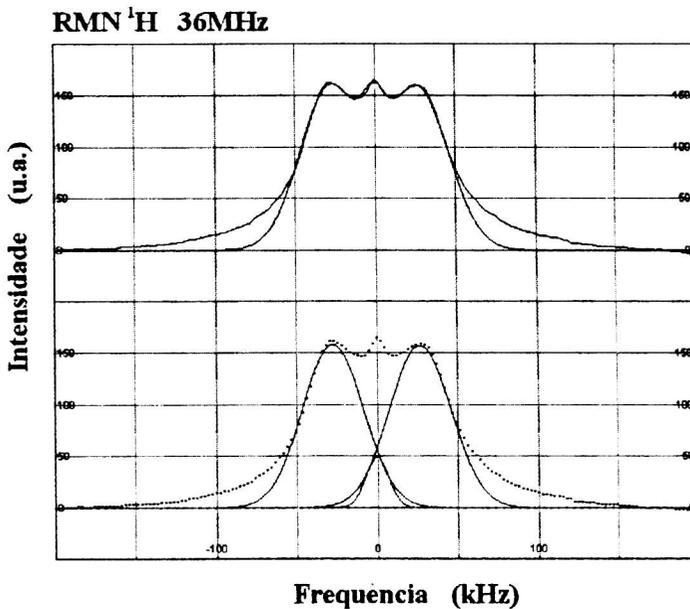


FIGURA 4.1 - Espectro de ressonância do ¹H a 36 MHz do composto POE₈:LiClO₄ + 20 % de γ-Al₂O₃ a temperatura de 193 K.

Como pode ser observado na **FIGURA 4.1**, este espectro de baixas temperaturas é bastante complexo, consistido de uma linha central e um par de satélites laterais separados por aproximadamente 50kHz. Este tipo de espectro, com um duplete separado por alguns Gauss, é o esperado para uma interação dipolar de dois prótons (¹H-¹H) separados de uma distância r_{H-H} (*duplete de Pake*)^[53,73] (seção 2.9). Este espectro foi analisado ajustando um linha central de forma gaussiana ($\Delta\nu \approx 17$ kHz) e um par de satélites laterais também de forma gaussianana ($\Delta\nu \approx 45$ kHz). Deste valor foi possível, através da relação (para rede rígida) ^[73]:

$$\Delta\omega_{H-H} = 3 \frac{\gamma^2 \hbar}{r^3} \tag{4.1}$$

calcular a distância interprotônica $r_{\text{H-H}} \approx 1,9 \text{ \AA}$. Na literatura é encontrado para o H_2O $r_{\text{H-H}} \approx 1,55 \text{ \AA}$ e para o CH_2 valores entre $r_{\text{H-H}} \approx 1,7$ à $1,9 \text{ \AA}$.^[74,75] É importante lembrar que durante a preparação todos os componentes envolvidos foram secos sob aquecimento e vácuo, o que garantiria apenas resíduos de H_2O . Entretanto é conhecido que a alumina mesmo após seu processo de calcinação, possui grandes quantidades de água em sua estrutura e isto é intensificado na γ -alumina, uma vez que esta é uma das fases transitórias da calcinação da α -alumina, sendo a primeira obtida a baixas temperaturas ($T \approx 650 \text{ K}$) se comparada com a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T \approx 1500 \text{ K}$)^[76].

Pode-se observar na **FIGURA 4.1** que o ajuste proposto é bastante satisfatório conseguindo reproduzir a forma de linha espectral.

Os espectros de ressonância do ^1H observados nos compósitos preparados com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 wt.%) são semelhantes, sendo que a intensidade dos satélites do duplete de Pake e a largura total da linha espectral ($\Delta\nu \approx 100 \text{ kHz}$) são menores que os apresentados no complexo polimérico $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4$ ($\Delta\nu \approx 165 \text{ kHz}$).

Com o aumento da temperatura de medida, é observado que os espectros de RMN iniciam um processo de estreitamento da largura espectral. A **FIGURA 4.2** evidencia o estreitamento da linha de ressonância em função da temperatura do complexo polimérico e do compósito com 20% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

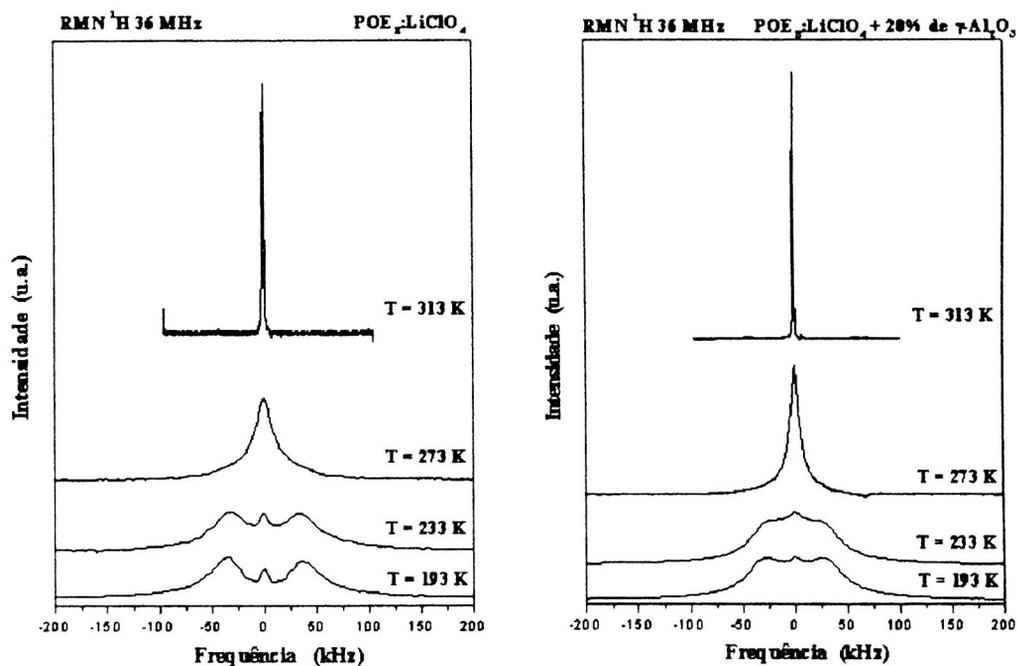


FIGURA 4.2 - Estreitamento da linha de ressonância em função da temperatura do complexo polimérico e do compósito com 20% γ - Al_2O_3 .

Em temperaturas acima de 260 K, a linha se estreita e sua forma se torna Lorentziana. Isto ocorre por causa dos movimentos das cadeias poliméricas, os quais provocam um cancelamento progressivo das interações dipolares (basicamente ^1H - ^1H e ^1H - ^7Li), como está descrito na seção 2.6. Neste caso, os campos magnéticos locais variam rapidamente com o tempo de forma que o núcleo apenas observa seu valor médio. Este fenômeno ocorre quando a taxa destas variações do campo dipolar local ν_c é comparável à largura de linha na rede rígida, ou seja, a largura de linha a temperaturas suficientemente baixas para que o efeito dos movimentos iônicos ou moleculares seja desprezível. Assim, a mobilidade das cadeias poliméricas é suficientemente alta para produzir um estreitamento considerável da linha de

ressonância, resultando numa largura residual em altas temperaturas ($\Delta\nu \approx 0,9$ kHz em $T \approx 300$ K para o compósito com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que é somente uma fração da largura de linha em baixas temperaturas ($\Delta\nu \approx 14,1$ kHz em $T < 250$ K para o compósito com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Em geral, nos eletrólitos poliméricos o início estreitamento de linha de ressonância do ^1H e do ^7Li ocorrem a cerca da temperatura de transição vítrea, ($T_g = 237$ K no $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4$), o que indica que os movimentos macromoleculares correspondentes devem estar associados com o mecanismo de transição vítrea ^[78].

O fenômeno de estreitamento pode ser melhor observado através da **FIGURA 4.3**, que mostra a largura total a meia altura da linha central em função da temperatura do compósito com 20% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

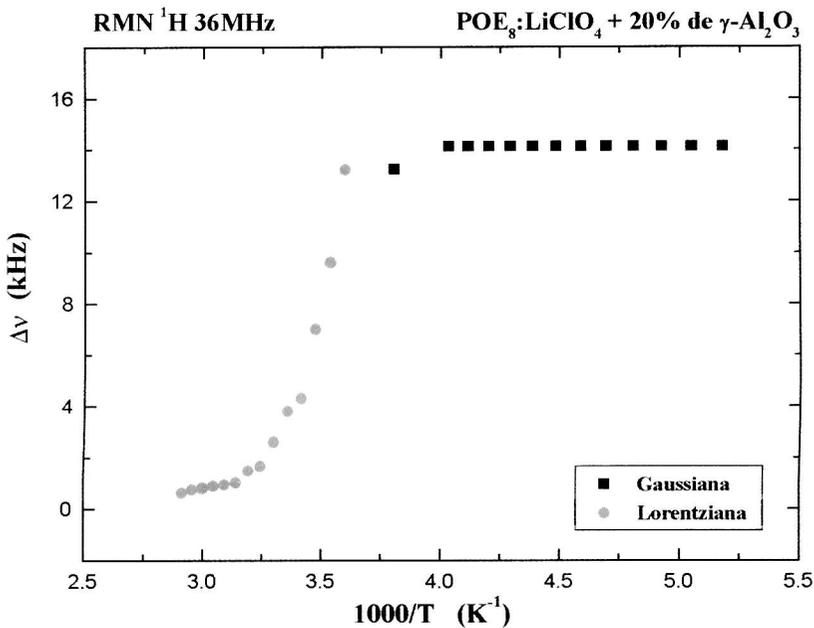


FIGURA 4.3 - Gráfico da largura total $\Delta\nu$ da linha de ressonância do ^1H a 36 MHz a meia altura, em função do inverso da temperatura do composto com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nesta figura é possível observar as regiões de temperatura nas quais a linha central dos espectros, são ajustados com uma Gaussiana ($T < 250$ K) ou com uma Lorentziana ($T > 250$ K). Uma forma de linha Gaussiana é prevista pela teoria para sistemas no estado sólido ^[53]. Aqui tem-se, na verdade, que este ajuste mostra que os compostos em temperaturas suficientemente baixas podem ser aproximados para sistemas no estado sólido. Algo semelhante ocorre para a forma de linha Lorentziana, porém que desta vez o sistema é aproximado para sistemas líquidos, uma vez que esta forma é prevista para um líquido, ou seja para sistemas com mobilidade iônica ou molecular ^[50]. Esta idéia vem em concordância com o fato de que a partir da temperatura de estreitamento a fase amorfa das cadeias poliméricas começa a

readquirir progressivamente mobilidade, chegando a um sistema “quase líquido” após a fusão da fase cristalina das macromoléculas ($T \approx 330$ K).

Devido a complexa forma da linha espectral com os dupletos de Pake não será feita a análise, apresentada na seção 3.7.1.2, para obter os parâmetros dinâmicos. Estes parâmetros serão obtidos a seguir a partir dos dados de relaxação. A **TABELA 4.1** resume os parâmetros obtidos do estudo da largura de linha de ressonância do próton.

POE₈:LiClO₄ + 20% de γ -Al₂O₃

Rede Rígida	$T < 250$ K
Rede Residual	$T > 300$ K
Temp. de estreitamento	≈ 280 K
$\Delta\nu_{rl}$	14,1 kHz
$\Delta\nu_r$	0,9 kHz

TABELA 4.1 - Resumo dos parâmetros obtidos do estreitamento da linha de ressonância do composto com 20% de γ -Al₂O₃.

4.1.2 Relaxação spin-rede

O mecanismo de relaxação do ¹H nos eletrólitos poliméricos, são as flutuações aleatórias da interação dipolar ¹H-¹H (basicamente entre os dois prótons do grupo CH₂) causados pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas. O máximo da taxa de relaxação $1/T_1$ corresponde a uma taxa de flutuações da ordem da frequência de Larmor, ou seja 36 MHz neste caso.

A FIGURA 4.4. mostra os resultados das medidas da relaxação spin-rede do ^1H dos compósitos preparados com 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do complexo polimérico. Em todos os casos foram observados um comportamento exponencial da recuperação da magnetização, em contraste com o comportamento observado nos compósitos com *Carbon Black*^[41], que apresentou um comportamento não exponencial, onde identificou-se uma dinâmica duplamente degenerada, devido as cadeias presas nos poros das partículas e também a fase semi-cristalina, e uma outra não degenerada, devido as cadeias livres. Os resultados das medidas deste estudo são apresentados através da taxa da relaxação $1/T_1$.

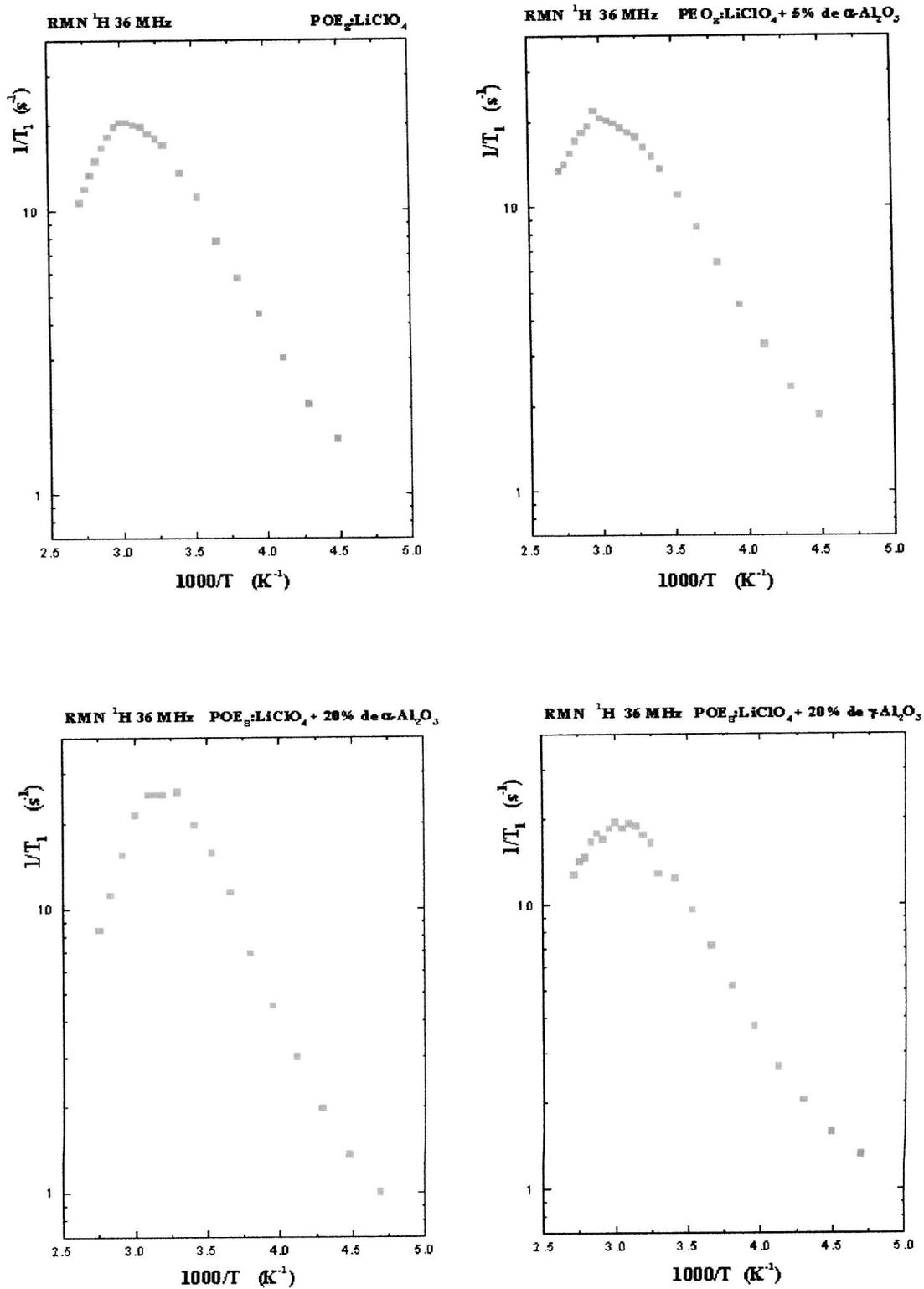


FIGURA 4.4 – Gráficos da taxa de relaxação spin-rede do 1H em função da temperatura.

Observa-se nesta figura a presença de um máximo na taxa de relaxação em todas as amostras estudadas na região de 320K à 340K. Em todos os casos, a dinâmica da taxa de relaxação é bastante grande. Por exemplo no compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $1/T_1$ varia de 1 s^{-1} à 25 s^{-1} no intervalo de temperatura de 210K à 300K. Em geral um gráfico *Arrhenius* dos dados da taxa de relaxação, permite extrair a energia de ativação (E_a) dos movimentos a partir da dependência linear observada para temperaturas tanto menores como maiores que a do máximo da taxa de relaxação. Entretanto para temperaturas acima deste máximo não foi possível obter resultados suficientes para a extração da energia de ativação, isto porque para temperaturas em torno de 380-390K, o polímero experimenta seu processo de degradação o que impossibilita as medidas de RMN acima desta temperatura.

Ainda em relação ao máximo, observa-se que a distribuição da taxa de relaxação se apresenta assimétrica. É importante mencionar que o máximo da taxa de relaxação spin-rede em eletrólitos poliméricos muitas vezes apresentam este tipo de comportamento assimétrico, o qual parece ser uma característica de sistemas desordenados^[8]. Na literatura são encontrados vários modelos matemáticos para descrever este comportamento ^[79], contudo apenas para se obter os parâmetros físicos. O trabalho realizado por Chung *et al* em 1991 é um exemplo claro desta satisfatória parametrização com a expressão obtida do modelo BBP, embora estes autores não tenham observado um máximo da taxa de relaxação spin-rede simétrico ^[50]. Assim, como uma forma de parametrizar dos dados, ajustamos estes com a expressão da relaxação nuclear resultante do modelo BBP. Os parâmetros obtidos podem ser observados na **TABELA 4.2** ao fim desta seção.

A FIGURA 4.5 mostra os ajustes da curvas da taxa de relaxação em função da temperatura para os compósitos com 20% de α -Al₂O₃ e com 20% de γ -Al₂O₃, respectivamente.

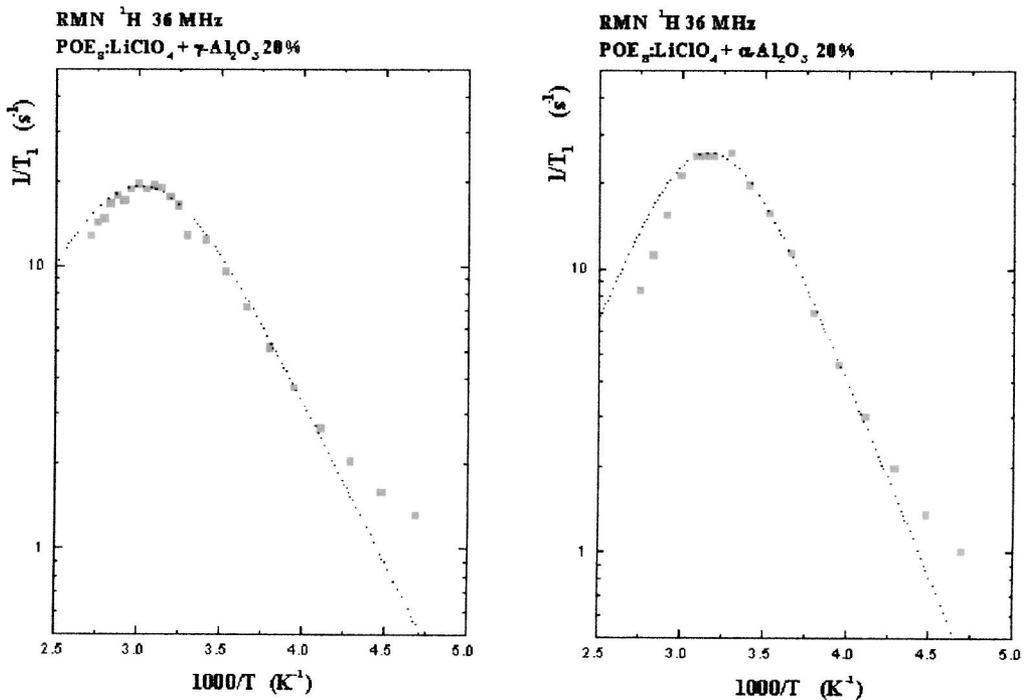


FIGURA 4.5 - Taxa de relaxação $1/T_1$ em função da temperatura do PEO₈:LiClO₄ + 20% de α -Al₂O₃ e do PEO₈:LiClO₄ + 20% de γ -Al₂O₃.

Observa-se da FIGURA 4.5 que a análise realizada pode ser considerada de boa qualidade para temperaturas menores que a do máximo da taxa de relaxação em todos os compósitos. Devido a forma assimétrica da curva da taxa de relaxação spin-rede, apresentada nos eletrólitos poliméricos, acima da temperatura de máximo o ajuste através do modelo BBP não é o mais satisfatório, porém nos permite obter o

valor da energia de ativação na região de temperatura abaixo do máximo da taxa de relaxação. É importante salientar que os valores das energias de ativação dos compósitos estudados estão próximos daquele obtido para o eletrólito polimérico POE₈:LiClO₄. Em geral as energias de ativação para os movimentos das cadeias poliméricas obtidas de medidas de relaxação nuclear estão entre 0,1 eV e 0,6 eV [8,78]. O pré-fator τ_0 do tempo de correlação foi obtido a partir da condição de máximo da taxa de relaxação, $\omega_0\tau_c = \text{constante}$. Adotaremos o valor 0,6 para esta constante, que é a condição que se obtém do máximo da equação 2.72. Os resultados estão ilustrados na **TABELA 4.2**.

	POE ₈ :LiClO ₄	+ 5% α -Al ₂ O ₃	+ 20% α -Al ₂ O ₃	+ 20% γ -Al ₂ O ₃
E_a (eV)	0,22	0,20	0,28	0,22
τ_0 (s)	$1,5 \times 10^{-12}$	3×10^{-12}	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-12}$
C (s⁻²)	$3,3 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$	$4,1 \times 10^9$	$3,1 \times 10^9$
τ_c (300K) (s)	$7,5 \times 10^{-9}$	$6,9 \times 10^{-9}$	$5,6 \times 10^{-9}$	$5,5 \times 10^{-9}$
(1/T₁)_{max} (s⁻¹)	20,8	21,7	25,0	19,5
Temp._{(1/T₁)max} (K)	330	338	318	328

TABELA 4.2 - Resumo dos resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede do ¹H.

Para que se possa comparar o comportamento das curvas da taxa de relaxação dos compósitos com o complexo polimérico, na **FIGURA 4.6** foi graficado a

superposição das curvas da taxa de relaxação do eletrólito polimérico e dos compósitos preparados com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

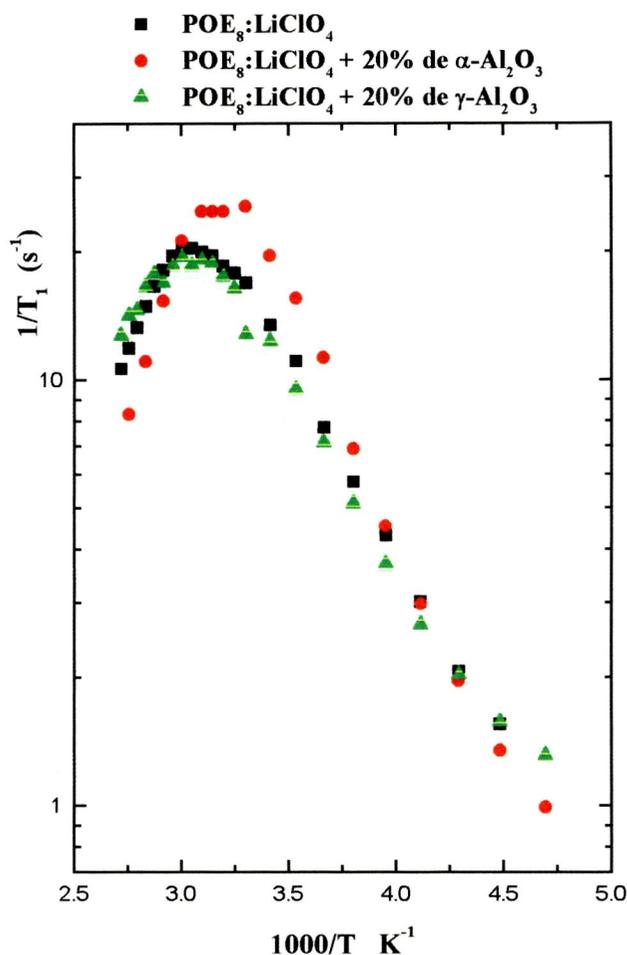


FIGURA 4.6 - Superposição dos dados da taxa de relaxação no eletrólito polimérico e nos compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Observamos que o máximo da taxa de relaxação do compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparece ligeiramente deslocado para baixa temperatura com relação ao máximo apresentado pelo eletrólito polimérico POE₈:LiClO₄. Este resultado estaria indicando uma maior mobilidade das cadeias poliméricas neste compósito. Para

verificar este fato foi calculado o tempo de correlação a temperatura ambiente (300 K) a partir dos parâmetros energia de ativação E_a e τ_0 já conhecidos. Os resultados estão ilustrados na **TABELA 4.2**. Comparando os resultados dos compósitos com os do eletrólito polimérico verifica-se que a mobilidade das cadeias poliméricas ($1/\tau_c$) é ligeiramente maior para o compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Uma vez que a condutividade iônica observada nos eletrólitos poliméricos está relacionada com os movimentos segmentários das cadeias poliméricas, sua mobilidade é um fator de grande importância na condução iônica. A dependência observada com a temperatura da taxa de relaxação spin-rede do ^1H e do ^7Li , as quais aparecem superpostas quando mediadas na mesma frequência de Larmor ^[8,80,81], mostra que a difusão microscópica do íon (lítio) é essencialmente governada pelos movimentos segmentários das cadeias poliméricas. Com isto, é já bem estabelecido, que a grande amplitude dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas é essencial para o transporte iônico. De acordo com Armand, que introduziu o conceito de polímeros sólidos orgânicos como solventes para eletrólitos contendo sais alcalinos, “a difusão de espécies de carga envolve um permanente processo de solvatação e dessolvatação, assistidos pelos movimentos segmentários do polímero”

[80,81]

4.2 RMN do ${}^7\text{Li}$

Com a finalidade de se caracterizar a dinâmica do íon Li^+ complexado pelo POE_8 , foram feitas medidas de RMN do ${}^7\text{Li}$ a 155,4 MHz, referentes a forma de linha e a variação da largura da linha de ressonância ($\Delta\nu$) e o tempo de relaxação spin-rede (T_1) com a temperatura. As amostras analisadas foram os compósitos poliméricos $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ + aluminas e o eletrólito polimérico $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$.

4.2.1 Forma e estreitamento da linha de ressonância

Como já descrito na seção 2.8.5, os núcleos com número quântico de spin $> \frac{1}{2}$, possuem um momento de quadrupolo elétrico que interage com o gradiente de campo elétrico gerado pela distribuição de cargas no sitio do núcleo. A intensidade desta interação quadrupolar depende do inverso do cubo da distância entre os núcleos e é por isto extremamente sensível aos núcleos vizinhos.

Para um sistema poli-cristalino, como os eletrólitos poliméricos, é esperado que o espectro de RMN de um spin $3/2$ (no caso o ${}^7\text{Li}$) seja constituído de uma componente estreita devido as transições $1/2 \leftrightarrow -1/2$ e um duplete devido as transições $3/2 \leftrightarrow 1/2$ e $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ ^[53]. Por serem os eletrólitos poliméricos sistemas heterogeneos e desordenados, é esperado que haja uma distribuição de possíveis gradientes de campo elétrico o que resulta em uma forma de linha larga para as transições dos satélites. Esta superposição de uma linha estreita e uma linha larga é tipicamente observada em sistema desordenados. Nos espectros de RMN do ${}^7\text{Li}$ a

linha da “transição central” que está associada com a transição entre os auto-estados $1/2$ e $-1/2$, não é alargada pelo acoplamento quadrupolar (em primeira ordem)^[39,82,83].

Para o estudo da forma da linha dos espectros de ressonância do ${}^7\text{Li}$, foram feitas medidas nos compósitos preparados com 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também do eletrólito polimérico $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4$, à 173 K, temperatura na qual o sistema se encontra sob o regime de rede rígida^[84,85,86]. O estudo mostrou que os espectros são constituídos de um linha estreita bastante intensa proveniente de interações dipolares e uma linha larga pouco intensa proveniente de interações quadrupolares. A **FIGURA 4.7** mostra o espectro da amostra preparada com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura de 173 K.

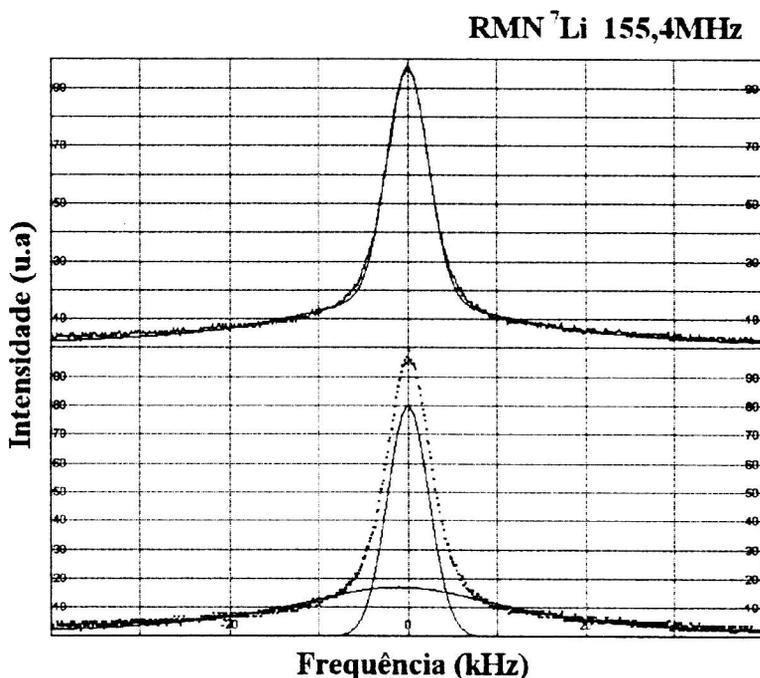


FIGURA 4.7 - Espectro de ressonância do ${}^7\text{Li}$ da amostra preparada com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura de 173 K.

É possível observar na **FIGURA 4.7** a presença da superposição das linhas. Um ajuste de forma Gaussiana para a linha mais intensa concorda com a previsão teórica para interações dipolares sob o regime da rede rígida, a qual diz que em temperaturas suficientemente baixas, os movimentos iônicos ou moleculares estão todos “congelados” (seções 2.7 e 3.7.1.2). A linha larga, devido as interações quadrupolares elétricas, foi ajustada com uma forma Gaussiana, sendo porém que esta linha também aceita um ajuste de uma forma Lorentziana. Dos ajustes mostrados na **FIGURA 4.7** foi obtido uma largura total a meia altura da ordem de 5,5 kHz para a linha dipolar e uma largura da ordem de 30 kHz para a linha quadrupolar.

Esta mesma forma espectral, na mesma temperatura, é observada nos compósitos preparados com 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ assim como no eletrólito polimérico. Porém o compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra um ajuste diferente com uma linha intensa central de forma Lorentziana e duas linhas laterais Lorentzianas representando os satélites quadrupolares. A **FIGURA 4.8** mostra o espectro de ressonância deste compósito.

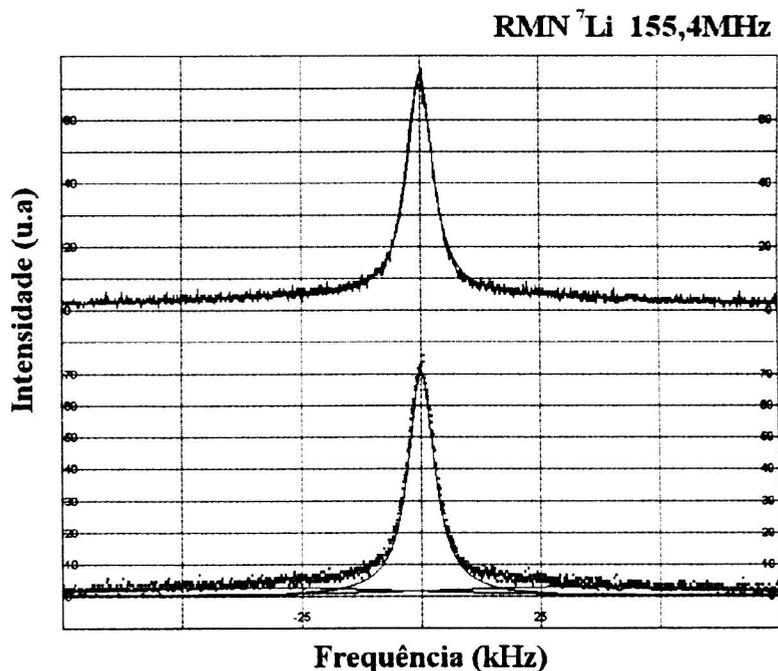


FIGURA 4.8 - Espectro de ressonância do ${}^7\text{Li}$ da amostra preparada com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à temperatura de 173 K.

Como já descrito anteriormente, em temperatura suficientemente baixas, onde todos os movimentos estão “congelados”, espera-se uma linha de forma Gaussiana resultante das fortes interações dipolares nessas temperaturas^[53,56]. Com o aumento da temperatura os íons e as cadeias poliméricas readquirem progressivamente mobilidade, o sinal de RMN (FID) apresenta decaimento exponencial e a forma de linha passa a ser descrita por uma Lorentziana. Como é observado na **FIGURA 4.8** espectro do composto preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ medido a 173K é ajustado com uma forma Lorentziana, o que parece indicar a existência de uma certa mobilidade nesta faixa de temperatura.

A FIGURA 4.9 ilustra o espectro do compósito com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperatura de 243K.

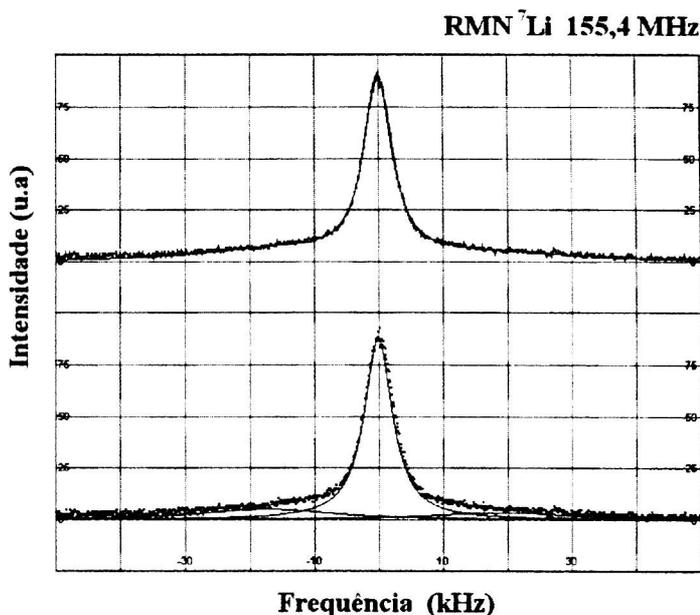


FIGURA 4.9 - Espectro de ressonância do ^7Li da amostra preparada com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperatura de 243 K.

Uma estimativa do segundo momento M_2 do lítio, pode ser obtida a partir do ajuste da linha estreita central a baixas temperaturas com uma Gaussiana ($\Delta\nu = 5,9 \pm 0,2$ kHz à 173 K) para os eletrólitos poliméricos e os compósitos preparados com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultando $M_2(\text{Li}) = 2,3 \pm 0,2$ G². Esta linha do ^7Li reúne as interações homonucleares e as interações heteronucleares com o POE e outros núcleos. Nestes eletrólitos poliméricos dado o baixo valor do fator giromagnético ou as baixas abundâncias naturais dos isotopos ^{13}C , ^{35}Cl e ^{17}O , podemos considerar que as interações Li-C, Li-Cl e Li-O são desprezíveis. Assim as interações responsáveis pela

largura da linha central observada do ${}^7\text{Li}$, são as interações Li-Li e Li-H. Medidas de desacoplamento nuclear nos eletrólitos poliméricos POE:LiX mostraram que a interação Li-H é a mais intensa nestes sistemas sendo responsável por 90% da largura total da linha^[8,50].

Para melhor observar o efeito das interações dipolares e quadrupolares na dinâmica iônica e molecular dos compósitos, foi feito um estudo da evolução dos espectros em função da temperatura. A **FIGURA 4.10** mostra esta evolução para os compósitos preparados com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também do eletrólito polimérico POE₈:LiClO₄.

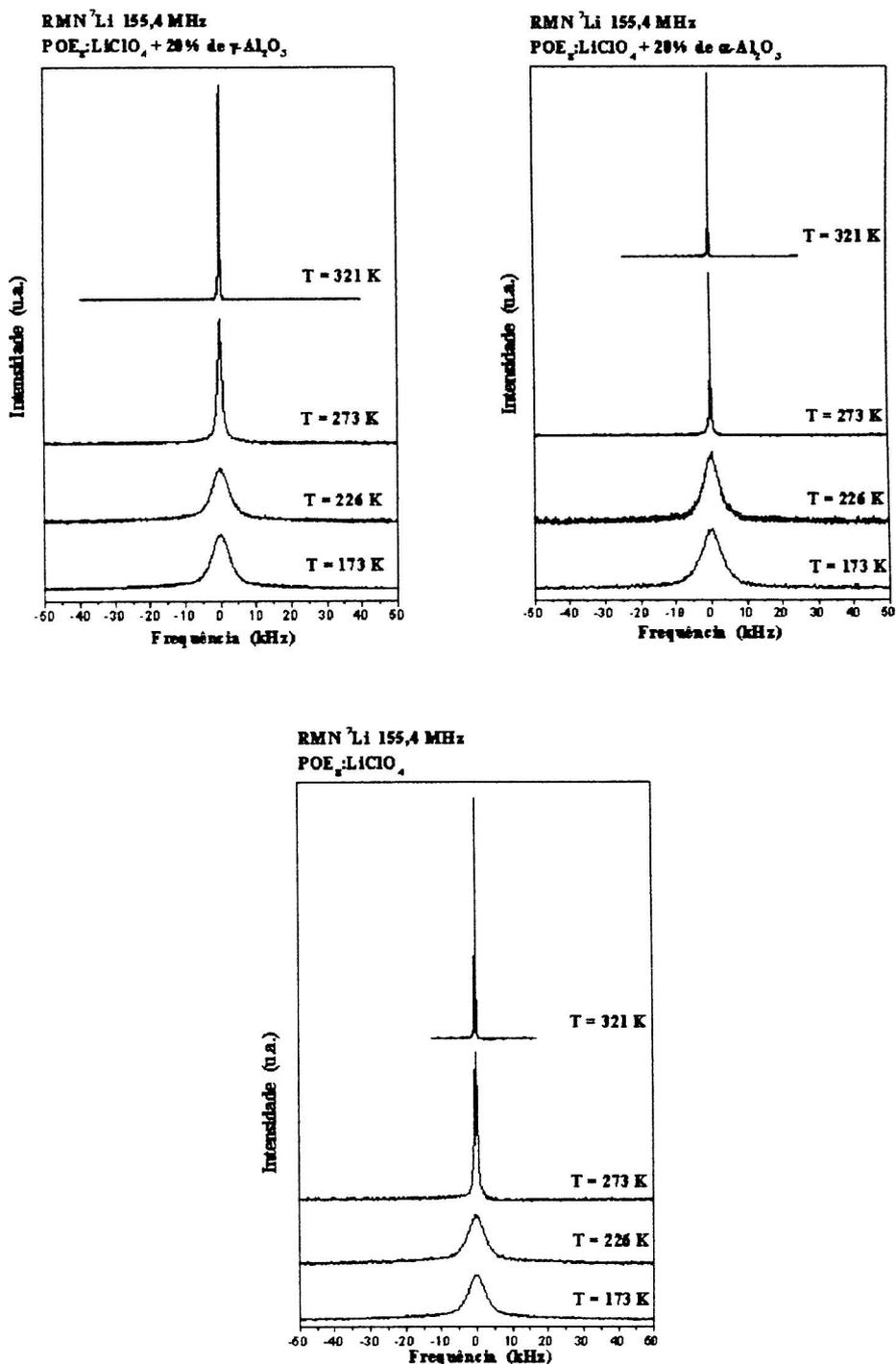


FIGURA 4.10 - Evolução dos espectros de RMN com a temperatura dos compósitos preparados com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e também do eletrólito polimérico $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$.

Usualmente as informações a respeito da dinâmica do lítio pode ser obtida da dependência com a temperatura da largura da linha da transição $1/2 \leftrightarrow -1/2$. Ambas as linhas estreitam-se continuamente com o aumento da temperatura. A forma da linha da transição central muda de Gaussiana para Lorentziana em torno de 240 K. Nos sistemas aqui estudados, os movimentos dos íons Li^+ são os responsáveis pelo processo de estreitamento da linha de ressonância. Para o caso de núcleos quadrupolares (como ${}^7\text{Li}$), o estreitamento inicia quando as flutuações (medidas por $1/\tau_c$) dos campos locais dipolares ou gradientes de campo elétricos são comparáveis com a largura de linha no regime de rede rígida ($\Delta\nu_H$), isto é, quando $1/\tau_c \approx \Delta\nu_H$. Aqui τ_c é o tempo de correlação dos movimentos do lítio, que é resultado do processo termicamente ativado expresso pela lei de *Arrhenius*. É conhecido também que a temperatura de início de estreitamento da linha de ressonância, em geral coincide com a temperatura de transição vítrea T_g . Este fato é observado para os compósitos preparados com 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e no eletrólito polimérico. Os valores podem ser observados na **TABELA 4.3**, no fim desta seção. Este resultado reforça o fato de que o estreitamento da largura de linha é controlado pela temperatura de transição vítrea do polímero, como é esperado para os eletrólitos baseados em poliéter onde a dinâmica dos cátions está fortemente acoplada com os movimentos das cadeias na fase amorfa.

Um estreitamento semelhante na largura de linha do espectro de RMN do ${}^7\text{Li}$ nos compósitos $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4 + 10\%$ de SiO_2 e $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4 + 33\%$ de vidros sol-gel de triborato de lítio, foi observada por Mustarelli e colaboradores ^[45]. Eles observaram que o estreitamento da linha nos compósitos ocorre em uma temperatura

ligeiramente maior do que no complexo $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$, cuja transição é observada em aproximadamente em 250 K. Estes pesquisadores observaram também que a largura de linha a temperatura ambiente dos compósitos são duas ou três vezes menores do que a observada no complexo polimérico e interpretaram este resultado argumentando que a adição das partículas leva a um material mais homogêneo e desordenado onde se criam novos caminhos para difusão dos íons uma vez que as cadeias de POE ficam mais afastadas umas das outras e também pela formação de caminhos de alta condutividade ao longo das interfaces das partículas. As energias de ativação obtidas por estes pesquisadores do processo de estreitamento de linha, entre 0,4 eV e 0,66 eV, são comparáveis as encontradas em nosso estudo (entre 0,48 eV e 0,66 eV) (TABELA 4.3)^[45]. Dai *et al* também observaram o *Motional Narrowing* do ^7Li em compósitos de $\text{POE}:\text{LiI}$ e partículas de alumina, preparados com e sem plasticisantes (ethylene carbonate, EC e poly(methyl methacrylate), PMMA). Para o compósito com 6% de Al_2O_3 estes pesquisadores observaram que o estreitamento da linha ocorre a 320 K - 330K enquanto nas amostras com plasticisantes o estreitamento ocorre em temperaturas bem menores entre 270 K a 310 K^[87].

A FIGURA 4.11 mostra o estreitamento da largura total a meia altura da linha central dos espectro de ressonância nos compósitos preparados com 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do eletrólito polimérico $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$.

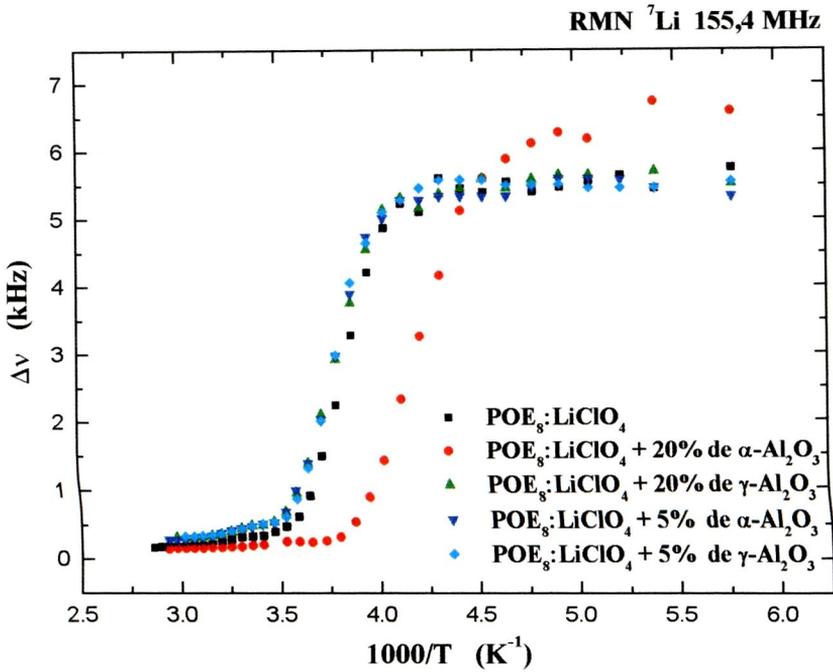


FIGURA 4.11 - Estreitamento da linha central dos compósitos preparados com 5% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do eletrólito polimérico $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$.

É possível observar da **FIGURA 4.11** que a largura da linha do compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem seu estreitamento em temperaturas inferiores às dos demais compósitos deste trabalho. Este fato indica que os íons Li^+ deste compósito ganham mobilidade uma menor temperatura ($T \approx 200$ K) em relação aos demais compósitos estudados. Observa-se também que a largura da linha no regime de rede rígida é ligeiramente maior. Estes parâmetros, assim como as energias de ativação do processo de estreitamento obtido através do procedimento descrito na seção 3.7.1.2, podem ser observados na **TABELA 4.3**.

	POE ₈ :LiClO ₄	+ 5% α -Al ₂ O ₃	+ 20% α -Al ₂ O ₃	+ 5% γ -Al ₂ O ₃	+ 20% γ -Al ₂ O ₃
$\Delta\nu_H$ (kHz)	5,46	5,37	6,19	5,46	5,51
$\Delta\nu_r$ (kHz)	0,29	0,4	0,2	0,43	0,42
E_a (eV)	0,59	0,64	0,48	0,66	0,61
$T_{estr.}$ (K)	261	266	238	265	265
Rede Rígida	T < 243 K	T < 231 K	T < 192 K	T < 231 K	T < 227 K
Rede Residual	T > 294 K	T > 288 K	T > 266 K	T > 283 K	T > 288 K

TABELA 4.3 - Resumo dos resultados obtidos do estreitamento da linha central dos espectros do ⁷Li em função da temperatura.

4.2.2 Relaxação spin-rede do ⁷Li

O fenômeno de relaxação nuclear do ⁷Li em sólidos são governados principalmente por dois mecanismos: (i) relaxação quadrupolar devido as interações entre o momento nuclear quadrupolar e as flutuações dos gradientes de campo elétricos em seu redor, e (ii) a relaxação dipolar produzida por flutuações aleatórias das interações dipolares homonucleares (Li-Li) e heteronucleares (Li-X) do lítio. Quando o spin nuclear é maior que 1/2 (como no caso do ⁷Li), este momento de quadrupolo elétrico acopla com o gradiente de campo elétrico (GCE) produzido pelas distribuições de cargas no sítio do núcleo. Assim as flutuações associadas com os movimentos do Li⁺ serão as fontes do mecanismo de relaxação. Neste caso a intensidade da relaxação spin-rede é determinada pelas interações quadrupolares, sendo

$$C_q \approx \left\{ \frac{3\pi^2(2I+3)}{10I^2(2I+1)} \right\} v_q^2 = \left(\frac{2\pi^2}{5} \right) v_q^2 \quad 4.2$$

onde v_q é a constante de acoplamento quadrupolar. Um simples cálculo sobre os resultados da relaxação dos eletrólitos poliméricos e dos compósitos mostra que a relaxação quadrupolar é o mecanismo de relaxação dominante. Uma estimativa da relaxação dipolar pode ser obtida usando o valor medido do segundo momento, $M_2(\text{Li}) = 2,3 \text{ G}^2$ ($3,0 \text{ G}^2$ para o compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os valores previstos de $(1/T_1)_{\text{max}} \approx 0,4 \text{ s}^{-1}$ ($0,5 \text{ s}^{-1}$ para o compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) são menores que os medidos experimentalmente, $(1/T_1)_{\text{max}} \approx 3,0 \text{ s}^{-1}$ ($4,0 \text{ s}^{-1}$ para o compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (**FIGURA 4.12**). Este resultado indica que um outro mecanismo deve ser responsável pela relaxação spin-rede do ^7Li medida. Como mencionado anteriormente, as flutuações do gradiente de campo elétrico, devido ao movimento do lítio, causa a relaxação da magnetização nuclear. Como:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right) = \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{dipolar}} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\text{quadrupolar}} \quad 4.3$$

estimamos a contribuição quadrupolar $(1/T_1)_{\text{quadrupolar}} \approx 2,5 \text{ s}^{-1}$, ou seja a constante $C_q \approx 1,2 \times 10^9 \text{ s}^{-2}$, e uma constante de acoplamento $v_q \approx 20 \text{ kHz}$. Este valor é comparável aos medidos em outros eletrólitos polimérico com sais de lítio ^[50,82].

A **FIGURA 4.12** ilustra a taxa de relaxação em função da temperatura para os compósitos preparados com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do eletrólito polimérico.

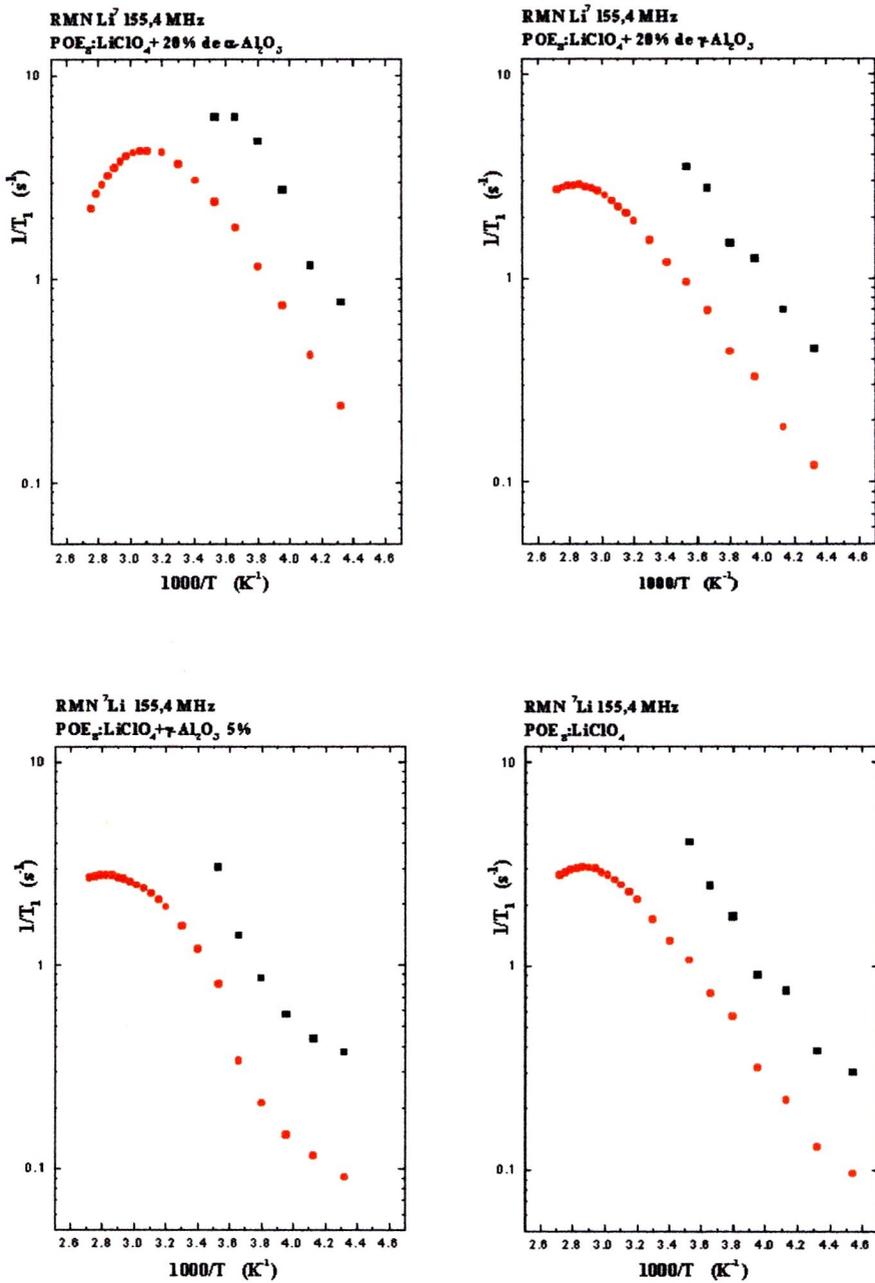


FIGURA 4.12 - Taxa da relaxação spin-rede em função da temperatura dos compósitos preparados com 20% de α - Al_2O_3 , 20% de γ - Al_2O_3 e 5% de γ - Al_2O_3 e também do eletrólito polimérico $POE_8:LiClO_4$. Recuperação da magnetização não exponencial para $T < 230$ K levando a duas constantes de tempo: quadrados pretos - tempo curto; círculos vermelhos - tempo longo.

Na **FIGURA 4.12** é observado a presença de um máximo na taxa de relaxação spin-rede para todas as amostras estudadas na região de 320 K à 350 K. Em todos os casos observamos uma significativa dinâmica da taxa de relaxação é bastante grande. Por exemplo no compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $1/T_1$ varia de $0,24\text{ s}^{-1}$ à $4,3\text{ s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 230K à 320K. Para a região de baixa temperatura medida, o compósito preparado com 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou uma alteração na linearidade de $(1/T_1)$, esperada em um gráfico de *Arrhenius*, em relação ao comportamento apresentado pelos outros compósitos. Este fato pode estar ligado a alguma transição de fase cristalina para fase amorfa, uma vez que as medidas foram realizadas partindo de baixas temperaturas e aquecendo-se gradativamente, embora nada tenha sido observado nas medidas de DSC.

Observa-se ainda da **FIGURA 4.12** que a recuperação da magnetização da componente longitudinal destes sistemas, apresenta na faixa de temperatura entre 230 K e 280 K, um comportamento não exponencial. Em geral, para um sistema de spin $3/2$, a recuperação da magnetização M_z para o valor de equilíbrio M_{0z} não é uma função exponencial simples^[53]. Para o ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$) a evolução temporal de $(M_z - M_{0z})$ é descrita pela superposição de duas ou mais exponenciais (seção 2.9)^[23,24]. As **FIGURAS 4.13 e 4.14** melhor ilustram este comportamento bi-exponencial da recuperação da magnetização.

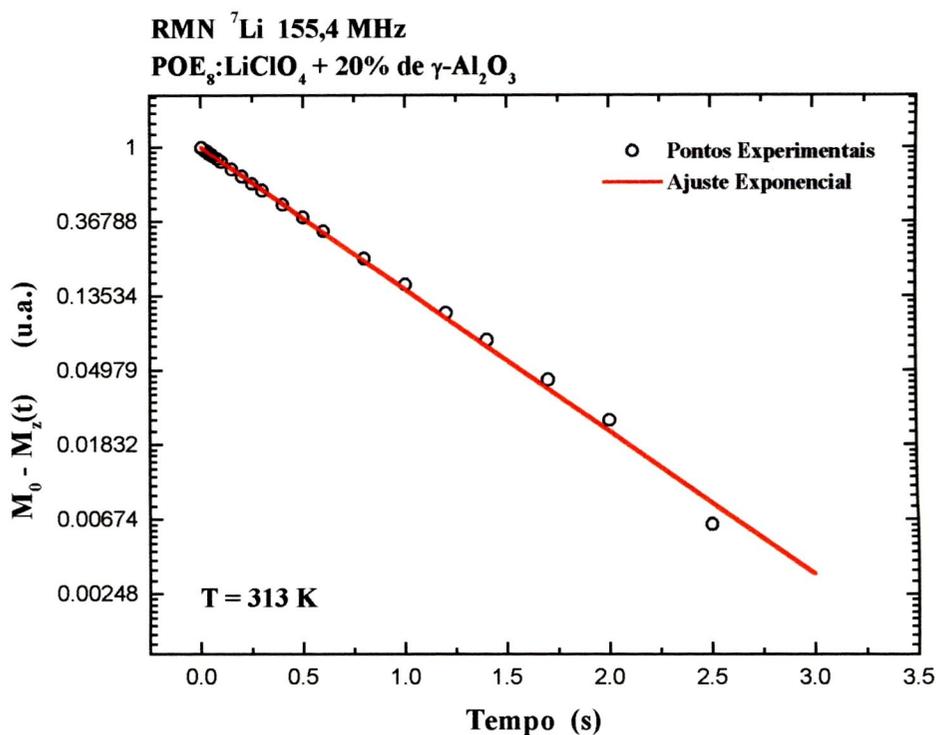


FIGURA 4.13 - Recuperação da magnetização $M_z(t)$ para o compósito preparado com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para temperaturas que $M_z(t)$ tem comportamento exponencial.

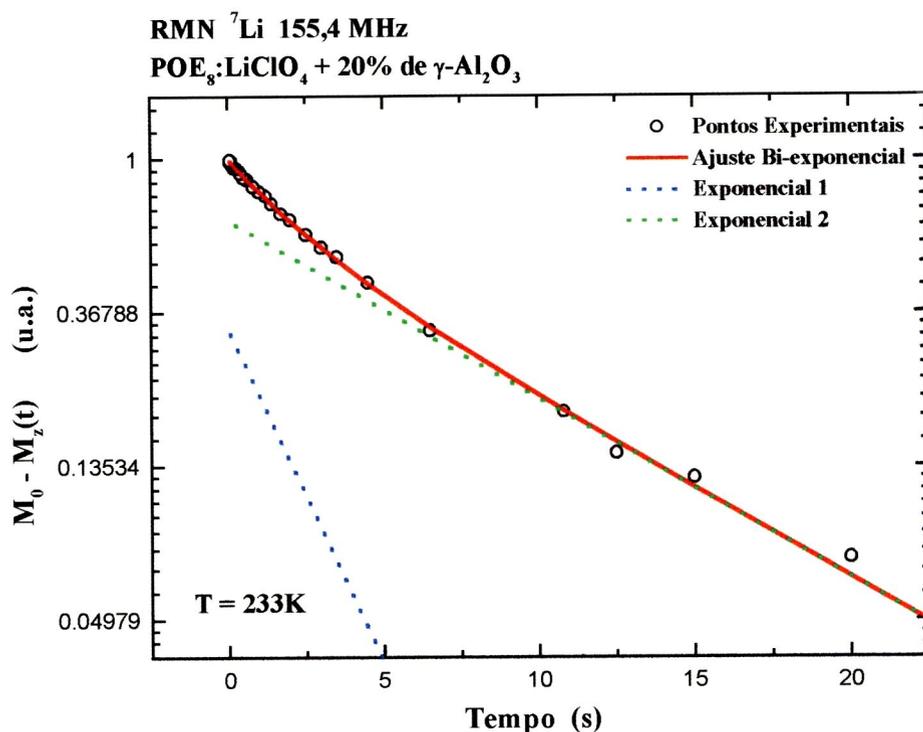


FIGURA 4.14 - Recuperação da magnetização $M_z(t)$ para o compósito preparado com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para temperaturas que $M_z(t)$ tem comportamento bi-exponencial.

As **FIGURAS 4.13 e 4.14** ilustram a recuperação da magnetização $M_z(t)$ do compósito preparado com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na primeira ajustado com exponencial simples ($T = 313\text{ K}$) e na segunda ajustado com dupla-exponencial ($T = 233\text{ K}$). Este tipo de comportamento também foi observado nos compósitos preparados com 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e no eletrólito polimérico.

Afim de se obter os parâmetros desejados para uma efetiva comparação entre os compósitos, foi feito um ajuste da taxa de relaxação spin-rede em função da temperatura com o modelo BBP, descrito nas seções 2.8.3 e 2.8.4, para a componente

mais longa de relaxação, $(1/T_1)_{\text{curto}}$. A **FIGURA 4.15** ilustra o ajuste dos compósitos preparados com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

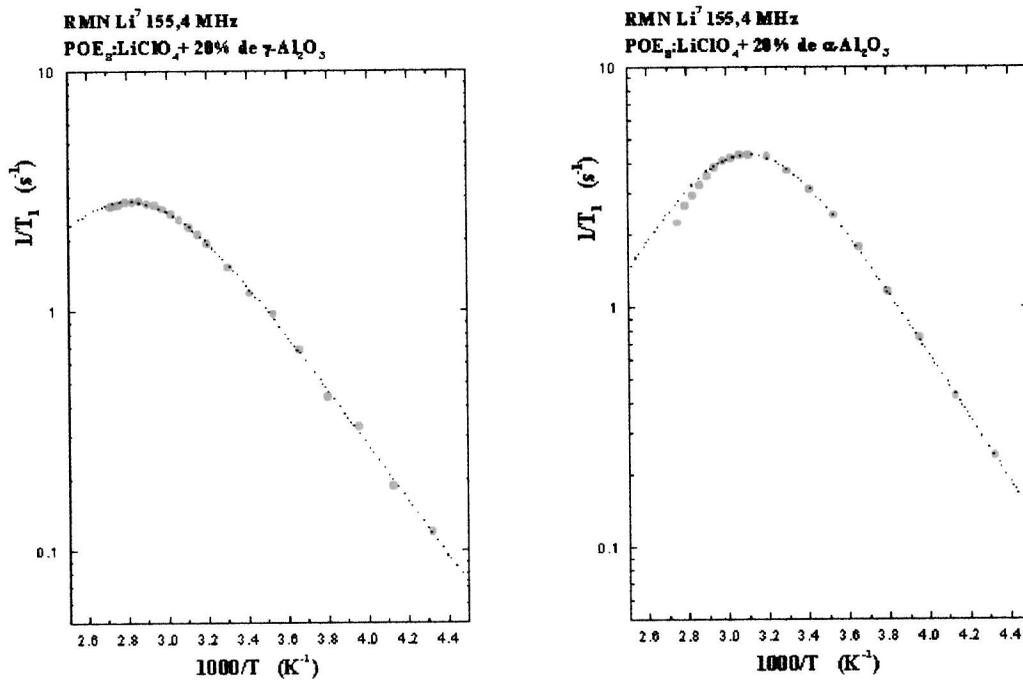


FIGURA 4.15 - Ajuste pelo modelo BBP da taxa de relaxação em função da temperatura dos compósitos preparados com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A **TABELA 4.4** resume os resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede dos sistemas estudados.

	POE ₈ :LiClO ₄	+ 5% γ -Al ₂ O ₃	+ 20% α -Al ₂ O ₃	+ 20% γ -Al ₂ O ₃
E_a (eV)	0,24	----	0,26	0,23
τ_0 (s)	1,4x10 ⁻¹³	----	3,1x10 ⁻¹⁴	2,4x10 ⁻¹³
C (s⁻²)	3,4x10 ⁹	----	4,7x10 ⁹	3,1x10 ⁹
τ_c (300K) (s)	1,5x10 ⁻⁹	----	7,2x10 ⁻¹⁰	1,8x10 ⁻⁹
(1/T₁)_{max} (s⁻¹)	3,1	2,8	4,3	2,9
Temp._{(1/T₁)_{max} (K)}	350	350	323	350

TABELA 4.4 - Resumo dos resultados obtidos da taxa de relaxação spin-rede do ⁷Li.

A FIGURA 4.16 mostra a superposição da componente longa da relaxação no eletrólito polimérico e nos compósito com 20% de α -Al₂O₃ e com 20% de γ -Al₂O₃.

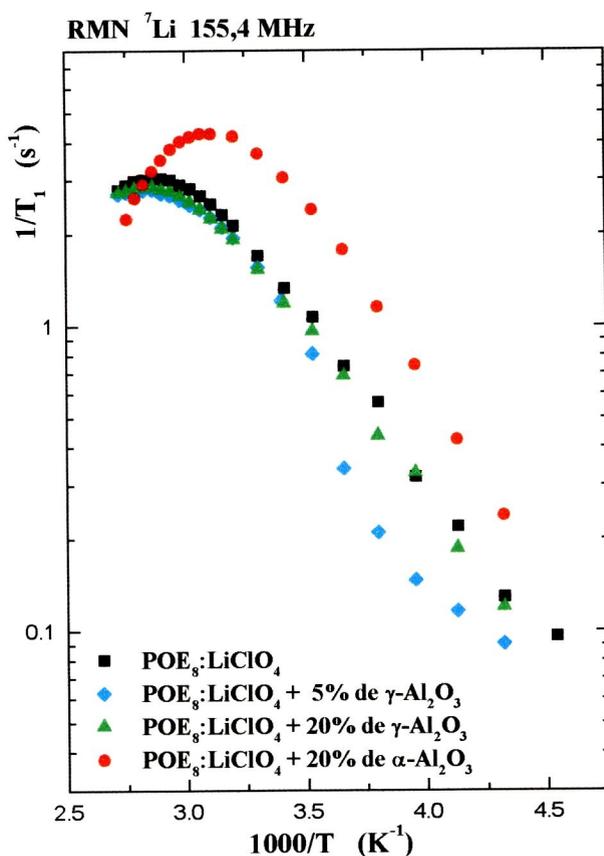


FIGURA 4.16 - Superposição da componente longa da relaxação do eletrólito polimérico $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ e dos compósitos preparados com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 20% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 5% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na **FIGURA 4.16** observa-se a existência uma ligeira diferença dos valores de máximo da taxa de relaxação entre o compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($(1/T_1)_{\text{max}} \approx 4,3 \text{ s}^{-1}$), e os demais sistemas estudados ($(1/T_1)_{\text{max}} \approx 3,0 \text{ s}^{-1}$). Este fato pode estar relacionado com a presença de uma maior interação Li-H neste compósito. Como observado na **FIGURA 4.6** - superposição da taxa de relaxação do ${}^1\text{H}$ - o valor máximo de $1/T_1$ do próton desta amostra também é maior que nos outros

sistemas estudados. Por outro lado o segundo momento do ${}^7\text{Li}$, extraído do ajuste Gaussiano da linha de ressonância central também é ligeiramente maior para este compósito ($M_2 = 3,0 \text{ G}^2$) em relação ao encontrado nos demais sistemas abordados ($M_2 = 2,3 \text{ G}^2$). Supondo que a interação quadrupolar (C_q) não é alterada pela introdução desta partícula (de fato os compósitos com γ -alumina tiveram o mesmo comportamento na relaxação que o do complexo polimérico), esta diferença observada no $(1/T_1)_{\text{max}}$ do ${}^7\text{Li}$ no compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, seria resultante de uma maior interação Li-H.

Outro fato que merece ser destacado na **FIGURA 4.16** é o deslocamento da temperatura do máximo da taxa de relaxação do compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{(1/T_1)_{\text{max}}} = 323 \text{ K}$) em relação aos demais sistemas estudados, cujos máximos da taxa de relaxação aparecem em 350 K. Sendo que as energias de ativação dos sistemas estudados são comparáveis, este deslocamento da temperatura do máximo da taxa de relaxação para menores temperaturas indica uma maior mobilidade dos íons Li^+ da amostra preparada com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. É interessante ressaltar que Mustarelli *et al* também observam o máximo da taxa de relaxação do ${}^7\text{Li}$ no compósito $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4 + 10\%$ de SiO_2 , na mesma temperatura (320 K) que nós o encontramos para o compósito preparado com 20% de α -alumina, sendo que ambas as medidas foram feitas na mesma frequência de Larmor ($\nu = 155,4 \text{ MHz}$)^[45].

Para comparar a mobilidade iônica do Li^+ no complexo e nos compósitos, foi calculado o tempo de correlação a partir dos parâmetros (E_a e τ_0) numa determinada temperatura ($T = 300 \text{ K}$). Os resultados, que podem ser observados na **TABELA 4.4**, mostram que $\tau_c(300\text{K})$ obtido para o compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\tau_c \approx 7,2 \times 10^{-10}$)

é menor que os valores obtidos para os demais sistemas estudados. Este resultado confirma que os cátions Li^+ neste compósito possuem uma maior mobilidade que nos demais, uma vez que o tempo de correlação para o ^7Li , é o tempo dos saltos entre os sítios pelos quais o Li^+ se difunde, logo com $1/\tau_c$, tem-se a frequência com que os íons Li^+ se difundem no compósito.

Siekierski e colaboradores estudaram os compósitos $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ com 15% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela técnica de espectroscopia de impedância complexa e analisaram a condutividade dependente da frequência (σ_{ac}) com a expressão $\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, onde A e n são dois parâmetros, σ_{dc} é a condutividade iônica DC e ω a frequência angular. Dos dados experimentais nas regiões de média e alta frequências, este autores estimaram a frequência de saltos dos portadores de cargas (ω_p) pela expressão $\omega_p = \left(\frac{\sigma_{dc}}{A}\right)^{1/n}$, obtendo os valores de ω_p entre 10^8 e 10^9 na região de temperatura de 300 K à 350 K, o qual é coerente com os valores de $1/\tau_c$ observado em nosso estudo^[37].

Podemos estimar o valor da condutividade iônica para este compósito 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando a relação *Nernst-Einstein* e comparar com o valor medido ($\sigma_{\text{medido}} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 318 K). O tempo de correlação nesta temperatura, calculado a partir de $E_a = 0,26 \text{ eV}$ e $\tau_0 = 3,1 \times 10^{-14} \text{ s}$ é $\tau_{\alpha(318\text{K})} = 4,1 \times 10^{-10} \text{ s}$. O número de íons Li^+ por unidade de volume do $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4$ pode ser calculada a partir das massas moleculares do POE ($M_{\text{POE}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) = 44 \text{ g/mol}$) do LiClO_4 ($M_{\text{LiClO}_4} = 106,4$

g/mol) e da densidade $\rho = 1,3 \text{ g/cm}^3$. O resultado é $N \approx 1,7 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Considerando uma distância Li-Li de $d \approx 4 \text{ \AA}$ em^[53]:

$$\sigma^+ = \frac{Nd^2e^2}{6\tau_c K_B T} \quad 4.4$$

obtemos $\sigma^+ = 2,6 \times 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ($2,6 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Para calcular a condutividade iônica total em eletrólitos poliméricos é necessário considerar também a contribuição aniônica. A mobilidade dos ânions tem sido determinadas a partir da medida do coeficiente de difusão do ^{19}F (no caso o BF_4^- e o CF_3SO_3) pela técnica de RMN de gradientes de campos pulsados^[88,89], obtendo-se que $\sigma^- \approx 2 \sigma^+$. Com isto pudemos estimar o valor esperado para σ_{cal} , obtendo $\sigma_{\text{cal}} = \sigma^+ + \sigma^- \approx 7,8 \times 10^{-3} \text{ (ohm cm)}^{-1}$ a 318 K. Este valor é maior que o valor medido. Em geral nos eletrólitos poliméricos, as condutividades calculadas são maiores que os valores medidos^[88,90,91]. Isto se deve a presença associações iônicas devido a formação de pares iônicos (Li^+ com ClO_4^- , por exemplo), agregados iônicos ou movimentos correlacionados de íons que contribuem para a difusão medida através da RMN, mas não para a condutividade medida. A associação iônica é parametrizada através da quantidade Δ na relação 4.2:

$$\sigma_{\text{medido}} = \sigma_{\text{calc}} (1 - \Delta) \quad 4.5$$

Valores de Δ , em torno de 0,8 à 1, tem sido observados em eletrólitos poliméricos^[88,89]. Destas considerações verificamos que o valor calculado da condutividade iônica no compósito com 20% de α -alumina, concorda razoavelmente bem com o valor medido. Mais ainda, o aumento da condutividade observada deste

compósito com relação ao complexo polimérico de um fator 3, é comparável a diferença de um fator 2 da mobilidade do Li^+ (medida por $1/\tau_c$) deste compósito.

Wieczorek e colaboradores estudaram o comportamento da condutividade de compósitos de POE- LiClO_4 e partículas de α -alumina e AlCl_3 e AlBr_3 [35,38,71,77]. Os dados obtidos foram analisados em termos do caráter ácido ou básico dos componentes químicos do compósito. Assim, AlCl_3 e AlBr_3 são conhecidos como fortes ácidos de Lewis. O POE e o ânion ClO_4^- são bases de Lewis, pois têm pares de elétrons desemparelhados nos oxigênios. No caso da superfície da α -alumina centros ácidos de Lewis e centros básicos de Lewis coexistem. Como o cátion Li^+ tem um caráter de ácido forte existe a possibilidade de ocorrer várias interações ácido-base neste compósito. Segundo o grupo de Ontário, a condutividade nestes sistemas será o resultado de um equilíbrio entre as várias reações de ácido e base de Lewis. Por outro lado, em concordância com Ferry *et al.* [92], Wieczorek e colaboradores, afirmam que existem dois tipos de sítios do grupo éter nas cadeias poliméricas capazes de coordenarem o cátion Li^+ . O primeiro deles é aquele em que os cátions são preferencialmente coordenados em formas de “coroas” do grupo éter, o outro é aquele que os cátions ficam menos fortemente ligados. Com isto tudo, é sugerido que os fortes ácidos de Lewis AlCl_3 e AlBr_3 e também o centro ácido do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, venham a competir com o cátion Li^+ na coordenação dos oxigênios do grupo éter. Neste caso o AlBr_3 , que é um ácido de Lewis mais forte que o cátion Li^+ , provoca uma diminuição da condutividade iônica, a qual é seguida por um aumento da concentração de sal. Para o compósito com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a adição da partícula limita a disponibilidade de sítios de oxigênio do grupo éter para os cátions Li^+ forçando-os

então a ocupar os sítios de oxigênios do grupo éter de menor preferencia, que por sua vez são mais instáveis. Segundo eles esta competição resulta em uma diminuição na formação da fase complexa POE-LiClO₄ e um aumento da fração de ânions livres.

Seguindo com esta idéia das interações de ácido-base de Lewis é importante salientar que o ânion ClO₄⁻ em meios não aquosos tem grande capacidade de vencer a barreira de O²⁻, para ligar-se ao Al³⁺ das aluminas ^[93], uma vez que o Al³⁺ é um ácido duro de Lewis e o ClO₄⁻ uma base dura de Lewis, lembrando que ácidos duros são grandes afins de bases duras. Isto deixaria o ânion preso às partículas de Al₂O₃. Outro fato a ser lembrado é que a γ -Al₂O₃, muito provavelmente, possui uma maior quantidade de água impregnada em seus poros que a α -Al₂O₃. Isto porque, como já fora comentado, esta partícula é um estágio intermediário da calcinação da α -alumina, e com isto deve possuir maiores quantidades de H₂O em sua estrutura. Esta diferença na quantidade de água residual na γ -alumina, pode fazer uma grande diferença nas interações de ácido-base de Lewis devido ao fato que o Al³⁺ tem uma grande capacidade de dissociar o H₂O e fazendo assim que os ânions OH⁻, que por sua vez estão presos na alumina, também possam vir a prender os cátions Li⁺, impedindo-os de se coordenarem ao oxigênio do grupo éter. Por fim a γ -alumina possui poros de tamanhos suficientemente grandes para que o ClO₄⁻ venha adentrar em seus interiores, ou propriamente vir a cair nestes, ficando assim presos. Estas três hipóteses nos dão alguns caminhos para se tentar explicar, ou mesmo para abrir discussões, o fato de que a adição do γ -Al₂O₃ à 20wt.% leva a um decréscimo na condutividade iônica observada. Uma análise cuidadosa por espectroscopia infravermelha pode, muito provavelmente, verificar algumas destas estas hipóteses

através dos modos de absorção do ClO_4^- e do OH^- , ou seja, constatar se realmente os ânions estão ligados as aluminas ou não. É lembrado também que não é descartada a hipótese de a γ -alumina roubar por si própria (sem a necessidade do H_2O) roubar os cátions Li^+ , através das mesmas interações de ácido-base de Lewis já discutidas.

Para os compósitos preparados com α -alumina, pode-se sugerir como hipótese que a adição destas partículas densas, viriam conseguir um rearranjo das cadeias poliméricas de forma que estas fiquem mais estendidas devido ao espaçamento causado pela partícula. Isto permitiria uma maior mobilidade das macromoléculas além de criar melhores condições para a difusão cationica. É interessante lembrar que a massa molecular do PEO utilizado é de $\text{MW}=5 \times 10^6$ o que fornece uma cadeia polimérica, se medida completamente estendida, da ordem de microns, chegando a ser comparada com o diâmetro das partículas. Contudo é plausível considerar que estas macromoléculas dificilmente estariam realmente estendidas, sendo mais sensato considerar que elas encontram-se enroladas umas nas outras, o que dificultaria suas mobilidade. Disto a hipótese de que a alumina poderia vir conseguir um melhor arranjo da disposição das cadeias, deixando-as menos “enroladas” ou “entrelaçadas”. Em concordância com esta discussão tem-se que Wieczorek ^[35,38,71,77] sugere que o centro ácido do Al_2O_3 é capaz de se coordenar ao oxigênio do grupo éter, criando com isto novas configurações das cadeias poliméricas. Estas novas ordenações das macromoléculas permitiram uma melhor eficiência para a difusão iônica, uma vez que criaria com isto novos possíveis “caminhos” para as trocas de coordenadores iônicos além de tornarem os já existentes mais eficientes. Isto certamente causaria um aumento da condutividade

iônica. Com relação a esta hipótese, podemos mencionar o resultado observado na mobilidade iônica e na condutividade do compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual mostrou os melhores resultados. Outro resultado por nós observado que pode ajudar nesta discussão, é que o compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ indica ter um maior interação Li-H, que os demais sistemas estudados. Isto nos leva a crer que neste compósito, de alguma forma, mais cátions Li^+ estariam próximos aos hidrogênios das cadeias poliméricas. Isto pode ser um indício de um aumento na coordenação do Li^+ pelos oxigênios do poliéter, ou ainda que, de alguma modo, os cátions Li^+ estejam mais próximos das cadeias poliméricas.

Por fim, analisando o conjunto de informações observadas e discutidas neste trabalho, juntamente com as diferenças encontradas no compósito $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4 + 20\%$ em massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, podemos concluir que, de alguma forma, a partícula $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, à esta proporção, consegue deixar mais cátions Li^+ dissociados de seus ânions ClO_4^- comparados com os demais sistemas estudados neste trabalho, provocando com isto o aumento da mobilidade iônica e com isto da condutividade observada.

Em resumo podemos dizer que certamente as partículas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) dispersas no eletrólito polimérico, de alguma forma, nas proporções estudadas, reagem de formas diferentes na presença deste último, ou seja, de alguma maneira a α -alumina consegue melhorar os mecanismos de condução, ao passo que a γ -alumina não apresenta alterações nestes mecanismos. Uma sistemática que pode ser tomada e que ajudaria nestas discussões seria fazer um estudo variando-se a porosidade de uma mesma partícula, mantendo-se o diâmetro como uma constante, o que forneceria dados realmente comparativos. Além disto, a utilização de um sal cujo ânion pudesse

ser observado por RMN, como por exemplo o LiBF_4 , poderia também dar grandes contribuições, uma vez que com este tanto a mobilidade catiônica como a mobilidade aniônica pode ser observada.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os compósitos de eletrólitos poliméricos POE₈:LiClO₄ + aluminas, através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (¹H e ⁷Li). Também foram feitas caracterizações das partículas (área superficial específica, porosidade e tamanho de partícula) e dos compósitos (condutividade AC e DSC).

Os resultados da análise térmica por DSC não revelaram alterações substanciais na temperatura de transição vítrea dos compósitos em relação ao eletrólito polimérico POE₈:LiClO₄. Isto sugere que o início dos movimentos segmentários das cadeias poliméricas - supostamente relacionado com a temperatura de transição vítrea - dos compósitos estudados ocorrem a mesma temperatura que no eletrólito polimérico.

Os dados de impedância complexa mostraram aumento significativo da condutividade (cerca de duas a três vezes maior) nos compósitos preparados com α-Al₂O₃ em relação ao eletrólito polimérico. Já os compósitos preparados com γ-Al₂O₃ não apresentaram mudanças significativas em relação ao POE₈:LiClO₄.

A análise da forma dos espectros de RMN do ¹H (T = 193 K) revelaram a presença de um duplete de Pake para temperaturas suficientemente baixas. Da

distância entre os picos deste duplete, foi possível calcular a distância internuclear $r_{\text{H-H}} \approx 1,7 \text{ \AA}$, que por sua vez aproxima-se da distância H-H observada para o CH_2 .

Através do estudo da largura da linha central do ^1H em função da temperatura, foi observado que a temperatura de início de estreitamento, em geral, ocorre a cerca da temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 237 \text{ K}$ no $\text{POE}_8:\text{LiClO}_4 + 20\%$ de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), confirmando a relação do início dos movimentos segmentários da fase amorfa das cadeias poliméricas com T_g .

Dos resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^1H em função da temperatura, foi observado um deslocamento do máximo da taxa de relaxação para baixas temperaturas, o que indica um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas do compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em relação ao complexo polimérico. Esta suspeita foi comprovada através do cálculo do tempo de correlação τ_c a 300 K, uma vez que este representa o tempo da entre as mudanças de estados de conformação das cadeias poliméricas. Este tipo de comportamento apresentado pelo compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, não foi observado para os demais sistemas estudados.

Os espectros de RMN do ^7Li dos compósitos e do eletrólito sem partículas, a baixas temperaturas ($T = 173 \text{ K}$) são constituídos da superposição de duas linhas, uma estreita bastante intensa proveniente de interações dipolares e uma linha larga proveniente de interações quadrupolares.

Os dados das medidas da largura da linha central em função da temperatura, dos compósitos em geral, mostraram um estreitamento do espectro de ressonância. O início deste estreitamento, para os compósito preparados com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com 5%

de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, coincidem com T_g , o que reforça o fato de que o estreitamento da largura de linha é controlado pela temperatura de transição vítrea do polímero, como é esperado para os eletrólitos baseados em poliéters, onde a dinâmica dos cátions é fortemente acoplada com os movimentos segmentários das cadeias poliméricas na fase amorfa. Para o compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi observado que o estreitamento da linha de ressonância tem início em temperatura inferior ($T \approx 192\text{ K}$) aos demais sistemas estudados, o que indica que os íons Li^+ neste compósito adquirem mobilidade em uma menor temperatura em relação aos cátions dos outros sistemas.

Os resultados da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) do ^7Li em função da temperatura mostraram que a recuperação da magnetização possui um comportamento não exponencial para faixa de temperatura entre 230K e 280K e exponencial para temperaturas superiores. Foi observado também que a relaxação spin-rede é devido principalmente as flutuações dos gradientes de campos elétricos. Do máximo da taxa de relaxação foi observado que o compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui um ligeiro aumento do $(1/T_1)_{\text{max}}$, apresentando o valor de $4,3\text{ s}^{-1}$ contra $3,0\text{ s}^{-1}$ para os demais sistemas. Este fato pode estar relacionado com a presença de uma maior interação Li-H neste compósito.

Da temperatura do máximo da taxa de relaxação spin-rede do ^7Li , foi observado para o mesmo compósito, um deslocamento para menor temperatura ($(T_{(1/T_1)_{\text{max}}} = 323\text{ K})$ em relação aos outros compósitos e ao eletrólito polimérico, indicando uma maior mobilidade dos íons Li^+ . Este fato que foi comprovado através do cálculo do tempo de correlação (tempos dos “saltos” entre os sítios do poliéter) a

temperatura ambiente, obtendo-se $\tau_c(300\text{K}) \approx 7,2 \times 10^{-10}$ segundos, para o compósito com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é menor que os valores obtidos para os demais sistemas ($\tau_c(300\text{K}) \approx 2,0 \times 10^{-9}$ s).

Com isto tudo, podemos dizer que o compósito preparado com 20% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou melhores resultados de condução iônica se comparado com o eletrólito polimérico $\text{POE}_8\text{:LiClO}_4$, confirmando assim que a hipótese de se dispersar partículas cerâmicas afim de superar os problemas com a mobilidade iônica nestes materiais. Este trabalho ainda está longe de explicar claramente todos os mecanismos envolvidos na condutividade, sendo assim seu objetivo dar sua pequena contribuição para esta novíssima área de pesquisa tecnológica.

Referências Bibliográficas:

- [1] Wieczorek W., Raducha D., Zalewska A., Stevens J.R., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8725, (1998).
- [2] Wieczorek W., Florjanczyk Z. and Stevens J.R., *Electrochimica Acta*, Vol **40**, No 13-14, pp 2251-2258, (1995).
- [3] Christel Faure-Roux “*Synthese de poly(oxypropylene) et etude electrochimique des Electrolytes Polymeres PPO-LiTFSI. Anayse de leurs proprietes physiques par RMN*” These. Institut National Polytechnique de Grenoble, INPG, France (1996).
- [4] Julien C., Nazri G.A., *Solid State Batteries.*, Kluwer Academic Publ., (1994)
- [5] Proceedings *12th Interantional Conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Grecia, (1999), Lithium Batteries, Extended Abstracts A-KE-01 to A-KE-06; A-IN-01 to A-In-10; A-01 to A-42; and A-01-P to A-22-P.
- [6] Armand M, *Solid State Ionics* **69**, 309, (1994).
- [7] Bruce, P.G., *Phil. Trans. Royal Society of London*, **A**, 415, (1996).
- [8] J.P. Donoso, T.J. Bonagamba, H. Panepucci, A.L. Oliveira, W. Gorecki, C. Berthier, M. Armand. *J. Chemical Physics*, **98**, No12, 10026, (1993).
- [9] Minier M., Berthier C., Gorecki W., *J. Physique*, **45**, 739-744, (1984).
- [10] Berthier C., Gorecki W., Minier M. Armand M.B., Chabagno J.M., Rigaud P, *Solid State Ionics*, **11**, 91-95, (1983).
- [11] Ries M.E., Brereton M.G., Cruickshank J.M., Klein P.G., Ward I.M., *Macromolecules*, **28**, 3282, (1995).

- [12] Tadokoro H., Chatani Y., Yoshihara T., Tahara S. and Murahashi S., *Makromol. Chem.*, **73**, 109, (1964).
- [13] Cavalcante M.G., Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP - São Carlos, (1992).
- [14] Shriver D.F., Bruce P.G., *Polymer Electrolytes I: General Principles in Solid State Electrochemistry*. Ed. P.G. Bruce. Cambridge University Press, p. 95 - 118, (1995).
- [15] Berthier C., Gorecki W., Minier M., Armand M.B., Chabagno J.M., Rigaud P., *Solid State Ionics*, **11**, 83 (1991).
- [16] Croce F., Appetecchi G.B., Persi L., Scrosati B., *Nature*, **394**, 456, (July 1998).
- [17] Mani R., Mani T., Stevens J.R., *J. Polymer Science A*, **30**, 2025, (1992).
- [18] Morales E., Acosta J.L., *Solid State Ionics*, **96**, 99, (1997).
- [19] Forsyth M. Garcia M, MacFarlane D.R., Meakin P, Smith M.E., *Solid State Ionics*, **85**, 209, (1996).
- [20] Forsyth M., MacFarlane D.R., Meakin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 193, (1997).
- [21] Quartarone E., Mustarelli P., Magistris A., *Solid State Ionics*, **110**, 1, (1998).
- [22] Plocharski J., Wieczorek W., *Solid State Ionics*, **28/30**, 979 (1988).
- [23] Plocharski J. Wieczorek W., Przulski J., Such K., *J. Applied Physics A*, **49**, 55, (1989).
- [24] Przulski J., Wieczorek W., *Solid State Ionics*, **36**, 165-169, (1989).
- [25] Wieczorek W., Such K., Wycislik H. and Plocharski J., *Solid State Ionics*, **36**, 255-257, (1989).
- [26] Capuano F., Croce F., Scrosati B., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918, (1991).

-
- [27] Gang W, Roos J., Brinckmann D., Capuano F., Croce F., Scrosati B., *Solid State Ionics*, **53-56**, 1102, (1992).
- [28] Wieczorek W., Such K., Florjanczyk Z., Stevens J.R., *J. Phys. Chem.*, **98**, 6940, (1994).
- [29] Wieczorek W., Such K., Chung S.H., Stevens J.R., *J. Phys. Chem.*, **98**, 9047, (1994).
- [30] Wieczorek W., Siekierski M., *J. Applied Physics*, **76**, 2220, (1994).
- [31] Matsuo Y, Kuwano J., *Solid State Ionics*, **79**, 295, (1995).
- [32] Chandra A., Srivastava P.C., Chandra S., *Journal of Materials Science*, **30**, 3633 (1995).
- [33] Choi B-K, Shin, K-H, *Solid State Ionics*, **86-88**, 303, (1996).
- [34] Stevens J.R., Wieczorek W., *Can., J. Chem.*, **74**, 2106, (1996).
- [35] Wieczorek, W., Stevens, J.R., Florjanczyk Z., *Solid State Ionics*, **85**, 67, (1996).
- [36] Michael M.S., Jacob M.M.E., Prabaharam S.R.S., Radhakrishma S., *Solid State Ionics*, **98**, 167, (1997).
- [37] Siekierski M., Wieczorek W., Przyluski J., *Electrochimica Acta*, **42**, 1339, (1998).
- [38] Wieczorek W., Zalewska A., Raducha D., Florjanczyk Z., Stevens J.R., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 352, (1998).
- [39] Dai Y., Greenbaum S., Golodnitsky D., Ardel G., Strauss E., Peled E., Rosenberg Yu., *Solid State Ionics*, **106**, 25, (1998).
- [40] Dai Y., Wang Y., Greenbaum S., Bajue S.A., Golodnitsky D., Ardel G., Strauss E., Peled E., *Electrochimica Acta*, **43**, 1557, (1998).

-
- [41] Franco, R., Donoso, J.P., Magon C.J., Florentino A., Saeki M., Pernaut J.M., Oliveira, A.L., *Solid State Ionics*, **113-115**, 149, (1998).
- [42] Quartarone E., Mustarelli P., Tomasi C., Magistris A., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9610, (1998).
- [43] Best A.S., Ferry A., MacFarlane D.R., Forsyth M., *Solid State Ionics*, **126**, 269, (1999).
- [44] Capiglia C., Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Magistris A., *Solid State Ionics*, **118**, 73, (1999).
- [45] Mustarelli P., Capiglia C., Quartarone E., Tomasi C., Ferloni P., Linati L., *Physical Review B*, **60**, 7228, (1999).
- [46] Kumar B. and Scanlon L.G., *Solid State Ionics*, **124**, 239-254, (1999).
- [47] Gil V.M.S., Geraldés C.F.C., “*Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, métodos e aplicações*” Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa - Portugal.
- [48] Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloë F., “*Quantum Mechanics vol 1 e 2*”, John Wiley & Sons, 1977.
- [49] Zucchi M.R., *Implementação da Técnica de Espectroscopia in Vivo por RMN e sua Aplicação na Fisiologia do Exercício*, Dissertação de Mestrado, DFI-IFSC/USP, 1997.
- [50] Chung S.H., Jeffrey K.R. and Stevens J.R., *J. Chem. Phys.*, **94** nº 3, 1803, (1991).
- [51] León C., Santamaría J., París M. A., Sanz J., Ibarra J., Várez A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **235-237**, 753-760, (1998).

-
- [52] Göbel E., Müller-Warmuth W., Olyschläger H. and Dutz H., *Journal of Magnetic Resonance*, **36**, 371-387, (1979).
- [53] Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1986).
- [54] Donoso J.P., *Ressonância Magnética em Condutores Iônicos Poliméricos*, Tese de Livre-Docência, DFCM-IFSC/USP, (1989).
- [55] Carrington A., McLachlan A.D., “*Introduction to Magnetic Resonance with applications to chemistry and chemical physics*”, Harper & Row Publishers, (1967).
- [56] Slichter C.P., “*Principles of Magnetic Resonance*”- second revised and expanded edition, Springer-Verlag, 1978.
- [57] Bloes Jr. A.C., *Estudo por RMN de Condutores Iônicos Poliméricos Formados por Blendas de POE:PEG*, Dissertação de Mestrado, DFI-IFSC/USP, (1998).
- [58] Fukushima E., Roeder S.B.W., “*Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach*”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1981).
- [59] Boyce J.B., Huberman B.A., *Physics Reports*, **51** nº 4, 189, (1979).
- [60] Cohen M.H. and Reif F., *Solid State Physics*, Vol 5 - Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids, Academic Press, NY, (1957).
- [61] Knight W.D., *Phys. Rev.*, **92**, 539, (1954).
- [62] Pound R.V., *Phys. Rev.*, **79**, 685, (1950).
- [63] Becker G., *Z. Physik*, **130**, 415, (1951).
- [64] Muller M., *Phys. Rev.*, **47**, 947, (1935).
- [65] Reif F., *Phys. Rev.*, **100**, 1597, (1955).

-
- [66] Gregg S.J. and Sing K.S.W., “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, 2nd Edition, Academic Press, London, (1982).
- [67] Santilli C.V. e Pulcinelli S.H., *Cerâmica*, **39**, 259 (1993).
- [68] Lowell S., “*Introduction to Powder Surface Area and Porosity*”, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1982.
- [69] Rodella C.B., *Catalizadores de Óxido de Vanádio Suportados Sobre Titânia Obtidos Pelo Processo Sol-Gel: Preparação e Caracterização*, Dissertação de Mestrado, DFCM-IFSC/USP, 1997.
- [70] Manual Horiba Capa-700
- [71] Wieczorek W., Raducha C., Zalewska A. and Stevens J.R., *J. Phys. Chem B* **102**, 8725-8731, (1998).
- [72] Hashimi S.A., Thakur A.K. and Upadhyaya H.M., *Eur. Polym. J.* vol. **34** n° 9, 1277-1282, (1998).
- [73] Gutowsky H.S. and Pake G.E., *The Journal of Chemical Physics*, Vol **18**, No 2, pp 162-170, (1950).
- [74] Gutowsky, Kastia Kowsky, Pake, Parcell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 972, (1949).
- [75] Fyfe C.A., *Solid State NMR For Chemists*, C.F.C Press, Guelph, Ontário, Canadá, 1983.
- [76] The American Ceramic Society, Inc., *Alumina as a ceramic material*, Compiled and Edited by Walter H. Gitzen, retired Alcoa Research Laboratories East St. Louis, III, (1970).
- [77] Wieczorek W., Zalewska A., Siekierski M., Przyłuski J., *Solid State Ionics*, Vol **86-88**, pp 357-362, (1996).

-
- [78] Johansson A. and Tegenfeldt J., *J. Chem. Phys.*, **104** (13), 5317, (1996).
- [79] Beckmann P.A., *Physics Reports* (Review Section of Phys. Lett.), **171**, nº3, 85-128, (1988).
- [80] Armand M., Chabagno J.M. and Duclot N.J., in *Fast Ion transport in Solids*, edited by Vashishta P., Mundy J.N. and Shenoy G.K. (North Holland, Amsterdam, 1979), p 131; Chabagno J. M., thesis, University of Grenoble, (1980).
- [81] Armand M., *Angew. Chim. Adv Mater.*(1990); W. Gorecki, P. Donoso, and M. Armand, *Braz. J. Phys.*, **22**, 194, (1992).
- [82] Wong S. and Tunstall D.P., *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1, (1961).
- [83] Wong S., Vaia R.A., Ginnelis E.P., Zax D.B., *Solid State Ionics*, Vol **86-88**, pp547-557, (1996).
- [84] Williams M.A.K. (Private Communication).
- [85] Glowinkowski S., Jurga K., Pajak Z., *Polym. Bull.*, **5**, 271, (1981).
- [86] Olf H.E., Peterlin A., *Die Makromolekulare Chemie*, **104**, 135, (1967).
- [87] Dai Y., Wang Y., Greenbaum S.G., Bajue S.A., Golodnitsky D., Ardel G., Strauss E., Peled E., *Electrochimica Acta*, 43, Nos 10-11, 1557-1561, (1998).
- [88] Gorecki W., Donoso P., Berthier C., Mali M., Roos J., Brinkmann D. and Armand M.B., *Solid State Ionics*, **28-30**, pp 1018-1022, (1988).
- [89] Williamson M.J., Hubbard H.V.St.A., Ward I.M., *Polymer*, **40**, pp 7177-7185, (1999).
- [90] Gorecki W., Andreani R., Berthier C., Armand M., Mali M., Roos J., Brinkmann D., *Solid State Ionics*, **18-19**, pp295-299, (1986).

-
- [91] Johansson A., Godol A. and Tengenfeldt, *Polymer*, **37**, No 8, pp 1387-1393, (1996).
- [92] Ferry A., Jacobsson P. and Stevens J.R., *J. Phys. Chem.*, **100**, 12574-12582, (1996).
- [93] Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Willey, NY, USA, (1986).