UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS E VIDROS FLUOROINDATOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

ROBERTO WEIDER DE ASSIS FRANCO

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

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

OK

USP/IFSC/SBI
8-2-001285

São Carlos – São Paulo
1999

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Franco, Roberto Weider de Assis

Estudo de Compósitos Poliméricos e Vidros Fluoroindatos por Ressonância Magnética / Roberto Weider de Assis Franco. São Carlos, 1999.

112 p.

Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

1. RPE. 2. RMN. 3. Compósitos. 4. Vidros.

I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ROBERTO WEIDER DE ASSIS FRANCO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE SETEMBRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento/IFSC-USP

Prof. Dr. Said Rahnamaye Rabbani/IF-USP

Prof. Dr. Flávio Cesar Guimarães Gandra/UNICAMP

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto/UFSCar

e-mail: wladerez@ifsc.sc.usp.br

Poesia

Gastei uma hora pensando em um verso
que a pena não quer escrever.
No entanto ele está cá dentro
inquieto, vivo.
Ele está cá dentro
e não quer sair.
Mas a poesia deste momento
inunda minha vida inteira.

Carlos Drummond de Andrade.

Dizem que se você consegue encontrar alguém de quem realmente goste, pode-se considerar uma pessoa de sorte. E tem mais sorte ainda, se esta pessoa lhe "atura".

Me considero extremamente "sortudo", depois que lhe conheci, Quêite.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Pedro Donoso, pela orientação e motivação desta tese.

Ao prof. Cláudio Magon, pela constante orientação, incentivo e ensinamentos.

Ao prof. Otaciro Nascimento, pelas discussões e orientações sobre RPE, além da utilização do espectrômetro.

Ao prof. Horácio Panepucci, pelas discussões sobre ressonância magnética, e sobre este trabalho de tese.

Ao prof. Luiz Nunes, pelas discussões sobre os compósitos.

Ao prof. Younes Messaddeq, por ter proposto o trabalho sobre os vidros, permitir a utilização de seu laboratório para a preparação das amostras, e pelas discussões e orientações.

Aos profs. Marcel Poulain e Sidney Ribeiro, pelas discussões sobre a cristalização dos vidros.

Ao prof. Ronan Lebullenger, pelas discussões sobre preparação e cristalização dos vidros, e pela preparação do vidro na câmara seca.

Aos profs. Jean Michel Pernaut, e Armando Oliveira, por terem proposto o trabalho sobre os compósitos, e pelas discussões.

Aos amigos Ruberley Souza, Sérgio Saab, Paulo Souza, Maria Zucchi, Ednalva Vidotto, Antônio Costa (Jabá) e Cláudia Bonardi, pelas discussões sobre ressonância, que sempre terminaram com a certeza de que precisávamos aprender mais.

À Cristiane Rodella, pela fundamental ajuda na preparação dos compósitos, e pelo trabalho sobre o catalisador. Agradeço também aos profs. Ariovaldo Florentino e Margarida Saeki, pelas sugestões sobre os compósitos e pelo trabalho sobre o catalisador.

Ao Jesiel Carvalho, pelo trabalho sobre o BTO.

Aos amigos Alexandre, Carla e Neto, pelas dicas na preparação das amostras de vidros, e em especial ao Bill Costa, pelas dicas e discussões sobre cristalização dos vidros.

Ao pessoal do Grupo de Ressonância: Telmo Auler, Antônio Bloes, Caio Tambelli, Cássio Tambelli, Fernando Lima, Marcelo Hasegawa, Patrícia Maeda, Bernd Forsted, Eduardo Azevedo, Fábio Becker, Rogério, Carlos, Gérson Kniphoff, Henrique Freire, Bráulio e Rodrigo Portugual, pela boa convivência.

Aos profs. do Grupo de Ressonância: José Schneider, Alberto Tannús, Cristina Terrile e Tito Bonagamba, pelas várias vezes que me ajudaram.

Aos técnicos do Grupo de Biofísica, Roberto (Beto) e Isabel (Bel); da oficina de criogenia, Celso e Aldimar; do Grupo de Ressonância, João, Odir, Carlos, Mateus, e em especial ao Edson Vidotto, pelas discussões.

Às secretárias Wladerez Caiado, Leila Lamon e Isabel Pozatto, pela indispensável ajuda.

Ao pessoal da biblioteca do IFSC, e em especial à Mara e à Neusa, que foram as pessoas às quais mais dei trabalho.

Aos amigos de república João Vitor Ferreira, Márcio Souza e Reginaldo Zara, pela boa convivência.

Aos amigos Luiz Antônio Nunes, Dione Fagundes, Ladir Silva, Eudes Araújo, Norton Almeida, Lívia Mesquita, Lígia Braggion e "Fabinha", que não tiveram uma participação direta na tese, mas sempre tivemos produtivas conversas.

À Quêite, que sempre me apoiou e incentivou.

À todas as pessoas mencionadas acima e ainda outras que, por descuido, não estão citadas, agradeço não só pelo aspecto profissional relacionado com esta tese, mas também pela enormidade de outras coisas que aprendi.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS v

RESUMO vi

ABSTRACT vii

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO II

ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR RMN 10

2.1. Preparação dos Compósitos 10

2.2. Calorimetria Diferencial 12

2.3. Difração de Raio-X 13

2.4. Ressonância Magnética Nuclear 14

2.4.1. Largura de Linha 15

2.4.2. Relaxação Spin-Rede 18

2.4.3. Relaxação Spin-Spin 28

2.5. Conclusões 33

2.6. Referências Bibliográficas 34

CAPÍTULO III

ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR RPE 35

3.1. Preparação dos Compósitos 35

3.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica 35

3.3. Conclusões 60

3.4. Referências Bibliográficas 61

CAPÍTULO IV

CRISTALIZAÇÃO DO VIDRO FLUOROINDATO IZBS 62

4.1. Preparação do Vidro 62

4.2. Calorimetria Diferencial 63

4.3. Difração de Raio-X 67

4.4. Ressonância Magnética Nuclear 69

4.5. Conclusões 76

4.6. Referências Bibliográficas 77

CAPÍTULO V

CRISTALIZAÇÃO DO VIDRO FLUOROINDATO IZBSGN 78

5.1. Preparação do Vidro 78

5.2. Calorimetria Diferencial 79

5.3. Difração de Raio-X 80

5.4. Ressonância Magnética Nuclear 81

5.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica 84

5.5.1. Impurezas de Ferro (Fe^{3+}) 84

5.5.2. Vidros Dopados com Cobre (Cu^{2+}) 86

5.5.3. Vidros Dopados com Manganês (Mn^{2+}) 95

5.5.4. Vidros Dopados com Gadolínio (Gd^{3+}) 101

5.6. Conclusões 106

5.7. Referências Bibliográficas 107

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES 109

ANEXO – PUBLICAÇÕES 111

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Difratogramas de Raio-X do compósito POE_8:$LiClO_4$ com 20% de carbono (a), do complexo POE_8:$LiClO_4$ (b), e o carbono puro (c). Todos obtidos em temperatura ambiente.....14

Figura 2.2. Dependência da largura de linha do ^1H com a temperatura para o complexo PS (POE_8:$LiClO_4$) e os compósitos PC20 (POE/20% de Carbono) e PSC20 (POE_8:$LiClO_4$/20% de Carbono). As linhas pontilhadas indicam as separações entre as regiões de temperatura I, II e III. A seta no eixo 1000/T indica o sentido em que foram realizadas as medidas.....16

Figura 2.3. Espectro de RMN do compósito PC20, obtido a -50°C. Na parte superior é apresentado o espectro experimental e seu respectivo ajuste (linha amarela), sendo mostradas as linhas lorentziana e gaussiana. Na parte inferior corresponde a subtração do ajuste pelo espectro experimental.....17

Figura 2.4. Taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) do ^1H como função da temperatura para os compósitos PC20 (POE/20% de Carbono) e PSC20 (POE_8:$LiClO_4$/20% de Carbono). As linhas pontilhadas indicam as separações entre as regiões de temperatura I, II e III. A seta no eixo 1000/T indica o sentido no qual as medidas foram realizadas.....19

Figura 2.5. Curva de recuperação da magnetização longitudinal para o compósito PSC20, obtida a -10°C. A recuperação é composta pela superposição de duas curvas exponenciais A e B, cujas intensidades relativas e tempos de relaxação T_1 associados estão mostrados na figura.....20

Figura 2.6. Diagrama de blocos do experimento de identificação dos tempos de relaxação do ^1H nos compósitos.....22

Figura 2.7. Variação da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para o complexo PS e os compósitos PSC20 com POE de diferentes pesos moleculares. A seta no eixo 1000/T indica o sentido em que foram realizadas as medidas.....24

Figura 2.8. Comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para os compósitos PSC com diferentes concentrações de carbono. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.....26

Figura 2.9. Comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para os compósitos PC com diferentes concentrações de carbono. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.....27

Figura 2.10. Comportamento da taxa de relaxação spin-spin (T_2^{-1}) com a temperatura para os compósitos PC20 e PSC20. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.....29

Figura 2.11. Decaimento da magnetização transversal obtido para o compósito PSC20 a 20°C. A curva é constituída por duas exponenciais A e B, cujas intensidades relativas e tempos de relaxação T_2 associados estão mostrados na figura.....30

Figura 2.12. Comportamento das taxas de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) e spin-spin (T_2^{-1}) com a temperatura para o compósito PSC20. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.....31

Figura 3.1. Espectros de RPE do compósito PSC10 obtidos em 3,3 K (-269 °C), 14 K (-259 °C), 45 K (-228 °C), 145 K (-128 °C) e 280 K (7 °C).....36

Figura 3.2. Espectros de RPE do compósito PSC20 obtidos em 3,45 K (-269,6 °C), 7 K (-266 °C), 18 K (-255 °C), 39 K (-234 °C), 70 K (-203 °C), 180 K (-93 °C) e 290 K (17 °C).....37

Figura 3.3. Espectros de RPE do compósito PSC30 obtidos em 3 K (-270 °C), 30 K (-243 °C), 40 K (-233 °C), 73 K (-200 °C), 120 K (-153 °C), 200 K (-73 °C) e 280 K (7 °C).....38

Figura 3.4. Espectros de RPE do compósito PSC50 obtidos em 3 K (-270 °C), 12 K (-261 °C), 21 K (-252 °C), 35 K (-238 °C), 100 K (-173 °C), 200 K (-73 °C) e 260 K (-13 °C).....40

Figura 3.5. Espectros de RPE dos compósitos PSC20 com partículas de carbono dispersas de forma heterogênea (a) e homogênea (b), obtidos em temperatura ambiente. O gráfico (a') corresponde ao ajuste do espectro (a) por uma linha dysoniana com A/B = 1,36.....42

Figura 3.6. Comportamento do produto (área x temperatura) com a temperatura para os compósitos PSC20 com distribuições homogêna e heterogênea das partículas de carbono. O gráfico pequeno superior mostra a variação da largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}) dos espectros dos dois compósitos PSC20. O

gráfico pequeno inferior mostra o comportamento da razão A/B com a temperatura para o compósito com distribuição heterogênea de carbono....43

Figura 3.7. Variação do produto (área x temperatura) com a temperatura para os compósitos PSC005 (gráfico pequeno), PSC10, PSC20, PSC30 e PSC50....45

Figura 3.8. Comportamento das áreas dos espectros de RPE com a temperatura para os compósitos PSC005, PSC10 e PSC20....48

Figura 3.9. Variação das áreas das linhas lorentzianas com a temperatura para os compósitos PSC005 (gráfico pequeno), PSC10, PSC20 e PSC30....50

Figura 3.10. Espectro do compósito PSC20, obtido a 25K, e seu respectivo ajuste. Na parte superior são apresentadas as três linhas lorentzianas consideradas no ajuste. Na parte inferior é mostrada a curva obtida da subtração do ajuste pelo espectro experimental....51

Figura 3.11. Comportamento dos fatores g com a temperatura para os compósitos PSC005 (gráfico pequeno inferior) PSC10, PSC20 e PSC30....52

Figura 3.12. Variação das larguras de linha com a temperatura para os compósitos PSC005, PSC10, PSC20 e PSC30....54

Figura 4.1. Termogramas de CD do vidro IZBS não aquecido (a), e dos vidros tratados termicamente a 300°C (b), 340°C (c), 360°C (d) e 380°C (e)....64

Figura 4.2. Comportamento da área do pico de cristalização com a temperatura de tratamento térmico....67

Figura 4.3. Difratogramas de Raio-X dos vidros IZBS tratados a 360°C (a), 380°C (b) e 400°C (c)....68

Figura 4.4. Comportamento dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-sipn (T_2) do ^{19}F com a temperatura de tratamento térmico....70

Figura 4.5. Comportamento dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) com a temperatura, para o vidro IZBS não aquecido e os vidros aquecidos a 300°C e 400°C. A seta no eixo de 1000/T indica o sentido no qual foi realizada a medida....72

Figura 5.1. Comportamento do tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^{19}F com o tratamento térmico para o vidro IZBSGN puro e os vidros IZBSGN dopados com Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+}.....82

Figura 5.2. Espectros de RPE dos vidros IZBSGN sem dopagem. As letras "A" e "B" correspondem aos espectros obtidos em temperatura ambiente e a -269°C, respectivamente. Os números 1 e 2 estão associados ao vidro não foi aquecido (1) e ao vidro cristalizado (2).....85

Figura 5.3. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Cu^{2+} não aquecido (a), e tratados a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e).....87

Figura 5.4. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Cu^{2+} cristalizado, obtidos a -269°C (a), -196°C (b) e 25°C (c).....88

Figura 5.5. Espectros dos vidros IZBSGN:Cu^{2+} preparados em ambiente aberto (A) e na câmara seca (B). Os números "1" e "2" estão associados aos vidros não aquecidos (1) e cristalizados (2).....89

Figura 5.6. Comparação entre o espectro experimental e o simulado, do vidro IZBSGN:Cu^{2+} não aquecido, preparado na câmara seca, e sua simulação. O diagrama de linhas indica o padrão de intensidade 1 : 4 : 6 : 4 : 1 característico da interação superhiperfina com 4 núcleos de ^{19}F.....91

Figura 5.7. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Mn^{2+} não aquecido (a), e tratados a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e).....97

Figura 5.8. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Mn^{2+} obtidos a -269°C (a), -196°C (b) e 25°C (c). É mostrado com detalhe a região em g≈4,3 as linhas correspondentes ao Mn^{2+} e Fe^{3+}.....99

Figura 5.9. Comparação entre o espectro de Mn^{2+} do vidro IZBSGN:Mn^{2+} não tratado termicamente e seu respectivo ajuste. Do ajuste foram encontrados os parâmetros g = 2,00 ± 0,01 e A_0 = 98 ± 5 G.....101

Figura 5.10. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Gd^{3+} não aquecido (a), e tratado termicamente a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e). É mostrado em destaque a região em g≈2 do vidro cristalizado (a'). O espectro é composto pela soma dos sinais do Gd^{3+} (b') e a linha isotrópica em g=1,99 (c'), característica do vidro IZBSGN cristalizado.....103

Figura 5.11. Curvas de absorção do espectro de RPE do vidro IZBSGN:Gd^{3+} cristalizado (a) e não tratado (b).....104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Influência da concentração de carbono na temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos formados por POE/Carbono (PC) e POE_8:$LiClO_4$/Carbono (PSC).....12

Tabela 5.1. Relação dos íons dopantes e íons substituídos nos vidros IZBSGN.....79

Tabela 5.2. Temperaturas características dos vidros IZBSGN.....80

Tabela 5.3. Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de Cu^{2+}.....93

RESUMO

Foram estudados compósitos poliméricos e vidros fluoroindatos utilizando as espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). O estudo de RMN do ^{1}H nos compósitos baseado no polímero polióxido de etileno e partículas de carbono permitiu diferenciar as mobilidades das cadeias poliméricas e identificar as contribuições destas fases. A partir das medidas de RPE foi possível sugerir uma interpretação das interações entre as partículas de carbono nos compósitos. Nos vidros fluoroindatos foi estudado o processo de cristalização, sendo acompanhada sua influência na relaxação nuclear do ^{19}F. A cristalização foi observada por RPE nos vidros dopados com Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+}, sendo verificadas as alterações locais causadas por este processo.

ABSTRACT

Polymeric composites and fluoroindate glasses were studied using pulsed Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopies. Study of the composite formed by the polymer poly-ethylene oxide and carbon particles allowed us to distinguish the mobilities of polimeric chains and to identify the contributions from different phases. From EPR measurements it was possible to suggest an interpretation of the interactions between carbon particles in the composites. The main objective in the fluoroindate glasses study was to follow the crystallization process. The ^{19}F NMR measurements allowed to the observation of the influence of this process in the nuclear relaxation. The crystallization was also tracked by EPR spectroscopy in the doped glasses with the paramagnetic ions Cu^{2+}, Mn^{2+} and Gd^{3+}. This was accomplished by observing the local alterations caused by that process.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O objetivo desta tese é realizar estudos em compósitos poliméricos e vidros fluoroindatos, utilizando as espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Nos compósitos foram estudados por RMN a conformação do complexo polimérico, sendo identificada a organização da cadeia polimérica e os efeitos que a adição de partículas de carbono tiveram na mobilidade das mesmas. O estudo de RPE permitiu propor uma interpretação para as interações entre as partículas de carbono nos compósitos.

Nos vidros fluoroindatos foi estudado o processo de cristalização através de RMN do ^{19}F e RPE em vidros dopados com íons paramagnéticos, sendo observadas as alterações locais causadas por tratamentos térmicos.

O compósito estudado é formado por um eletrólito polimérico e partículas de carbono amorfo (*carbon black*). O eletrólito é um complexo composto pelo polímero polióxido de etileno (PEO) e o sal perclorato de lítio ($LiClO_4$), sendo que a macromolécula atua como solvente para o sal, dando origem a condutividade iônica [1,2]. A adição de partículas de carbono no complexo polimérico forma o material compósito. Este tipo de material tem sido estudado devido suas potenciais aplicações tecnológicas, tais como limitadores de corrente, sensores de temperatura e protetores de corrosão [3], bem como *toner* em máquinas fotocopiadoras [4]. Os compósitos estudados nesta tese foram propostos para a fabricação de supercapacitores [5], que são dispositivos que apresentam capacitância da ordem de Farad.

Os vidros fluoretos estudados nesta tese são constituídos basicamente por fluoreto de índio, sendo denominados de fluoroindatos. Estes materiais foram propostos para a fabricação de

fibras ópticas e *lasers* [6,7]. Assim, o conhecimento do comportamento da cristalização destes vidros tem um interesse tecnológico direto.

Estes materiais tem recebido considerável atenção devido suas propriedades físicas e seu potencial para o desenvolvimento de dispositivos [3-7]. A importância destes materiais se reflete sobretudo nas publicações em periódicos especializados, como *Solid State Ionics* e *Jounal of Non-Crystalline Solids*, assim como no lançamento de novas revistas como *International Journal of Inorganic Materials*, *Materials Research* e *Jounal of Nanoparticle Research*.

As espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) fornece informações importantes na compreensão das propriedades destes materiais. A RMN pulsada pode diferenciar os mecanismos de relaxação e as interações entre os núcleos que estão sendo estudados, refletindo as mobilidades dos íons ou moléculas nas diferentes fases presentes numa mesma amostra, podendo ser estimada a proporção relativa destas fases.

A RPE é uma espectroscopia onde se obtém informações a respeito das espécies paramagnéticas incorporadas ou criadas nos materiais, tais como a simetria local, o número de coordenação, a natureza química dos átomos coordenantes, e a natureza da ligação química entre o centro paramagnético e os átomos vizinhos.

Dos estudos mais relevantes sobre a aplicação de Ressonância Magnética nestes materiais, pode-se destacar os seguintes:

1. RMN em Compósitos baseados em POE

O primeiro trabalho nestes materiais compósitos foi publicado em 1988 por Wieczorek *et al.* [8] e Plocharski *et al.* [9]. Eles estudaram o compósito formado entre o eletrólito polimérico POE:NaI e partículas supercondutoras de sódio (NASICON), e observaram um aumento na concentração da fase amorfa no compósito e um aumento na condutividade iônica de quase uma

ordem de grandeza. Em 1989, o aumento da condutividade foi observado também no compósito POE:NaSCN + γ-Al_2O_3, por estes mesmos pesquisadores [10]. Em 1992 Gang *et al* estudaram a condutividade iônica e a forma de linha de RMN do ^7Li no compósito formado entre PEO_8LiClO_4 e $LiAlO_2$, sendo que o aumento observado na condutividade foi atribuído ao aumento da fase amorfa do material. Em 1994 Armand [1] estudou NMR do ^{23}Na nos compósitos formados entre PEO:$NaClO_4$ e partículas de α-Al_2O_3, e também nos compósitos preparados com o aditivo orgânico *poly(acrylamide),* (PAAM). Foi observado por este autor que estes aditivos reduziam a cristalinidade do material sem impedir, entretanto os movimentos segmentares das cadeias poliméricas que governam a mobilidade dos portadores iônicos. Em 1995, Matsuo e Kuwano [11] realizaram um estudo no compósito formado PEG:$LiCF_3SO_3$ e partículas ultrafinas de SiO_2, na presença do aditivo LDS, e também observaram um aumento na condutividade. Chandra *et al.* [12] caracterizaram filmes do compósito PEO:NH_4I + Al_2O_3 e encontraram 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. Em 1996, Choi e Shin [13] estudaram os efeitos de partículas de SiC na condutividade iônica do complexo $PEO_{16}LiClO_4$ 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, que dificulta o processo de transporte iônico. No mesmo ano, Wieczorek *et al.* [14] estudaram a condutividade de uma série de compósitos formados entre complexos poliméricos com base de PEO e OMPEO e NNPAA M e partículas isolantes e analisaram os resultados em termos do caráter ácido:base do polímero e das partículas [14]. Em 1997 Michael *et al.* [15] observaram também que a adição de 10% de partículas de 10 nm de γ-Al_2O_3 no eletrólito polimérico $P(EO)_8LiClO_4$ melhorava a condutividade em quase duas ordens de grandeza e favorecia as propriedades mecânicas do filme polimérico. Em 1998, Dai *et al.* [16] estudaram os compósitos de PEO_3:LiI + Al_2O_3 por RMN do ^7Li, e encontraram que a adição de 10% de Al_2O_3 no complexo leva a um material mais desordenado

no qual as fases cristalinas de $P(EO)_3LiI$ e de LiI foram suprimidas [16]. As pesquisas em compósitos formados por eletrólitos poliméricos preparados com base em poly-óxido de etileno e partículas inorgânicas foram objeto de um artigo de revisão de Quartarone *et al.* [17]. Estes autores apresentam os principais resultados obtidos destes compósitos e comenta o "insatisfatório conhecimento" que ainda se tem sobre estes materiais. De acordo com Quartarone *et al.* [17], há parâmetros como o tamanho e a porosidade das partículas, sua dispersão no polímero, e o grau de interação entre a partícula e o polímero, que afetam a condutividade observada e que não tem sido pesquisados de forma sistemática.

2. Estudo de RPE em compósitos com carbono

Harbour *et al.* [4] em 1990, realizaram um estudo de RPE em compósitos formados por polímero e partículas de carbono, utilizando carbono oxidado e não oxidado. Estes autores observaram duas linhas no espectro, e atribuíram a linha estreita à interação entre as partículas de carbono e o polímero, referindo-se à aceitação de um elétron pelo carbono [4]. Em 1995, Liu *et al.* [18], estudando o carbono puro por RPE, encontraram que os portadores de carga neste material são buracos, e que a condutividade elétrica está relacionada com o tratamento térmico a que foi submetido o carbono. Em 1997 Adriaanse *et al.* [19] estudaram compósitos com concentrações de 3,5 a 33 vezes o limite de percolação, sendo observado uma linha lorentziana, atribuída à interação de troca entre os elétrons localizados e os elétrons de condução. O comportamento do espectro com a temperatura foi interpretado por estes autores como resultado da superposição do paramagnetismos de Pauli e de duas contribuições do tipo Curie. Foi observado em todos os compósitos um máximo da largura de linha em torno de 50 K. Tanto a segunda contribuição de Curie, quanto o máximo da largura de linha, foram relacionados com saltos de elétrons entre as partículas de carbono [19]. Boulic *et al.* [3] em 1998, estudando compósitos poliméricos com carbono, encontraram linhas assimétricas no espectro de RPE em

amostras com concentrações abaixo do limite de percolação, e atribuíram este espectro a elétrons deslocalizados na superfície das partículas de carbono, associando a assimetria da linha com a área superficial, a morfologia do carbono, e a distribuição dos agregados de carbono [3].

3. Estudos de RMN em vidros

Os vidros fluoretos têm sido estudados por RMN nos últimos 15 anos, e a maioria dos trabalhos refere-se aos fluorozirconatos, sendo observados a largura de linha, os tempos de relaxação, e suas respectivas dependências com a temperatura. Estes estudos têm como objetivo a determinação da fração dos íons F^- móveis, bem como suas variações com a temperatura, obtendo-se a energia de ativação para a movimentação destes íons. São estudadas as variações da largura de linha com a temperatura [20,21], e a coexistência de diferentes sub redes de fluoretos na matriz vítrea [22,23]. Muitos estudos da dependência da relaxação spin-rede do ^{19}F com a temperatura tem sido relatados [24-28]. A relaxação spin-rede é interpretada em termos de duas contribuições. A primeira, que é dominante no intervalo de temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, é atribuída à excitação de baixa frequência de modos desordenados. A segunda, observada na região de altas temperaturas, é associada com movimentos de difusão dos íons F^-, resultando no principal processo de relaxação nestas temperaturas [24,27,28]. Os avanços da caracterização do transporte iônico e da relaxação em vidros foram revisados por Karnet *et al.* [29]. Em geral, poucos trabalhos estão relacionados com estudos da cristalização dos vidros por RMN. Algumas medidas de tempo de relaxação spin-rede do ^{19}F, abaixo da temperatura de transição vítrea, foram apresentadas por Kulchler *et al.* [28], sendo estimada a energia de ativação dos movimentos do íon F^-. Bureau *et al.* [30] realizaram um estudo sobre cristalização de vidros fluoretos comparando os vidros cristalizados com cristais de fluoretos, para identificar as estruturas formadas pelo processo de cristalização do vidro. Um trabalho semelhante foi realizado por Mustarelli *et al.* [31,32] em vidros óxidos.

4. Estudos de RPE em vidros

A espectroscopia de RPE tem sido bastante empregada nos últimos 20 anos no estudo de vidros dopados, para determinar a coordenação de centros paramagnéticos tais como os íons de transição, íons de terras raras ou em centros de cor criados por radiação. Estes estudos foram revisados por Fuxi [33], Stoβer e Nofz [34], e Bogomolova e Krasil'nikova [35]. Apesar do grande número de trabalhos publicados de RPE em vidros, poucos tratam sobre o processo de cristalização nestes materiais [34, 36, 37]. As pesquisas do fenômeno de devitrificação nos vidros são importantes para compreender a natureza da nucleação, o crescimento dos cristais a níveis microscópicos e os domínios cristalinos nos vidros. Dos estudos de RPE em vidros realizados nos últimos anos destacam-se os trabalhos de Scholz *et al.* (1996) de Cu^{2+} no vidro fluorozirconato ZBLAN [36] e o de Legein *et al.* [38] sobre o Gd^{3+} em vidros de fluoretos. Scholz *et al.* [36] simularam os espectros observados de Cu^{2+} em ZBLAN, levando em consideração as interações hiperfinas (spin eletrônico com núcleos ^{63}Cu e ^{65}Cu) e superhiperfinas (spin eletrônico com o núcleo ^{19}F), considerando o íon Cu^{2+} numa simetria axial, rodeado por quatro núcleos de flúor equivalentes. Estes autores também observaram os efeitos da cristalização do vidro numa amostra tratada termicamente numa temperatura entre a transição vítrea e a fusão [36]. Legein *et al.* [38] estudaram os espectros de RPE do Gd^{3+} em vidros de fluoretos em função da temperatura, da concentração de Gd^{3+} e da frequência de microonda (medindo em varias bandas). Estes autores foram os primeiros em conseguir realizar uma simulação satisfatória dos espectros de Gd^{3+} em vidros, utilizando um hamiltoniano de spin com os termos Zeeman e de campo cristalino, e introduzindo uma distribuição para os parâmetros de estrutura fina [38]. Neste sentido estes autores seguiram o trabalho de Brodbeck e Iton [39], que propuseram também uma simulação destes espectros de Gd^{3+}, onde a desordem da estrutura do vidro era representada através de uma distribuição de parâmetros de campo cristalino.

Nesta tese são apresentadas algumas aplicações das espectroscopias de RMN e RPE no estudo de materiais compósitos e vítreos.

No capítulo II é apresentado o estudo sobre os compósitos poliméricos por RMN. É descrita a preparação das amostras, e são apresentados resultados obtidos por análise térmica, Difração de Raio-X (DRX), além de RMN. No capítulo III é mostrado o estudo dos compósitos poliméricos por RPE.

No capítulo IV é apresentado o estudo da cristalização do vidro fluoroindato IZBS, sendo descrita a preparação das amostras, e mostrados os resultados de análise térmica, DRX e RMN. O capítulo V refere-se ao estudo da cristalização dos vidros fluoroindatos IZBSGN. São mostrados resultados obtidos de DRX, RMN e RPE.

Com exceção do vidro preparado na câmara seca, todas as amostras, tanto de compósitos quanto de vidros, foram preparados pelo autor desta tese.

No capítulo VI são resumidas as conclusões desta tese.

No anexo são mostradas as referências dos trabalhos realizados durante o período do curso de doutorado.

1.1. Referências Bibliográficas

[1] Armand, M., **Solid State Ionics, 1994**, 69, 309.

[2] Vincent, C.A., **Prog. Solid State Chem. 1987**, 17, 145.

[3] Boulic, F., Brosseau, C., Mest, Y., Loaëc, J., Carmona, F., **J. Phys. D: Appl. Phys., 1998**, 31, 1904.

[4] Harbour, J.R., Walzak, M.J., Veregin, R.P., **J. Colloid Interface Sci., 1990**, 138: (2), 380.

[5] Pernaut, J.M., Goulart, C., **J. Power Sources, 1995**, 55, 93.

[6] Messaddeq, Y., Delben, A., Aegerter, M., Soufian, A., Poulain, M., **J. Mat. Res., 1993**, 8: (4), 885.

[7] Comyns, A.E., ***Fluoride Glasses***, Edit Wiley, **1989**.

[8] Wieczorek, W., Plocharski, J., Przyluski, J., **Solid State Ionics, 1988**, 28, 1014.

[9] Plocharski, J., Wieczorek, W., **Solid State Ionics, 1988**, 28, 979.

[10] Przyluski, J., Wieczorek, W., **Solid State Ionics, 1989**, 36, 165.

[11] Matsuo, Y., Kuawano, J., **Solid State Ionics, 1995**, 79, 295.

[12] Chandra, A., Srivastava, P.C., Chandra, S., **J. Mat. Sci., 1995**, 30, 3633.

[13] Choi, B.K., Shin, K.H., **Solid State Ionics, 1996**, 86-88, 303.

[14] Wieczorek, W., Stevens, J.R., Florjanczyk, J., **Solid State Ionics, 1996**, 85, 67.

[15] Michel, M.S., Jacob, M.M.E., Prabaharam, S.R.S., Radhakrisma, S., **Solid State Ionics, 1997**, 98, 167.

[16] Dai, Y., Greenbaum, S., Golodnitsky, D., Ardel, G., Strauss, Peled, E., Rosenberg, Y., **Solid State Ionics, 1998**, 106, 25.

[17] Quartarone, E., Mustarelli, P., Magistris, A., **Solid State Ionics, 1998**, 110, 1.

[18] Liu, C.C., Walters, A.B., Vannice, M.A., **Carbon, 1995**, 33, 1699.

[19] Adriaanse, L.J., Brom, H.B., Michels, M.A.J., Brokken-Zijp, **Phys. Rev. B, 1997**, 55, 9383.

[20] Senegas, J., Reau, J.M., Aomi, H., Hagenmuller, Poulain, M., **J. Non-Cryst. Solids, 1986**, 85,315.

[21] Estalji, S., Kulchler, R., Karnet, O., Bolter, Jain, H., Ngai, K.L., **J. Phys. (Paris), Colloq. 1992**, C2, 159.

[22] Bobe, J.M., Senegas, J., Reau, J.M., Poulain, M., **J. Non-Cryst. Solids, 1993**, 162, 169.

[23] Berger, S., Roos, J., Brinkmann, D., Chowdari, V.R., **Solid State Ionics, 1996**, 86-88, 475.

[24] Karnet, O., Hackmann, A., Kuchler, R., Ngai, K.L., **J. Non-Cyrst. Solids, 1994**, 172-174, 1424.

[25] Uhlher, A., MacFarlane, D.R., Bastow, T.J., **J. Non-Cryst. Solids, 1990**, 123, 42.

[26] Estalji, S., Kanert, O., Steinert, J., Jain, H., Ngai, K.L., **Phys. Rev., 1991**, 43, 7481.

[27] Kanert, O., Steinert, J., Jain, H., Ngai, K.L., **J. Non-Cryst. Solids, 1991**, 131, 1001.

[28] Kulchler, R., Karnert, O., Fricke, M., Jain, H., Ngai, K.L., **J. Non-Cyrst. Solid, 1994**, 172-174, 1373.

[29] Karnet, O., Dieckofer, J., Kulchler, R., **J. Non-Cryst. Solids, 1996**, 203, 252.

[30] Bureau, B., Silly, G., Buzaré, J.Y., Emery, J., Legein, C., Jacoboni, C., **J. Phys.: Condens. Matter., 1997**, 9, 6719.

[31] Mustarelli, P., Tomasi, C., Quartarone, E., Magistris, A., **Phys. Rev. B, 1998**, 58: (14), 9054.

[32] Mustarelli, P., Tomasi, C., Magistris, A., Cutroni, M., **J. Non-Cryst. Solids, 1998**, 232-234, 532.

[33] Fuxi, G., ***Optical and Spectroscopic properties of glass***, Springer Verlag, **1992**.

[34] Stoβer, R., Nofz, M., **Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., 1994**, 67, 156.

[35] Bogomolova, L.D., Krasil'nikova, N.A., **Glass Phys. Chem., 1995**, 21, 303.

[36] Scholz, G., Stoβer, R., Sebastian, S., Grande, T., Aasland, S., Nofz, M., **Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1996**, 100, 1617.

[37] Komatsu, T., Soga, N., **J. Chem. Phys., 1980**, 72, 1781.

[38] Legein, C., Buzaré, J.Y. Silly, G., Jacoboni, C., **J. Phys.: Condens. Matter., 1996**, 8, 4339.

[39] Brodbeck, C.M., Iton, L.E., **J. Chem. Phys., 1985**, 83, 4285.

CAPÍTULO II

ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR RMN

Neste capítulo é apresentado o estudo dos compósitos POE_8:$LiClO_4$/Carbono e POE_8/Carbono, sendo apresentadas medidas de Calorimetria Diferencial (CD), Difração de Raio-X (DRX) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do ^1H em compósitos com diferentes concentrações de carbono e diversos pesos moleculares do POE.

2.1. Preparação dos Compósitos

Foram preparados compósitos formados por partículas de carbono amorfo dispersas num complexo formado pelo polímero polióxido de etileno (POE, $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$) e o sal perclorato de lítio ($LiClO_4$). Também foram preparados compósitos constituídos por partículas de carbono e POE. As amostras foram preparadas com diversas concentrações de carbono, sendo utilizados POE com pesos moleculares de $5x10^6$, $9x10^5$ e $3x10^5$. Tanto o polímero quanto o sal foram adquiridos da empresa Aldrich.

O carbono utilizado foi o "black pearls 2000", com partículas de 12 nm de tamanho, doado pela empresa Cabot do Brasil. Foi realizada análise de adsorção de nitrogênio, sendo obtida a área específica de 1430 m^2/g (BET) e diâmetro médio dos poros de 10 nm. Através da forma da histerese de adsorção, foi identificado que os poros possuem forma cilíndrica, conforme indicado na literatura [1]. A pequena diferença entre o tamanho das partículas e o diâmetro dos poros, aliado à forma cilíndrica dos poros, sugere que as partículas de carbono tenham forma de um cilindro regular.

No complexo formado pelo polímero e o sal, a proporção entre os componentes foi escolhida a partir da composição mais amorfa, de acordo com o diagrama de fase do material [2,3]. Assim, a razão entre o oxigênio do polímero e o lítio do sal é igual a 8 ($O_{polímero}/Li_{sal}=8$).

A preparação dos compósitos foi realizada com a utilização de acetonitrila (Mallinckrodt) como solvente para o polímero e o sal. O POE e o sal foram dissolvidos separadamente e misturados, ainda com solvente, para formar uma solução homogênea. Foram adicionadas então, as partículas de carbono. Na solução foi colocada a ponta de um equipamento de ultrassom, para garantir a distribuição uniforme das partículas de carbono durante a evaporação da acetonitrila. A potência do ultrassom foi ajustada de forma que a temperatura da solução se mantivesse em 80°C, aproximadamente. A evaporação do solvente faz com que a solução torna-se mais viscosa. Quando a viscosidade é grande o suficiente para comprometer a eficiência do ultrassom, a amostra é colocada numa estufa a 90°C durante 12 horas.

Para facilitar a identificação das amostras, os compósitos foram nomeados com siglas. O complexo formado pelo polímero e o sal foi denominado PS. O compósito com polímero e as partículas de carbono foi chamado de PC, sendo que a concentração de carbono (porcentagem em peso) é indicada pelo número em sequência. Assim, a amostra com polímero e 20% de carbono é identificada por PC20. Analogamente, o compósito formado por polímero, sal e 20% de carbono é denominada PSC20.

Foram realizadas também medidas no compósito POE_8:$LiClO_4$/Carbono e no complexo POE_8:$LiClO_4$, preparados pelo prof. Dr. Jean Michel Pernaut (UFMG), sem a utilização de solvente [4]. Neste método o eletrólito polimérico e o compósito são obtidos a partir da aplicação de pressão e calor nos componentes, e sua formação foi verificada por calorimetria diferencial. Nestas amostras não foi realizada uma sistemática de medidas de ressonância magnética, devido a maior dificuldade de preparação.

Na tese será mencionado o peso molecular do POE apenas quando se tratar de variação deste parâmetro. Caso contrário, considera-se o peso molecular de $5x10^6$.

2.2. Calorimetria Diferencial

Foram realizadas medidas de calorimetria diferencial (CD ou DSC, em inglês) nos compósitos para se obter suas temperaturas de transição vítrea (T_g). Foi utilizado o equipamento TA2910 da empresa TA, sendo adotadas para todas as medidas a taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Este equipamento pertence ao Departamento de Química da UFMG, em Belo Horizonte.

Na tabela 2.1 são mostrados os valores de T_g obtidos para os compósitos POE/Carbono (PC) e POE_8:$LiClO_4$/Carbono (PSC) com diferentes concentrações de carbono. Comparando as colunas correspondentes aos dois compósitos observa-se que a T_g é maior nas amostras PSC, indicando que a dissolução do sal restringe a mobilidade das cadeias poliméricas. Este comportamento foi também observado em eletrólitos poliméricos [5]. Além disso, o fato dos compósitos PC apresentarem menores T_g sugere uma fraca interação entre o POE e as partículas de carbono.

Tabela 2.1. Influência da concentração de carbono na temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos formados por POE/Carbono (PC) e POE_8:$LiClO_4$/Carbono (PSC).

Carbono	**T_g (°C)**	
(% em peso)	**PC**	**PSC**
10	-53	-33
20	-63	-29
30	-71	-
50	-	-30

O aumento da concentração de carbono aumenta a flexibilidade das cadeias poliméricas nos compósitos PC, diminuindo sua T_g, conforme mostrado na tabela 2.1. No caso dos compósitos PSC a influência é menor, sendo observado um pequeno decréscimo de T_g. Entretanto, esses compósitos possuem T_g menores que o complexo POE_8:$LiClO_4$ (PS), onde $T_g \approx -17°C$, indicando que a presença do carbono diminui a cristalinidade do polímero.

Foi estudada também a influência do peso molecular do polímero na transição vítrea dos compósitos PSC com 20% de carbono (PSC20). Compósitos com peso molecular do POE de $5x10^6$, $9x10^5$ e $3x10^5$ apresentaram T_g de -29°C, -33°C e -36°C, respectivamente. A diminuição de T_g com a redução do peso molecular do polímero pode ser explicada pela maior facilidade das cadeias poliméricas maiores se ordenarem (cristalizarem), reduzindo assim a flexibilidade do compósito.

2.3. Difração de Raio-X

Para verificar o ordenamento (cristalização) do polímero POE foram realizadas medidas de Difração de Raio-X (DRX) em temperatura ambiente, utilizando a radiação Cu K-α. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Cristalografia do IFSC.

Os difratogramas de Raio-X do compósito POE_8:$LiClO_4$ com 20% de carbono (PSC20) (a), do complexo POE_8:$LiClO_4$ (b) e do carbono puro (c) são apresentados na figura 2.1. São observados os largos picos em $2\theta \approx 6$ e 26 graus nos difratogramas do compósito e do complexo. O carbono utilizado na preparação dos compósitos é amorfo, e portanto, não produz nenhum pico. Os picos detectados não coincidem com nenhuma das possíveis estruturas cristalinas do sal de perclorato de lítio, sugerindo que os difratogramas estão associados com a cristalização (ordenamento) das cadeias poliméricas de POE.

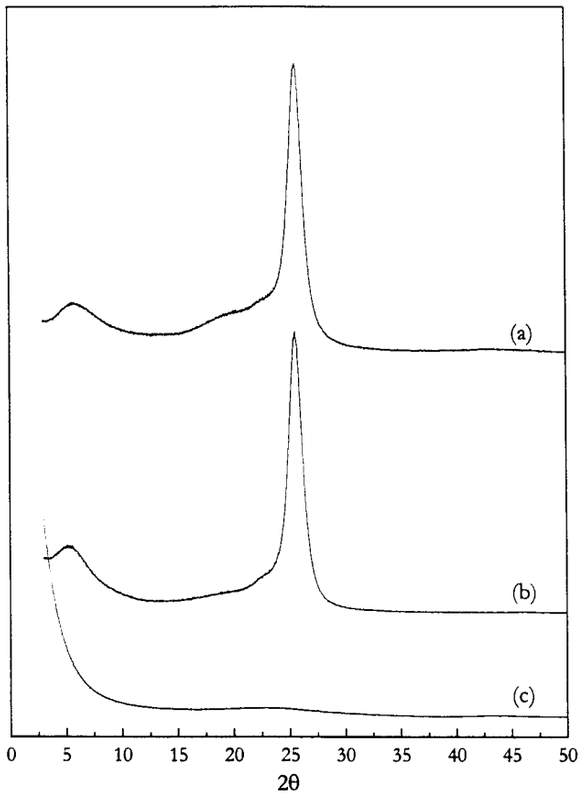

Figura 2.1. Difratogramas de Raio-X do compósito POE_8:$LiClO_4$ com 20% de carbono (a), do complexo POE_8:$LiClO_4$ (b), e o carbono puro (c). Todos foram obtidos em temperatura ambiente.

2.4. Ressonância Magnética Nuclear

Para analisar o comportamento da cadeia polimérica com as variações de peso molecular do polímero, da concentração de carbono, e da presença de sal, foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos ^1H, estudando as larguras de linha e tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) em função da temperatura. Os valores de T_1 foram obtidos com as aplicações das sequências de pulsos de inversão-recuperação e saturação-recuperação [6], enquanto as medidas de T_2 foram realizadas a partir da sequência de spin-eco [6].

Para a realização das medidas de RMN as amostras foram previamente aquecidas a 90°C por 12 horas e colocadas em tubos de vidro num ambiente com 13% de umidade relativa. Os tubos foram posteriormente selados. Todas as medidas foram realizadas com frequência de 36 MHz, sendo utilizado o equipamento pertencente ao Grupo de Ressonância do IFSC. A obtenção de todos os dados de RMN e seus respectivos tratamentos foram realizados com a utilização do programa NMR, elaborado pelo prof. Dr. Cláudio J. Magon.

2.4.1. Largura de Linha

Na figura 2.2 são mostradas as dependências das larguras de linha do ^1H com a temperatura, para o complexo PS e os compósitos PC20 e PSC20, sendo indicados os valores de suas respectivas temperaturas de transição vítrea (T_g). Para todas as amostras os dados podem ser classificados em três regiões de temperatura. Nas regiões I e III é observada apenas uma linha, sendo ajustada uma curva lorentziana para a região I e uma curva gaussiana para a região III. Na região II o ajuste foi realizado considerando a superposição de uma gaussiana larga e uma lorentziana estreita. Isso sugere a coexistência de uma fase com maior mobilidade (linha lorentziana) e uma fase de menor mobilidade (linha gaussiana) no compósito.

Um típico espectro de RMN observado na região II da figura 2.2 é mostrado na figura 2.3. É apresentado o espectro do compósito PC20, obtido a -50°C, sendo mostrada a superposição de uma linha lorentziana estreita e uma linha gaussiana larga.

O espectro na região de altas temperaturas (I) é constituído por uma única linha lotentziana estreita. A pequena largura de linha é consequência dos movimentos da cadeia polimérica [6], que induzem a diminuição das interações dipolares (^1H-^1H e ^1H-^7Li). A variação dos campos locais neste intervalo de temperatura implica a observação de um campo médio "sentido" por cada núcleo. O estreitamento da largura de linha por estes movimentos é

denominado *motional narrowing*, e tem início quando a taxa das flutuações de campo local dipolar é comparável à largura de linha (ΔH) na região de baixas temperaturas (III), ou seja,

$$\tau_c^{-1} \approx \Delta H$$

onde τ_c é o tempo de correlação dos movimentos.

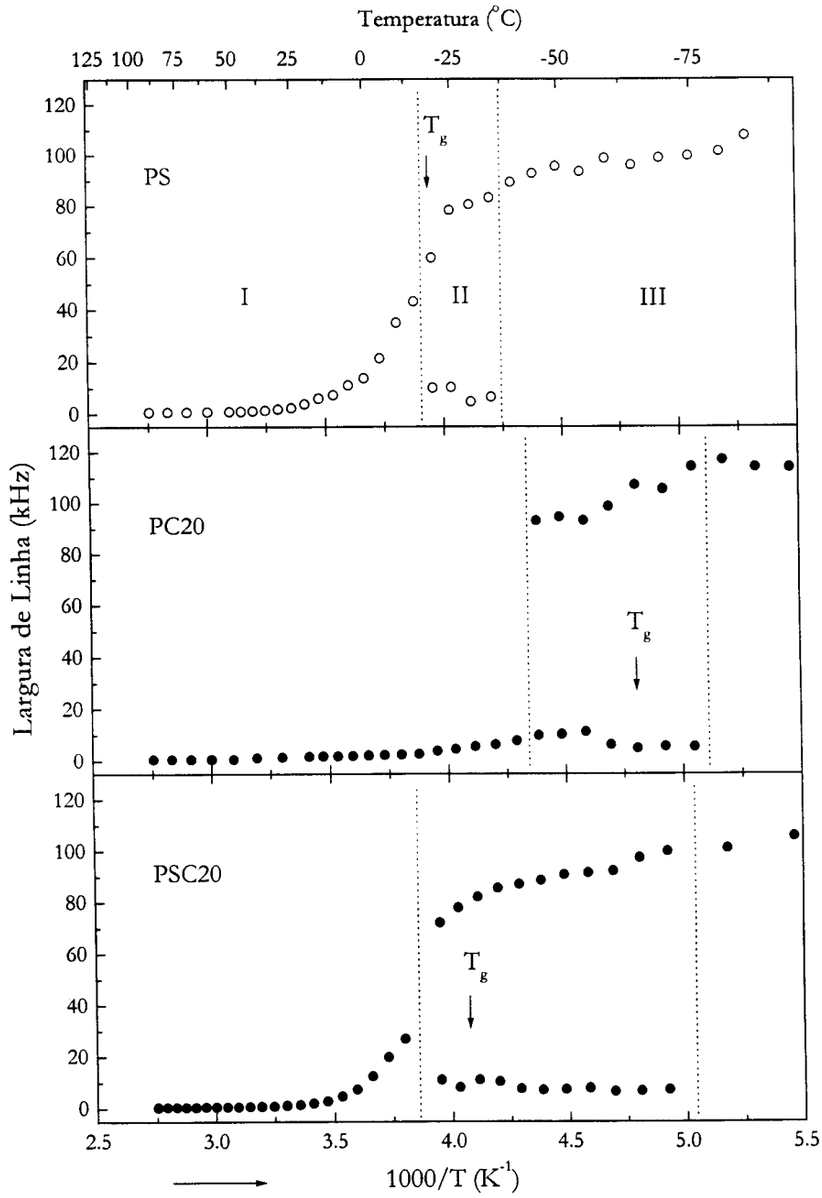

Figura 2.2. Dependência da largura de linha do ^1H com a temperatura para o complexo PS (POE_8:$LiClO_4$) e os compósitos PC20 (POE/20% de Carbono) e PSC20 (POE_8:$LiClO_4$/20% de Carbono). As linhas pontilhadas indicam as separações entre as regiões de temperatura I, II e III. A seta no eixo 1000/T indica o sentido em que foram realizadas as medidas.

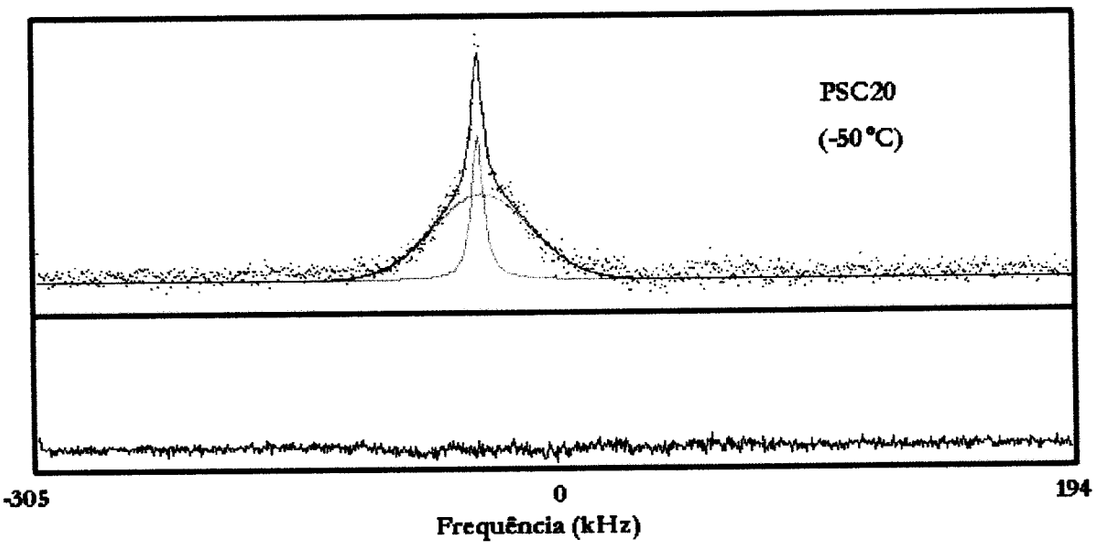

Figura 2.3. Espectro de RMN do compósito PC20, obtido a -50°C. Na parte superior é apresentado o espectro experimental e seu respectivo ajuste (linha vermelha), sendo mostradas as linhas lorentziana e gaussiana (linhas verdes). A parte inferior corresponde a subtração do ajuste no espectro experimental.

Na região de temperaturas intermediárias (região II, da figura 2.2) pode-se formar fases ordenadas (cristalinas), reduzindo a mobilidade do polímero, produzindo a linha gaussiana. Próximo da T_g a mobilidade do polímero diminui, mas ainda podem existir movimentos num escala de tempo comparáveis com o recíproco da largura de linha para a fase amorfa ($\sim 10^{-5}$ s). Isto produz a linha lorentziana estreita, causando a separação do espectro em duas componentes em temperaturas próximas de T_g. O estreitamento da linha leva a uma largura de linha residual, cujo valor é influenciado pela inomogeneidade campo magnético externo. Um comportamento similar da largura de linha foi observado para o espectro do ^{19}Li em outros compósitos de poliméricos [7,8].

Na região de baixa temperatura (III) não há movimentos iônicos ou moleculares significantes, sendo observada uma única linha gaussiana no espectro de RMN. Nessa faixa de temperatura, denominada de "rede rígida", a largura de linha observada é de aproximadamente

100 kHz para os compósitos PS, PC20 e PSC20. O mesmo resultado foi obtido para o compósito PC10 e o POE puro, que não estão apresentados na figura 2.2. Para os compósitos com maiores concentrações de carbono observa-se uma menor largura de linha que as amostras com concentrações menores, na região de baixas temperaturas. Para o compósito PC30 foi encontrado que $\Delta H \approx 80$ kHz, e para as amostras PSC30 e PSC50 $\Delta H \approx 67$ kHz.

A concentração de 20% de carbono corresponde ao limite de percolação eletrônica, conforme observado por Pernaut *et al.* [9]. A redução da largura de linha na rede rígida, para os compósitos com concentrações acima do limite de percolação sugere a influência dos elétrons de condução nos núcleos de ^1H.

No POE puro foi observada uma única linha estreita na região da temperatura de fusão da sua fase cristalina ($T_f \approx 65°C$) [10,11]. Comparando com a figura 2.2, isso sugere que a cadeia polimérica possui maior mobilidade no compósito PC20 que no POE puro. Além disso, comparando dos dados dos compósitos PSC20 e PC20, o deslocamento da interface entre as regiões I e II para menor temperatura reflete a redução da mobilidade da cadeia polimérica quando o sal é dissolvido no polímero. Esta redução também foi observada em compósitos com $LiAlO_2$ e $LiCF_3SO_3$ [10,12], e nas medidas de calorimetria diferencial apresentadas na tabela 2.1, na seção 2.2 deste capítulo.

2.4.2. Relaxação Spin-Rede

Na figura 2.4 são apresentadas as variações das taxas de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) do ^1H com a temperatura, para os compósitos PC20 e PSC20. Para as duas amostras pode-se distinguir claramente três regiões, de acordo com o comportamento da relaxação. Nas regiões de altas e baixas temperaturas, denominadas respectivamente por regiões I e III, a recuperação da magnetização pode ser descrita apenas por uma exponencial, enquanto na região de temperatura

intermediária (II), a recuperação da magnetização foi ajustada pela soma de duas exponenciais, associadas à dois tempos de relaxação característicos, denominados T_1 curto e T_1 longo.

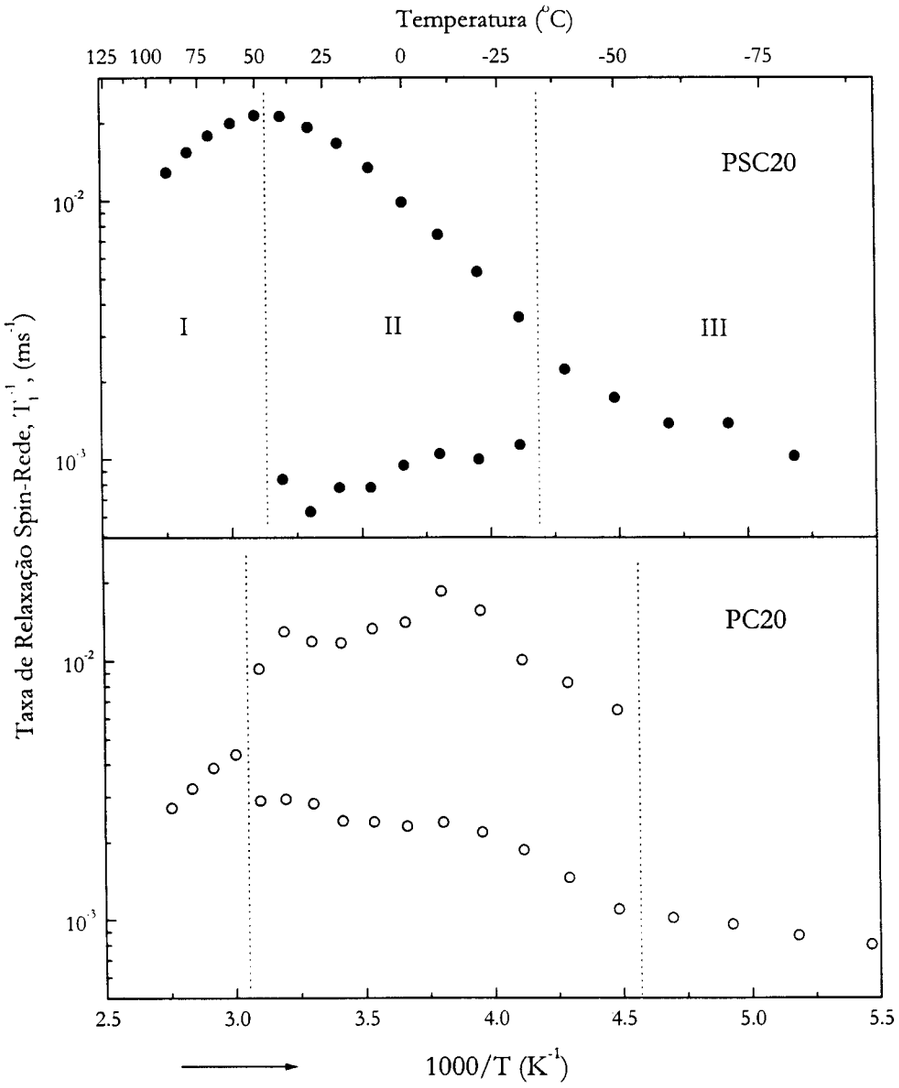

Figura 2.4. Taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) do ^1H como função da temperatura para os compósitos PC20 (POE/20% de Carbono) e PSC20 (POE_8:$LiClO_4$/20% de Carbono). As linhas pontilhadas indicam as separações entre as regiões de temperatura I, II e III. A seta no eixo 1000/T indica o sentido no qual as medidas foram realizadas.

Uma típica recuperação da magnetização longitudinal observada na região II da figura 2.4, é apresentada na figura 2.5, sendo mostrado os dados obtidos para o compósito PSC20 a

temperatura de -10°C. O ajuste foi realizado considerando a soma de duas exponenciais, associadas a dois tempos de relaxação spin-rede (T_1). A intensidade relativa de cada curva é proporcional a quantidade de núcleos de ^1H associado a cada tempo de relaxação T_1.

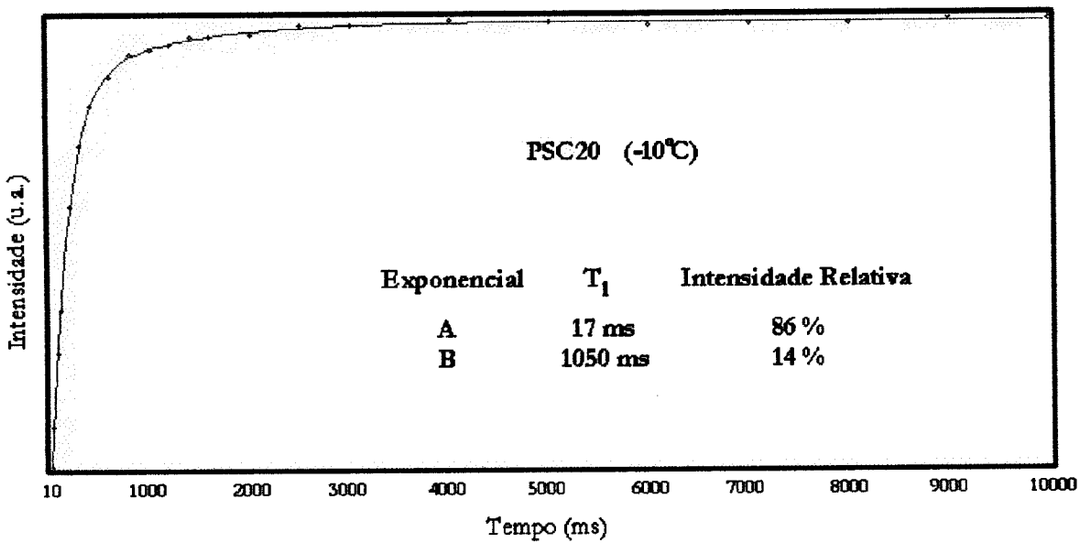

Figura 2.5. Curva de recuperação da magnetização longitudinal para o compósito PSC20, obtida a -10°C. A recuperação é composta pela superposição de duas curvas exponenciais A e B, cujas intensidades relativas e tempos de relaxação T_1 associados estão mostrados na figura.

Dois tempos de relaxação também foram observados por Tunstall *et al.* [13] em complexos de PEO:$LiCF_3SO_3$. Estes autores atribuíram o T_1 curto ao núcleo do hidrogênio com alta mobilidade, localizados na fase desordenada do polímero, enquanto o T_1 longo foi associado aos núcleos ^1H em regiões da amostra com baixa mobilidade, ou cristalinas.

Nos compósitos estudados nesta tese o T_1 curto, que correspondente ao polímero com alta mobilidade, apresenta um máximo de T_1^{-1} (mínimo de T_1) em ≈ 0°C para o compósito PC20, e em ≈ 50°C para o PSC20. Um deslocamento de mesma ordem (≈ 50°C) também foi observado entre POE puro e polímero eletrólito, refletindo a redução da mobilidade da cadeia polimérica quando o sal é dissolvido no polímero [10]. O máximo de T_1^{-1} no compósito PC20 é mais largo

que na amostra PSC20. De acordo com McBrierty e Kenny [14], o alargamento indica a falta de homogeneidade nos movimentos do polímero no compósito.

O T_1 longo é associado com o ^1H do POE com menor mobilidade. Este tempo de relaxação permanece praticamente constante no compósito PSC20, e sugere um máximo em altas temperaturas no compósito PC20. A variação com a temperatura indica uma maior mobilidade da cadeia polimérica no compósito sem o sal (PC20), conforme observado nos dados de largura de linha.

Os mecanismos de relaxação dominantes, responsáveis pelo máximo de T_1^{-1} nos polímeros eletrólitos são (a) a modulação das distâncias H-H entre o hidrogênio da cadeia polimérica, e (b) a modulação das distâncias H-Li entre o hidrogênio do polímero e os íons de lítio. Nos polímeros eletrólitos a primeira interação é mais importante que a última [15], sendo que o mecanismo para a condução iônica está relacionado com os movimentos segmentares da cadeia polimérica. É conhecido que a condutividade iônica ocorre na região desordenada do polímero (fase amorfa), através dos movimentos segmentares de grande amplitude [15].

Para identificar os processos de relaxação foram realizados tratamentos térmicos seguidos de congelamento rápido no compósito PSC20 e no complexo PS. Este experimento é resumido no esquema da figura 2.6, e seus resultados são descritos a seguir.

Nas medidas realizadas com resfriamento lento de temperatura, como os dados mostrados na figura 2.4, são observados dois tempos de relaxação T_1 tanto no complexo PS quanto no compósito PSC20, relacionados com o ^1H na fase amorfa do polímero (alta mobilidade) e numa fase de baixa mobilidade. No complexo PS a fase de baixa mobilidade corresponde à fase cristalina do POE.

As amostras PS e PSC20 foram submetidas a uma variação rápida de temperatura, sendo aquecidas a 90°C (onde predomina da fase amorfa do POE) por 12 h, e rapidamente congeladas à 0°C. O tempo de relaxação T_1 foi medido como função do tempo no período de 4 h, não sendo observada nenhuma variação nos valores de T_1 com o tempo. Depois de resfriado, o

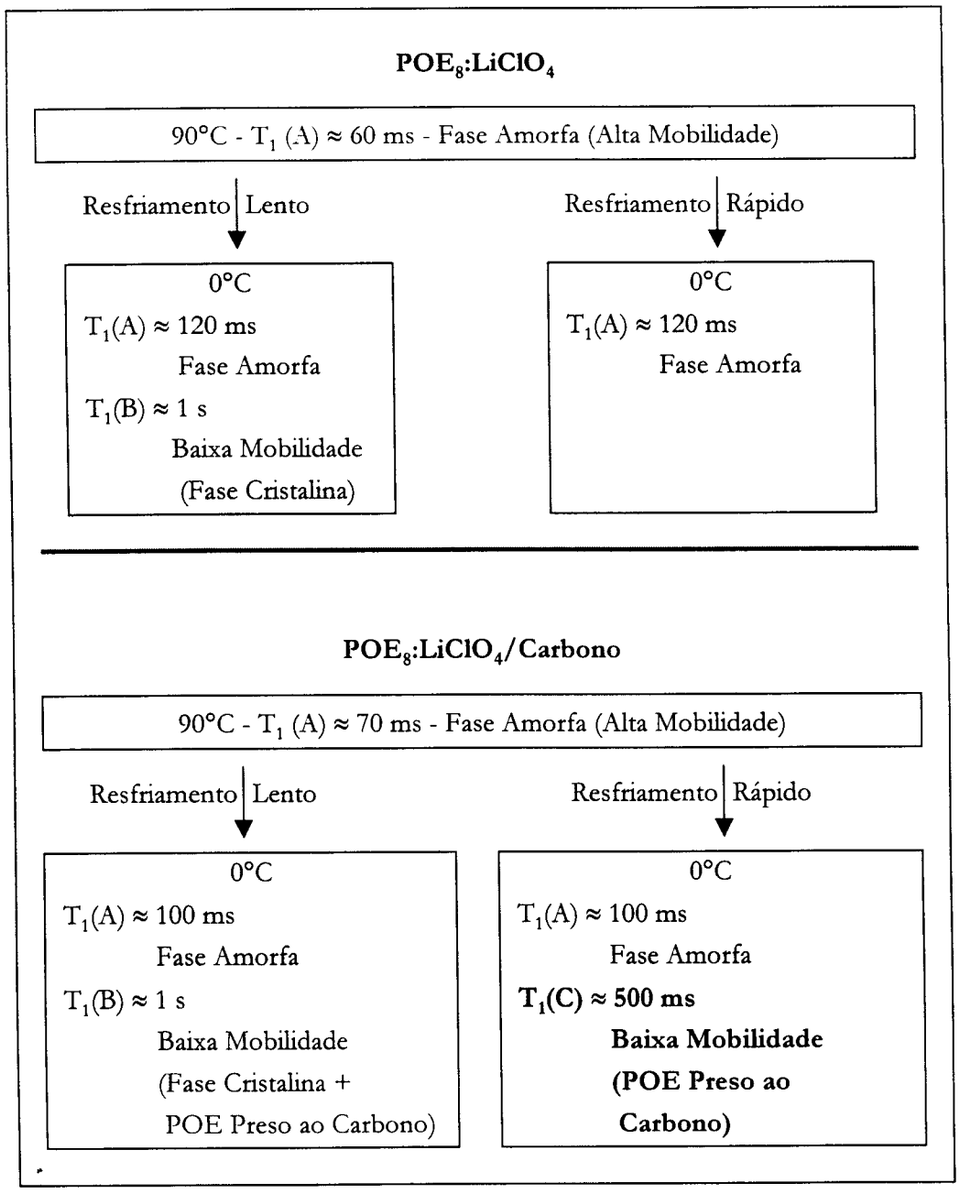

Figura 2.6. Diagrama de blocos do experimento de identificação dos tempos de relaxação do ^1H nos compósitos.

complexo PS apresentou apenas um tempo de relaxação $T_1 \approx 120$ ms, que corresponde ao mesmo valor encontrado para a fase amorfa do POE, no experimento de variação lenta de temperatura. Isso indica que o choque térmico no complexo congela a fase amorfa, não permitindo o processo de cristalização do POE. Entretanto, após o choque térmico no

compósito PSC20, foram observados dois tempos de relaxação T_1, com valores de aproximadamente 100 e 500 ms. O menor tempo corresponde ao mesmo valor obtido na variação lenta de temperatura, associado com a fase amorfa do POE. Isso indica que o tempo de relaxação T_1 longo está relacionado com o POE preso aos poros das partículas de carbono, com mobilidade restrita. Comparando este T_1 longo (≈ 500 ms) com o T_1 longo mostrado na figura 2.4 (≈ 1 s), pode-se concluir que este último tempo T_1 é resultado da superposição das contribuições da fase cristalina e das cadeias de POE presas às partículas de carbono, que são porosas.

O mesmo experimento foi realizado no complexo PS e no compósito PSC20 aquecidos em temperaturas entre 40°C e 80°C. Nos tratamentos em 80°C e 70°C os resultados obtidos são idênticos ao aquecimento em 90°C. No complexo PS aquecido a 60°C são observados dois tempos de relaxação T_1 após o choque térmico, indicando que esta temperatura pode permitir a cristalização do POE. A partir da amplitude das exponenciais associadas aos tempo de relaxação, foi estimado que a fração cristalizada no complexo PS corresponde a menos de 10% dos ^1H do complexo.

Do experimento de choque térmico pode-se concluir que os núcleos de ^1H do POE podem ser classificados de acordo com três ambientes possíveis, que refletem diferentes mobilidades das cadeias poliméricas: (i) polímero na fase amorfa, com mesma dinâmica do polímero sem carbono, (ii) polímero preso aos poros das partículas de carbono, e (iii) polímero na fase cristalina. Assim, em baixas temperaturas (região III) a fase amorfa e o POE preso ao carbono estão congelados, com mobilidade tão reduzida quanto a fase cristalina, produzindo apenas um tempo de relaxação T_1 longo. Em temperaturas intermediárias (região II) pode-se observar as três dinâmicas, resultando em dois tempos T_1, sendo que o mais longo corresponde a superposição do POE cristalizado e preso ao carbono. Na região de altas temperaturas (III) a fase cristalina é dissolvida e o polímero nos poros do carbono adquire mobilidade comparável ao polímero amorfo livre, resultando na detecção de um único tempo de relaxação T_1.

Foram preparados compósitos PSC com 20% de carbono e POE com diferentes pesos moleculares. O comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para estas amostras é mostrado na figura 2.7. É apresentado também a variação de T_1^{-1} para o complexo PS, com POE de peso molecular $5x10^6$. Pode-se observar que o peso molecular praticamente não altera o comportamento da relaxação spin-rede com a temperatura para os compósitos PSC20. É verificado que as amostras com polímero de maior peso molecular (PSC20 e PS) a região em que são observados dois tempos de relaxação é maior, indicando a maior facilidade de cristalização das cadeias maiores, conforme foi observado nas medidas de CD destes compósitos (seção 2.2 deste capítulo).

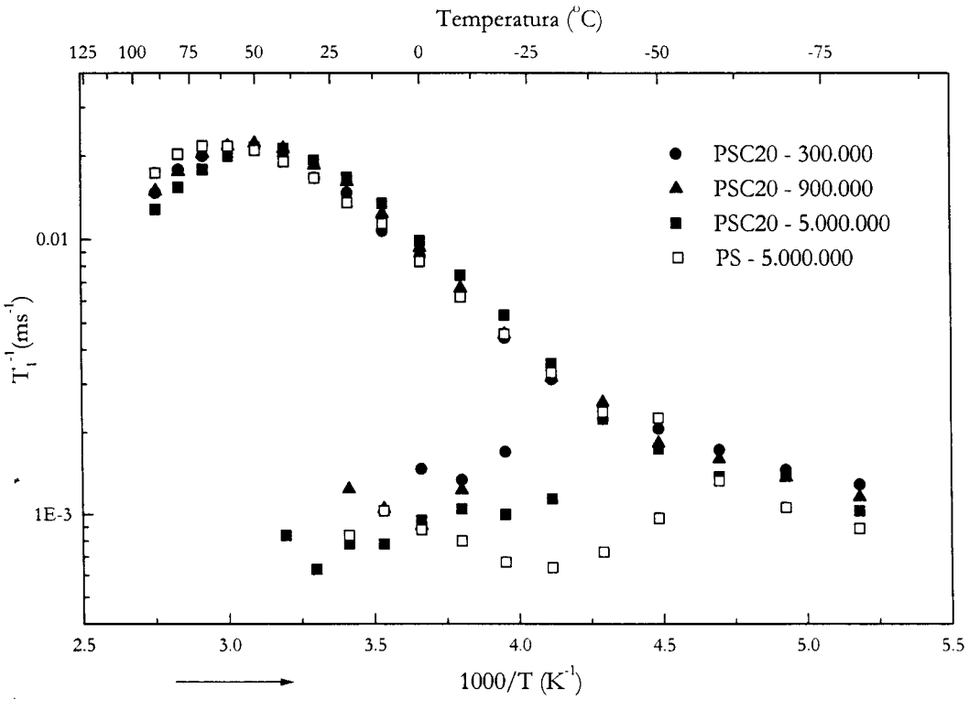

Figura 2.7. Variação da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para o complexo PS e os compósitos PSC20 com POE de diferentes pesos moleculares. A seta no eixo 1000/T indica o sentido em que foram realizadas as medidas.

A energia de ativação para a movimentação do ^1H das cadeias de POE pode ser obtida da inclinação do gráfico de Arrhenius de T_1^{-1}, considerando a região entre -40 e 25°C, na figura 2.7. Observa-se que a inclinação das curvas (T_1 curto) correspondentes ao PS e PSC20 (POE: $5x10^6$) é a mesma, indicando que a energia de ativação para o movimentação da cadeia polimérica não é alterada pela presença das partículas de carbono nesta concentração. Além disso, o máximo de T_1^{-1} para o complexo PS ocorre em 10-15°C acima do máximo de T_1^{-1} para o compósito PSC20. O deslocamento do máximo da taxa de relaxação spin-rede sem mudança na energia de ativação foi observado também no polímero PPO complexado com sais de lítio [18]. Esta diferença entre os máximos da taxa T_1^{-1} é aproximadamente a mesma diferença encontrada nas temperaturas de transição vítrea (T_g) destas amostras, sendo que o máximo de T_1^{-1} em temperatura mais alta (PS) corresponde ao T_g maior. Isso indica que as partículas de carbono dificultam a cristalização do POE. Esta interpretação é consistente com o experimento de choque térmico, onde foi observado que o tempo de relaxação T_1 associado ao POE preso ao carbono é menor que o T_1 correspondente ao POE cristalizado.

Na figura 2.8 é apresentado o comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para os compósitos PSC com diferentes concentrações de carbono. Com o aumento da concentração de carbono aumenta a região em que são observados dois tempos de relaxação T_1. Na amostra com 50% de carbono é observado apenas um T_1 somente acima de 70°C, enquanto a amostra com 70% em todas as temperaturas medidas são observados dois tempos T_1. A concentração extremamente alta faz com que as amostras tenham a forma de pó, onde o complexo PS envolve as partículas de carbono e/ou está preso aos poros destas partículas. Assim, mesmo em altas temperaturas o polímero preso ao carbono não adquire a mesma mobilidade que o polímero que envolve as partículas.

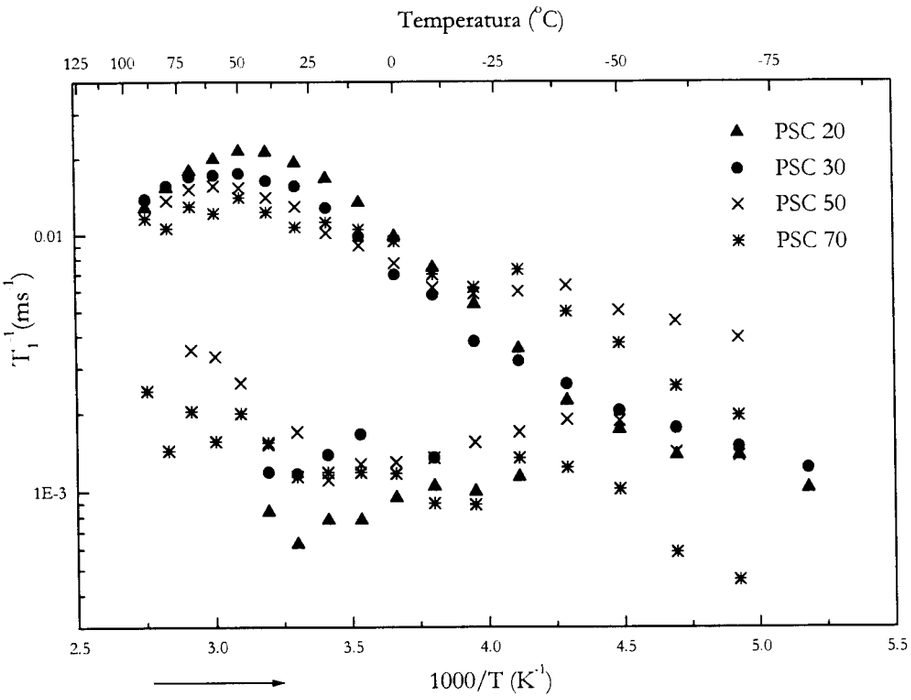

Figura 2.8. Comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para os compósitos PSC com diferentes concentrações de carbono. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.

As inclinações das curvas de T_1^{-1} com a temperatura são menores para as amostras com maiores concentrações de carbono. É observado ainda, que o máximo da taxa T_1^{-1} é reduzido e deslocado para maiores temperaturas. Assim, não é possível afirmar que em altíssimas concentrações de carbono o POE possui maior mobilidade. Se por um lado as partículas de carbono não permitem a cristalização do POE, por outro, em altas concentrações elas o aprisionam, reduzindo sua mobilidade, em comparação aos compósitos com menor concentração de carbono.

Foi observado o comportamento da taxa de relaxação T_1^{-1} com a temperatura também para os compósitos PC com diferentes concentrações de carbono. Os dados obtidos estão mostrados na figura 2.9. A taxa T_1^{-1} apresenta comportamento semelhante para todas as amostras, sendo observado o mesma inclinação na região de altas temperaturas, onde é

observado apenas um T_1. Considerando que o tempo de correlação τ associado aos movimentos do ^1H segue uma função de Arrhenius, foi obtida energia de ativação de 0,17 ± 0,02 eV para todos os compósitos. Este valor é pequeno em comparação com a fase amorfa do POE puro, 0,25 eV [17] e 0,29 eV [10], indicando que nos compósitos existe uma menor barreira de energia para que se inicie o movimento dos núcleos de ^1H.

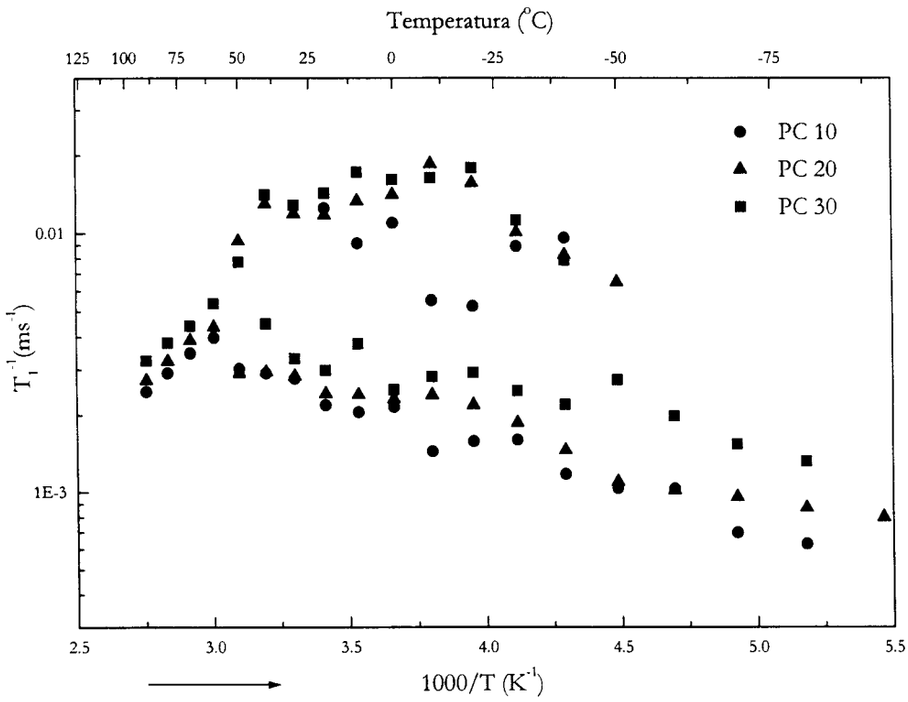

Figura 2.9. Comportamento da taxa de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para os compósitos PC com diferentes concentrações de carbono. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.

Para comparar a mobilidade da cadeia polimérica do POE puro com o compósito PC20, foi estimado o tempo de correlação τ para o movimento da cadeia responsável pela relaxação do ^1H. Foi obtido que $\tau \approx 4{,}4.10^{-9}$ s para temperatura do máximo de T_1^{-1} para o compósito PC20. O cálculo do tempo de correlação para o a fase amorfa do compósito é, pelo menos, uma ordem de

grandeza menor que a fase amorfa do POE puro, na mesma temperatura [10,17]. Este dado confirma os resultados de CD, indicando que a mobilidade da cadeia polimérica aumenta (T_g decresce) com o aumento da concentração de carbono ($T_g \approx -53°C$ para PC10, $T_g \approx -63°C$ para PC20, e $T_g \approx -71°C$ para PC30). O compósito PSC20 ao contrário, apresenta tempo de correlação da mesma ordem que o complexo PS [10], já que apresentam o máximo de T_1^{-1} em temperaturas próximas.

Não foi observada nenhuma alteração no comportamento de T_1^{-1} com a temperatura nos compósitos PC20 preparados com POE de diferentes pesos moleculares.

2.4.3. Relaxação Spin-Spin

Na figura 2.10 é mostrada a variação da taxa de relaxação spin-spin (T_2^{-1}) com a temperatura para os compósitos PC20 e PSC20, onde pode-se distinguir três regiões de temperatura. Nas regiões de altas (I) e baixas (III) temperaturas é observado apenas um tempo de relaxação T_2, enquanto em temperaturas intermediárias (região II) são detectados dois tempos T_2.

Um decaimento característico da magnetização transversal, obtido na região II da figura 2.10 é mostrado na figura 2.11. A curva é composta por duas exponenciais, associadas com dois tempos de relaxação spin-spin (T_2). As intensidades relativas correspondem às contribuições dos núcleos de ^1H relacionados a cada tempo de relaxação T_2.

Em baixas temperaturas (região III) os movimentos da cadeia polimérica foram "congelados" e a interação dipolar entre os núcleos de ^1H é a interação dominante na fase amorfa, na fase cristalina, bem como no polímero preso aos poros de carbono. Isso resulta num único tempo de relaxação T_2, observado nos dois compósitos nesta região, relacionado com a largura de linha observada no regime de "rede rígida".

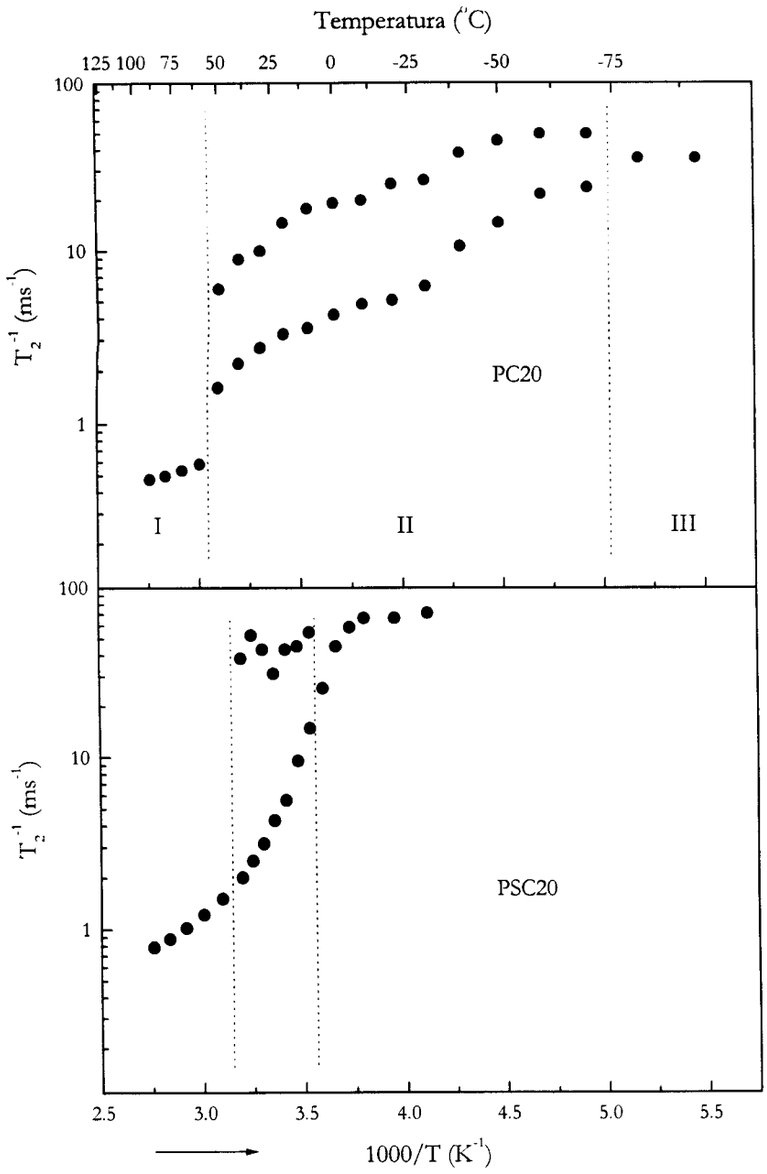

Figura 2.10. Comportamento da taxa de relaxação spin-spin (T_2^{-1}) com a temperatura para os compósitos PC20 e PSC20. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.

Assim como nos dados da relaxação spin-rede (T_1), na região II os dois tempos de relaxação T_2 variam com a temperatura no compósito PC20, enquanto na amostra PSC20 um tempo T_2 permanece constante. No compósito PSC20 o T_2^{-1} longo (T_2 curto) pode ser interpretado como consequência do ordenamento (cristalização) da cadeia polimérica, de acordo

com McBrierty e Kenny [14]. Esta interpretação é reforçada pela ausência do T_2^{-1} longo no compósito PSC20, com POE de menor peso molecular, pois o polímero de menor peso molecular tem menor possibilidade de cristalizar.

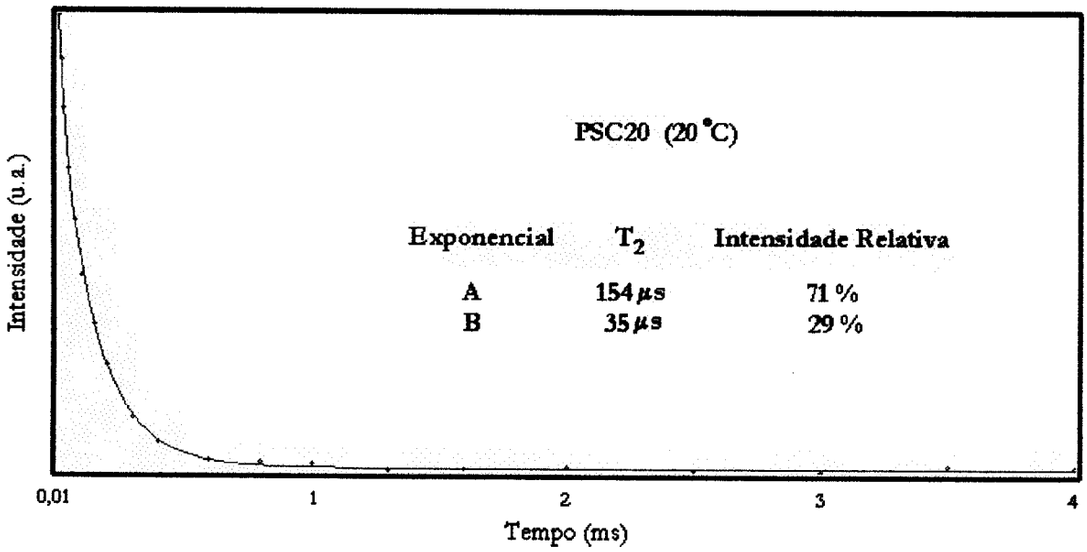

Figura 2.11. Decaimento da magnetização transversal obtido para o compósito PSC20 a 20°C. A curva é constituída por duas exponenciais A e B, cujas intensidades relativas e tempos de relaxação T_2 associados estão mostrados na figura.

Na amostra PC20 a variação do T_2^{-1} longo com a temperatura (região II) sugere que este tempo de relaxação esteja associado com o POE preso aos poros das partículas de carbono. Foi observado que o carbono dificulta cristalização do polímero, mas seus poros restringem sua mobilidade. Esta restrição implica num aumento da interação dipolar entre os núcleos de ^1H presos ao carbono, resultando na observação de um tempo de relaxação T_2 maior que o tempo T_2 associado ao POE livre.

Em altas temperaturas (região I) tanto o polímero cristalizado quanto o polímero preso aos poros das partículas de carbono adquirem mobilidade suficiente para que a modulação na interação dipolar entre os núcleos ^1H seja igual ao polímero na fase amorfa, sendo observado apenas um tempo de relaxação T_2.

A variação das taxas de relaxação spin-spin (T_2^{-1}) e spin-rede (T_1^{-1}) com a temperatura para o compósito PSC20 é apresentada na figura 2.12.

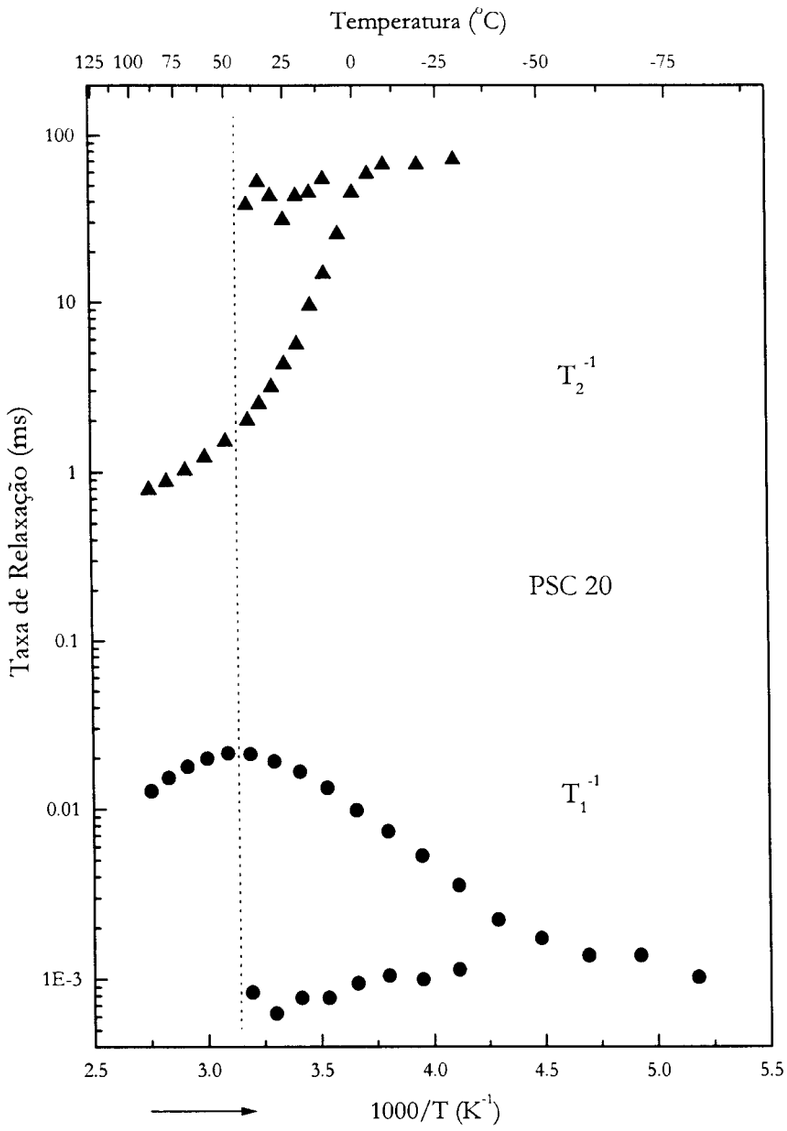

Figura 2.12. Comportamento das taxas de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) e spin-spin (T_2^{-1}) com a temperatura para o compósito PSC20. A seta no eixo 1000/T indica que as medidas foram realizadas a partir de altas temperaturas.

Na região de temperatura baixa o suficiente para que T_2^{-1} seja constante, é observado o aumento da mobilidade da cadeia polimérica por T_1^{-1}. Isso indica que, apesar da interação dipolar

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

entre os núcleos de ^1H serem iguais, resultando numa única relaxação T_2, pode-se identificar diferentes contribuições na relaxação T_1, provenientes das diferentes mobilidades da cadeia polimérica no compósito. Porém, em temperaturas mais elevadas, são observados dois tempos de relaxação, tanto T_2 como T_1.

O limite de alta temperatura, em que se observa apenas um tempo de relaxação T_1 coincide com o limite para a relaxação T_2. Isso indica que neste intervalo de temperatura, a alta mobilidade da cadeia polimérica acaba com a fase cristalina e modula a interação dipolar entre os núcleos ^1H de todo o compósito. Este comportamento é observado nos compósitos PSC20 e PC20.

No modelo BPP [18] é considerado que os movimentos dos núcleos são isotrópicos, associados a um único tempo de correlação, implicando na coincidência da taxa de relaxação T_2^{-1} com a taxa T_1^{-1} em altas temperaturas ($\omega_0\tau<<1$). Porém, na figura 2.12 este comportamento não é observado, sugerindo que, apesar da cadeia polimérica possuir grande mobilidade, parte desta cadeia está localizada nos poros do carbono, tendo sua movimentação restrita num pequeno volume. Esta diferença na movimentação do POE implica diferentes tempos de correlação, e no desvio dos valores de T_2 em relação aos valores de T_1. No complexo PS, na região de altas temperaturas a taxa T_2^{-1} tende a coincidir com T_1^{-1}, reforçando a interpretação da influência das partículas de carbono no compósito.

2.5. Conclusões

Foram estudados os compósitos POE_8:$LiClO_4$/Carbono (PSC) e POE_8/Carbono (PC) por CD, DRX e RMN, sendo variados o peso molecular do POE e a concentração de carbono.

Através de RMN foram identificados núcleos de ^1H associados com três mobilidades:

i) ^1H da fase amorfa do POE;

ii) ^1H da fase cristalina do POE;

iii) ^1H do POE preso aos poros das partículas de carbono.

Foi observado que a presença do sal reduz a mobilidade da cadeia polimérica. Porém, foi verificado que as partículas de carbono dificultam a cristalização do POE. Entretanto, parte do complexo polimérico fica localizada nos poros do carbono, tendo mobilidade restrita, em relação ao complexo na fase amorfa.

O peso molecular do polímero praticamente não altera o comportamento das relaxações spin-rede e spin-spin com a temperatura. Foi verificado que os polímeros maiores apresentam maior facilidade de se ordenar (cristalizar).

2.6. Referências Bibliográficas

[1] Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H, **Cerâmica, 1993**, 39:(259) 11.

[2] Fernoli, P., Chiodelli, G., Sanesi, M., **Solid State Ionics, 1986**, 18-19, 265.

[3] Robitaille, C.D., Fauteux, D., **J. Electrochem. Soc., 1986**, 133 (2), 315.

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

[5] Wieczorek, W., Florjanczyk, Z., Stevens, J. R., **Electrochim. Acta, 1995**, 40, 2251.

[6] Fukushima, E., Roeder. S.B.W., **Experimental Pulse NMR, 1981**, Addison-Wesley.

[7] Gang, W., Roos, J., Brinkmann, D., Capuano, F., Croce, F., Scrosati, B., **Solid State Ionics, 1992**, 53-56, 1102.

[8] Dai, Y., Wang, Y., Greebaum, S.G., Bajue, S.A., Golodnitsky, D., Ardel, G., Strauss, E., Peled, E., **Electrochim. Acta, 1998**, 43, 1557.

[9] Pernaut, J.M., Goulart, G., **J. Power Sources, 1995**, 55, 93.

[10] Johansson, A., Tengenfeldt, J., **J. Chem. Phys., 1996**, 104, 5317.

[11] Adamic, K.J., Greebaum, S.G., Abraham, K.M., Alamgir, M., Wintersgill, M.C., Fontanella, J.J., **Chem. Mater., 1991**, 3, 534.

[12] Lauenstein, A, Tegenfeldt, A., **J. Phys. Chem. B, 1997**, 101, 3311.

[13] Tunstall, D.P., Tomlin, A.S., MacCallum, J.R., Vincent, C.A., **J. Phys. C: Solid State Phys., 1988**, 21, 1039.

[14] McBrierty, V.J., Kenny, J.C., **Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994**, 5, 342.

[15] Donoso, J.P, Bonagamba, T.J., Panepucci, H., Oliveira, L.N., Gorecki, W., Berthier, C., Armand, M., **J. Chem. Phys., 1993**, 98, 10026.

[16] Donoso, J.P., Bonagamba, T.J., Frare, P.L., Mello, N.C., Magon, C.J., Panepucci, H., **Electrochim. Acta, 1995**, 40, 2361.

[17] Gorecki, W. **These de Doctorat, 1984,** Université de Grenoble, France.

[18] Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V., **Phys. Rev., 1948**, 73 (7), 679.

CAPÍTULO III

ESTUDO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS POR RPE

Neste capítulo é apresentado o estudo dos compósitos POE_8:$LiClO_4$/Carbono por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em amostras com diferentes concentrações de carbono.

3.1. Preparação dos Compósitos

A descrição da preparação dos compósitos está apresentada no capítulo anterior, na seção 2.1. Para as medidas de RPE foram utilizadas as amostras PSC (POE_8:$LiClO_4$/Carbono), com POE de peso molecular $5x10^6$. Foram obtidos espectros dos compósitos com 0,05, 10, 20, 30 e 50% de carbono (em peso).

Antes de realizar as medidas os compósitos foram aquecidos a 90°C sob vácuo, e posteriormente fechados em tubos de quartzo numa câmara com atmosfera de ar artificial (80% de N_2 e 20% de O_2) e 0,4% de umidade relativa. A obtenção de todos os dados de RPE e seus respectivos tratamentos foram realizados com a utilização do programa EPR, elaborado pelo prof. Dr. Cláudio J. Magon.

3.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica

As medidas de RPE foram realizadas com a utilização do espectrômetro Varian E-109, operando em banda X. Este equipamento pertence ao grupo de Biofísica do IFSC. A temperatura de aquisição do espectro foi variada no intervalo entre 3 e 300 K (-270 e 27°C).

Nas figuras 3.1 e 3.2 são apresentados respectivamente os espectros de RPE dos compósitos PSC10 e PSC20, obtidos em diversas temperaturas. Para as duas amostras são observados espectros assimétricos, que diminuem de intensidade e aumentam a largura de linha com o aumento da temperatura. O compósito com 0,05% de carbono apresentou espectros semelhantes aos das amostras com 10 e 20%.

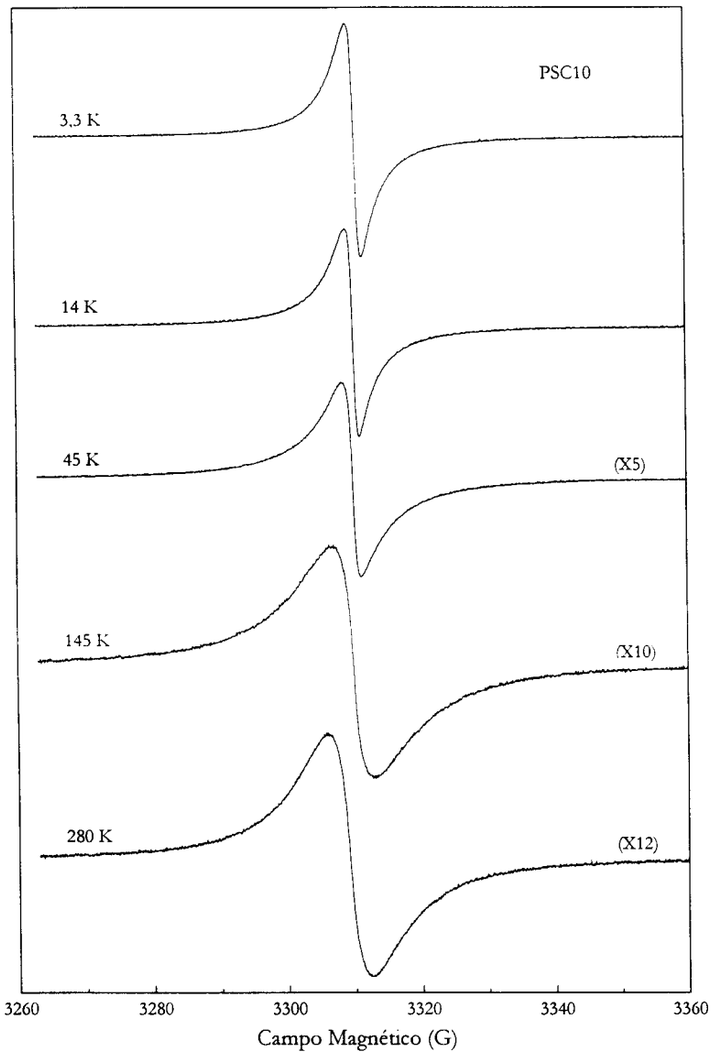

Figura 3.1. Espectros de RPE do compósito PSC10 obtidos em 3,3 K (-269 °C), 14 K (-259 °C), 45 K (-228 °C), 145 K (-128 °C) e 280 K (7 °C).

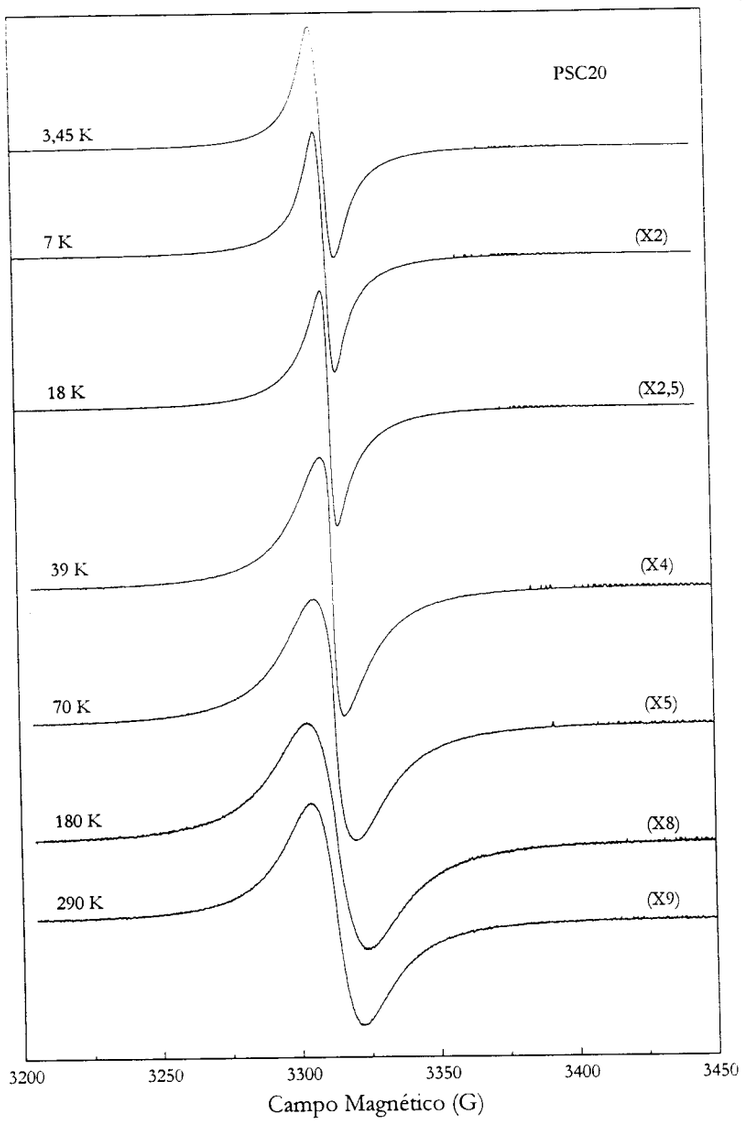

Figura 3.2. Espectros de RPE do compósito PSC20 obtidos em 3,45 K (-269,6 °C), 7 K (-266 °C), 18 K (-255 °C), 39 K (-234 °C), 70 K (-203 °C), 180 K (-93 °C) e 290 K (17 °C).

Espectros do compósito PSC30 obtidos em diversas temperaturas são mostrados na figura 3.3. Observando a evolução com a temperatura nota-se uma maior complexidade no espectro deste compósito em relação aos compósitos PSC10 e PSC20, mostrados nas figuras 3.1 e 3.2.

Uma linha larga ($\Delta H_{pp} \approx 30$ G), mais evidente no espectro obtido em 30 K (-243°C), tem sua intensidade reduzida até não ser mais observada em 73 K (-200°C). A partir desta temperatura surge outra linha com largura maior ($\Delta H_{pp} \approx 80$ G), que se intensifica com o aumento da temperatura.

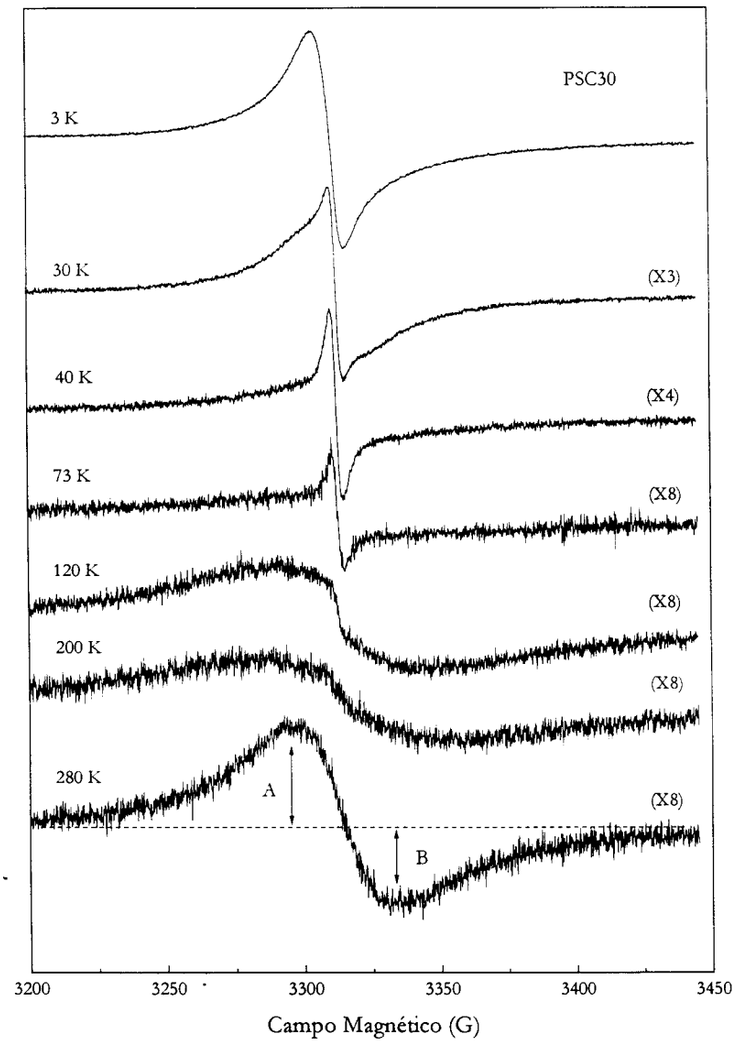

Figura 3.3. Espectros de RPE do compósito PSC30 obtidos em 3 K (-270 °C), 30 K (-243 °C), 40 K (-233 °C), 73 K (-200 °C), 120 K (-153 °C), 200 K (-73 °C) e 280 K (7 °C). Este último espectro foi ajustado por uma linha dysoniana com A/B = 1,27.

O espectro obtido a 280 K (7°C) apresenta uma forma de linha assimétrica do tipo dysoniana [1], característica de materiais condutores. A assimetria desta linha é proporcional à condutividade do material, é caracterizada pela razão entre os parâmetros A e B, indicados no espectro do compósito PSC30, na figura 3.3 (280 K). Este espectro foi ajustado por uma linha dysoniana com A/B = 1,27. Este valor está de acordo com os dados encontrados em nanotubos e fibras de grafite, que também são compostos de carbono. Nos espectros destes materiais são obtidos os valores da razão A/B entre 1,1 e 1,6 [2,3].

Na figura 3.4 são mostrados espectros do compósito PSC50 em várias temperaturas. Observa-se que a maior concentração de carbono implica maior complexidade do espectro de RPE. A forma dos espectros obtidos a 12, 35 e 100 K sugerem a presença de uma espécie axial, que diminui de intensidade com o aumento da temperatura, não sendo observada em 200 K. Nessa temperatura é detectada uma linha larga que aumenta de intensidade com o aumento da temperatura, sendo melhor visualizada no espectro obtido a 280 K. Em 21 K surge uma linha, que já não é detectada a 35 K. Em todos os espectros do compósito PSC50 é observada uma linha estreita, que reduz de intensidade com o aumento da temperatura.

A espécie axial foi simulada com a utilização do programa Simfonia [4], considerando a hamiltoniana:

$$H = g_{//}\,\beta\, H_z S_z + g_{\perp}\,\beta\left(H_x S_x + H_y S_y\right)$$

onde H_x, H_y e H_z são as componentes do campo magnético; S_x, S_y e S_z são operadores spin eletrônico; $g_{//}$ e $g_{\perp}$ são as componentes paralela e perpendicular do tensor g; β é o magneton de Bohr. Foram obtidos os parâmetros $g_{//} = 2{,}025$ e $g_{\perp} = 2{,}001$, que não são alterados com a temperatura. A largura de linha apresenta redução de 6 para 3 gauss nos espectros obtidos a 3 e 35 K, respectivamente. Este valor de largura permanece até 120 K, onde pode-se observar a presença desta espécie. A forma axial do espectro pode estar associada com a forma cilíndrica das partículas de carbono.

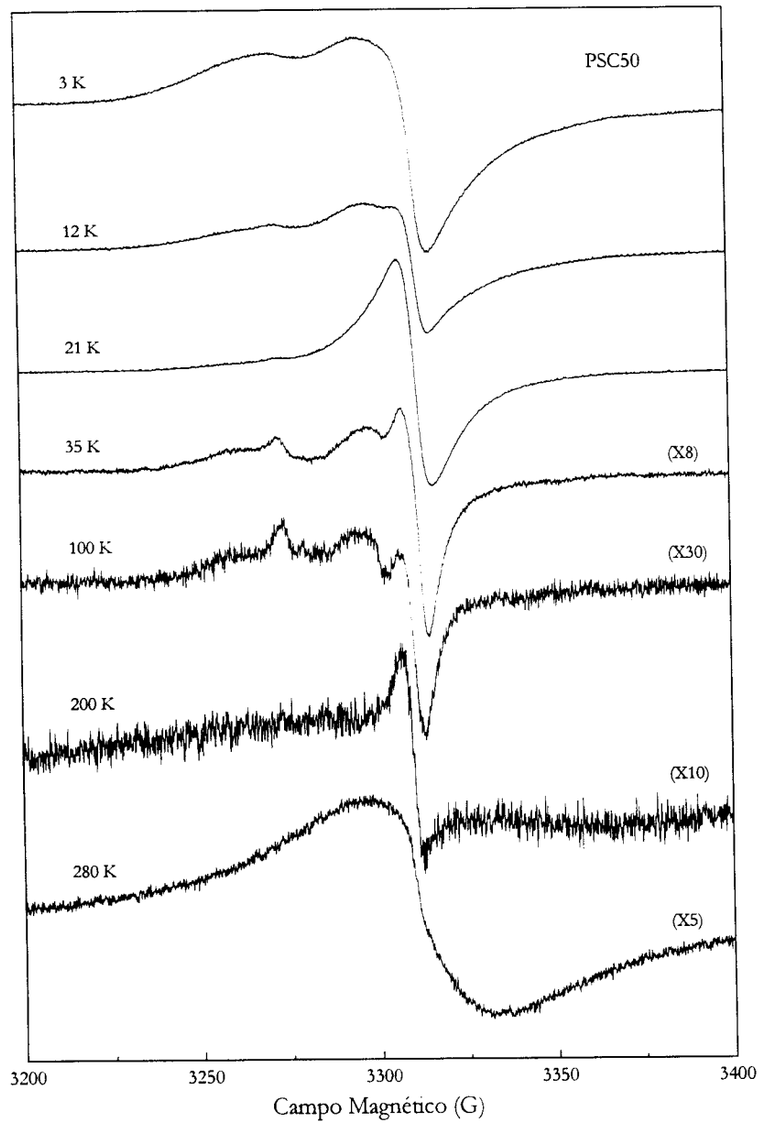

Figura 3.4. Espectros de RPE do compósito PSC50 obtidos em 3 K (-270 °C), 12 K (-261 °C), 21 K (-252 °C), 35 K (-238 °C), 100 K (-173 °C), 200 K (-73 °C) e 280 K (7 °C).

A sugestão da forma do espectro de RPE estar relacionada com a forma da partícula, pode ser realizada comparando com o resultado obtido por Chauvert et al. [5] para nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas, que possuem diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrometros. Foi observado por estes autores

diferentes fatores g com relação à orientação do eixo do nanotubo como o campo magnético externo. Foi encontrado que o fator g para o nanotubo orientado paralelamente ao campo é maior que o fator correspondente à orientação perpendicular [5]. Considerando que a espécie axial observada no compósito PSC50 apresenta os fatores $g_{//} > g_{\perp}$, pode-se sugerir que a forma axial esteja relacionada com a forma cilíndrica das partículas de carbono deste compósito.

O espectro do compósito PSC50, obtido a 280 K (figura 3.4), foi ajustado pela superposição de uma linha lorentziana e uma dysoniana com A/B = 1,15. Era esperado uma maior razão A/B na amostra com maior concentração de carbono, visto que o espectro do compósito PSC30 , também obtido a 280 K, foi ajustado por uma dysoniana com A/B = 1,27. Porém, esta redução pode ser explicada pela consistência das amostras. O compósito PSC30 possui uma aparência semelhante às amostras com menor quantidade de carbono, mas com consistência mais rígida. No compósito PSC50 a grande quantidade de carbono comparada com o complexo polimérico faz com que a amostra tenha a forma de pó, não permitindo a formação de grandes agregados, reduzindo a condutividade da amostra, e por consequência, a razão A/B da linha dysoniana observada.

Num estudo preliminar [6] foi observado para o compósito PSC20 o comportamento linear do produto (área x T) com a temperatura. Porém, um aspecto crítico na interpretação dos espectros de RPE destes compósitos é a preparação das amostras, e nesta amostra as partículas de carbono não estavam bem dispersas no complexo polimérico, resultando numa forma de linha assimétrica do tipo dysoniana [1]. Na figura 3.5 é mostrada a influência da dispersão das partículas de carbono no espectro de RPE do compósito PSC20. A amostra em que o carbono está distribuído de forma mais heterogênea (a) apresenta forma de linha mais assimétrica, em relação à amostra com a distribuição homogênea das partículas (b). A assimetria da linha possivelmente é consequência da formação de grandes agregados de carbono.

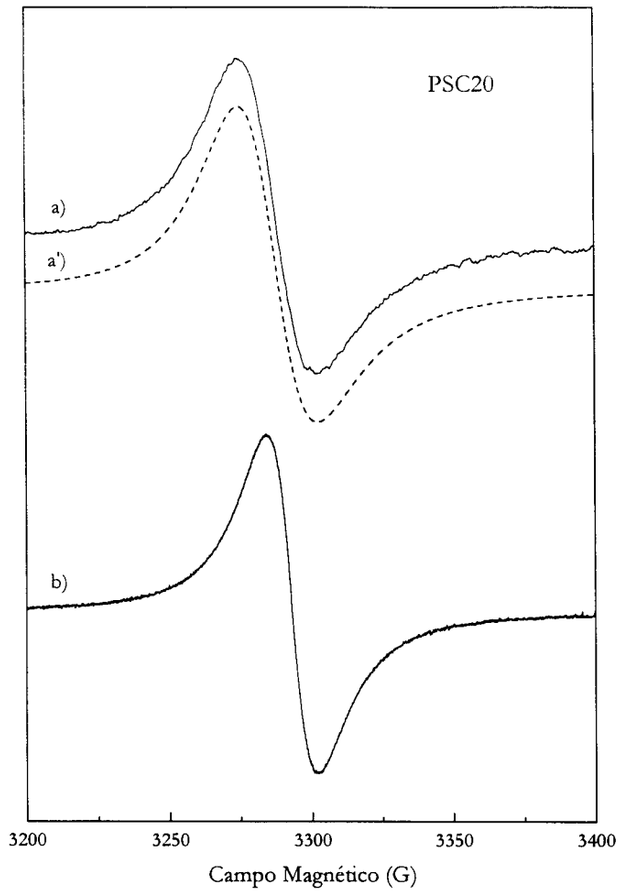

Figura 3.5. Espectros de RPE dos compósitos PSC20 com partículas de carbono dispersas de forma heterogênea (a) e homogênea (b), obtidos em temperatura ambiente. O gráfico (a') corresponde ao ajuste do espectro (a) por uma linha dysoniana com A/B = 1,36.

O espectro do compósito heterogêneo (a) e seu respectivo ajuste (a') é mostrado na figura 3.5. A linha correspondente ao ajuste é do tipo dysoniana, e apresenta A/B = 1,36. O valor desta razão é consistente com os valores encontrados para outros compostos de carbono, que variam entre 1,1 e 1,6 [2,3].

Uma forma usual para descrever o comportamento das espécies paramagnéticas do carbono com a temperatura é verificar as variações do produto (área do espectro x temperatura) com a temperatura [6-8]. A área do espectro é proporcional à suscetibilidade eletrônica (χ), e o

comportamento linear do produto da área pela temperatura é interpretado como resultado das contribuições das suscetibilidades de Pauli e Curie, sendo expresso pela equação

$$\chi_{Total} \cdot T = \chi_{Pauli} \cdot T + C$$

onde o coeficiente angular é associado com a contribuição dos elétrons de condução (Pauli), e o coeficiente linear corresponde aos elétrons localizados (Curie) [6-8].

Na figura 3.6. é mostrado o comportamento do produto (área x temperatura) com a temperatura para os compósitos PSC20 com distribuições homogênea e heterogenia de carbono. São mostrados também as variações de largura de linha pico-a-pico de ambos compósitos, além da variação da razão A/B para o compósito heterogêneo.

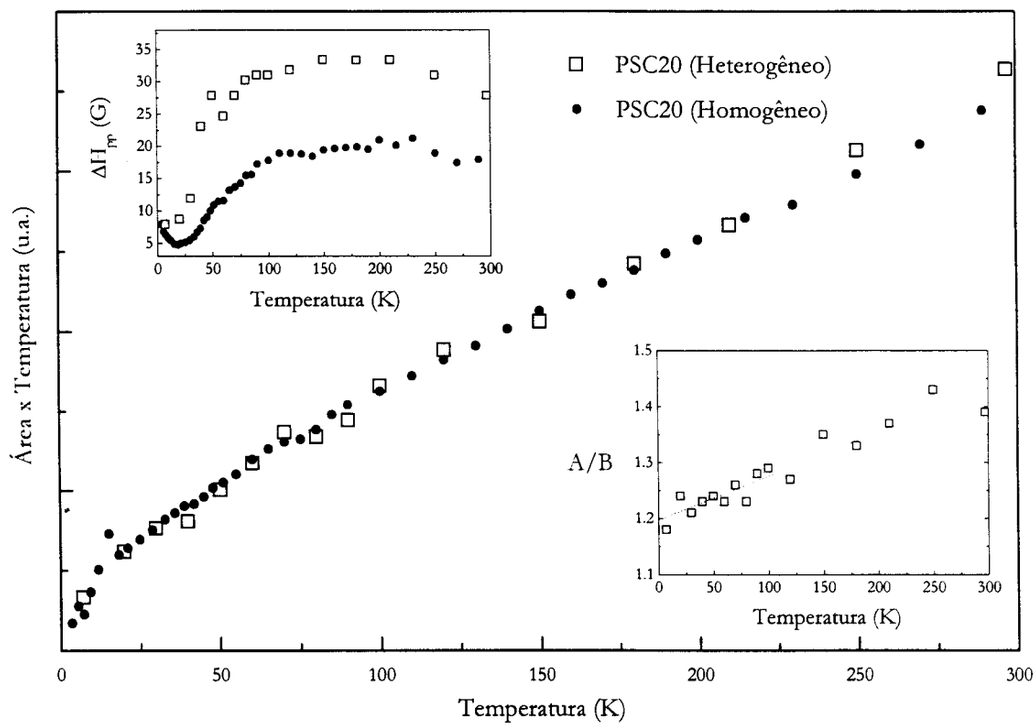

Figura 3.6. Comportamento do produto (área x temperatura) com a temperatura para os compósitos PSC20 com distribuições homogênea e heterogênea das partículas de carbono. O gráfico pequeno superior mostra a variação da largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}) dos espectros dos dois compósitos PSC20. O gráfico pequeno inferior mostra o comportamento da razão A/B com a temperatura para o compósito com distribuição heterogênea de carbono.

No gráfico do produto (área x temperatura) observa-se um comportamento linear para o compósito PSC20 heterogêneo, que foi interpretado como resultado da composição das contribuições de Pauli e Curie [6]. Para o compósito homogêneo ocorre um desvio deste comportamento em baixas temperaturas, indicando que a variação do produto (área x temperatura) nesta amostra não pode ser descrita por estas duas contribuições.

O comportamento da largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}) com a temperatura para os compósitos PSC20 é idêntico. Porém, a amostra heterogênea apresenta maiores larguras de linha. Esta diferença pode ser causada por alargamento heterogêneo das linhas de RPE.

Conforme pode-se observar na figura 3.6 (gráfico pequeno inferior) a variação da razão A/B com a temperatura é linear. Como esta razão é proporcional à condutividade da amostra, este comportamento indica que a condutividade do compósito PSC20 heterogêneo aumenta de forma constante com a temperatura.

As comparações apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6 mostram que a maior homogeneidade do compósito implica em diferentes interações entre as partículas de carbono e em diferentes comportamentos com a temperatura. Assim, para estudar o comportamento do espectro de RPE com a temperatura e a concentração de carbono foram preparados os compósitos PSC com 0,05, 10, 20, 30 e 50% de carbono de forma que a distribuição das partículas fosse a mais homogênea possível. A melhor dispersão do carbono foi obtida com a utilização de ultrassom, conforme mencionado na seção 2.1.

O comportamento do produto (área x temperatura) com a temperatura para os compósitos PSC com 0,05, 10, 20, 30 e 50% de carbono é apresentado na figura 3.7. Nas amostras com concentrações de até 20% de carbono observa-se a variação linear com a temperatura, em altas temperaturas, e o desvio deste comportamento em baixas temperaturas. Nas amostras com altas concentrações de carbono o comportamento é mais complexo.

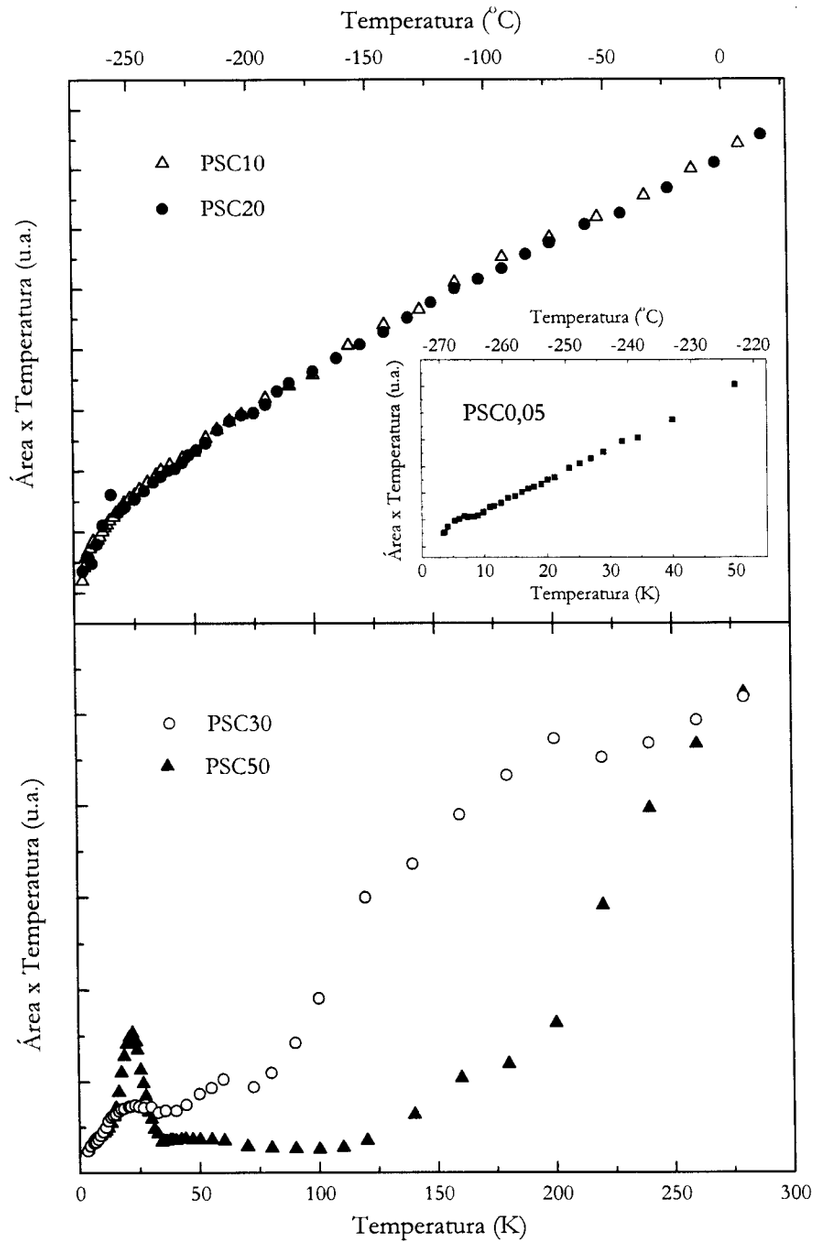

Figura 3.7. Variação do produto (área x temperatura) com a temperatura para os espectros dos compósitos PSC005 (gráfico pequeno), PSC10, PSC20, PSC30 e PSC50.

Para o compósito PSC005, a pequena concentração de carbono não permitiu que fossem realizadas medidas acima de 50 K, pois a intensidade o espectro decai com o aumento da temperatura, e o espectro já é pouco intenso em 50 K. Para esta amostra observa-se um

comportamento linear entre 10 e 50 K (-263 e -223°C), e em temperaturas menores que 10 K, ocorre uma mudança na inclinação. Adriaanse *et al.* [7] encontraram o mesmo desvio do comportamento linear em torno de 100 K, para um compósito formado por polímero e carbono, com concentração de carbono acima do limite de percolação. Estes autores atribuíram o desvio à uma segunda contribuição de Curie, relacionada com as interações intra e interpartículas. Porém, como pode-se observar na figura 3.7, o comportamento descrito por Adriaanse et al [7] é observado apenas no compósito PSC005, que possui a menor concentração de carbono. Além disso, a transição observada neste trabalho ocorre numa temperatura que é ordem de grandeza menor (≈ 10 K) que a transição observada por estes autores (100 K).

O compósito PSC10, que possui concentração de carbono abaixo do limite de percolação, e o compósito PSC20, que está no limite de percolação, apresentam comportamento similar do produto (área x temperatura) com a temperatura. É observada uma dependência linear entre 50 e 300 K, com progressivo aumento da inclinação com a diminuição da temperatura, na região abaixo de 50 K. Este desvio do comportamento linear indica que o comportamento do espectro de RPE destas amostras com a temperatura não pode ser descrito pelas contribuições de Pauli e Curie.

Os compósitos com concentrações de carbono muito acima do limite de percolação (≈20%) apresentam comportamento complexo. Tanto para a amostra PSC30 como para a PSC50 o produto da área do espectro pela temperatura não varia linearmente com a temperatura (figura 3.7). No compósito PSC30 é observado o aumento irregular do produto (área x temperatura), sendo que a região de 20 K (-253°C) apresenta um leve pico. Este pico fica evidenciado no compósito PSC50. A partir do pico em 20 K, o espectro da amostra PSC50 aumenta de intensidade apenas em temperaturas superiores a 120 K.

O método tradicional de interpretação da suscetibilidade do carbono, considerando as contribuições de Pauli e de Curie, foi contestado por Liu *et al.* [8]. De acordo com estes autores,

nos carbonos de tamanhos pequenos pode haver uma dependência térmica dos spins localizados, que estão relacionados com o comportamento semicondutor do carbono. Assim, nem os spins localizados, nem os spins deslocalizados devem ser constantes com a variação da temperatura, conforme é frequentemente assumido [8].

Para procurar interpretar o comportamento dos espectros de RPE foram consideradas as variações de suas áreas com a temperatura. Na figura 3.8 estão mostradas estas variações para os espectros dos compósitos PSC005, PSC10 e PSC20.

Os decaimentos das áreas dos espectros com a temperatura para os compósitos PSC10 e PSC20 foram melhor ajustados por uma curva composta pelas contribuições de Pauli e Antiferromagnética. A contribuição de Pauli é constante com a temperatura. Para o caso da contribuição antiferromagnética, considerando que a área do espectro é proporcional à suscetibilidade (χ), seu comportamento com a temperatura é expresso por [9]

$$\chi = C / (T + \theta)$$

onde C é uma constante, T é a temperatura, e θ é a temperatura de Néel, que é a temperatura na qual ocorre o ordenamento antiferromagnético. A equação anterior corresponde ao comportamento da suscetibilidade acima da temperatura de Néel, onde não ocorre o ordenamento.

Os ajustes realizados para o comportamento dos espectros dos compósitos PSC10 e PSC20 indicam que a temperatura de Néel para estas amostras é de 3,5 K. Este valor está dentro do intervalo (0,4 – 4,2 K) no qual foi observado o comportamento antiferromagnético para outro carbono amorfo [10].

Observa-se na figura 3.8 que o comportamento da área dos espectros do compósito PSC005 é melhor ajustado pela composição das contribuições de Pauli e de Curie, que pela soma das contribuições de Pauli e Antiferromagnética. A contribuição de Curie é expressa pela equação [9]

$$\chi = C / T$$

onde C é a constante de Curie, e T é a temperatura.

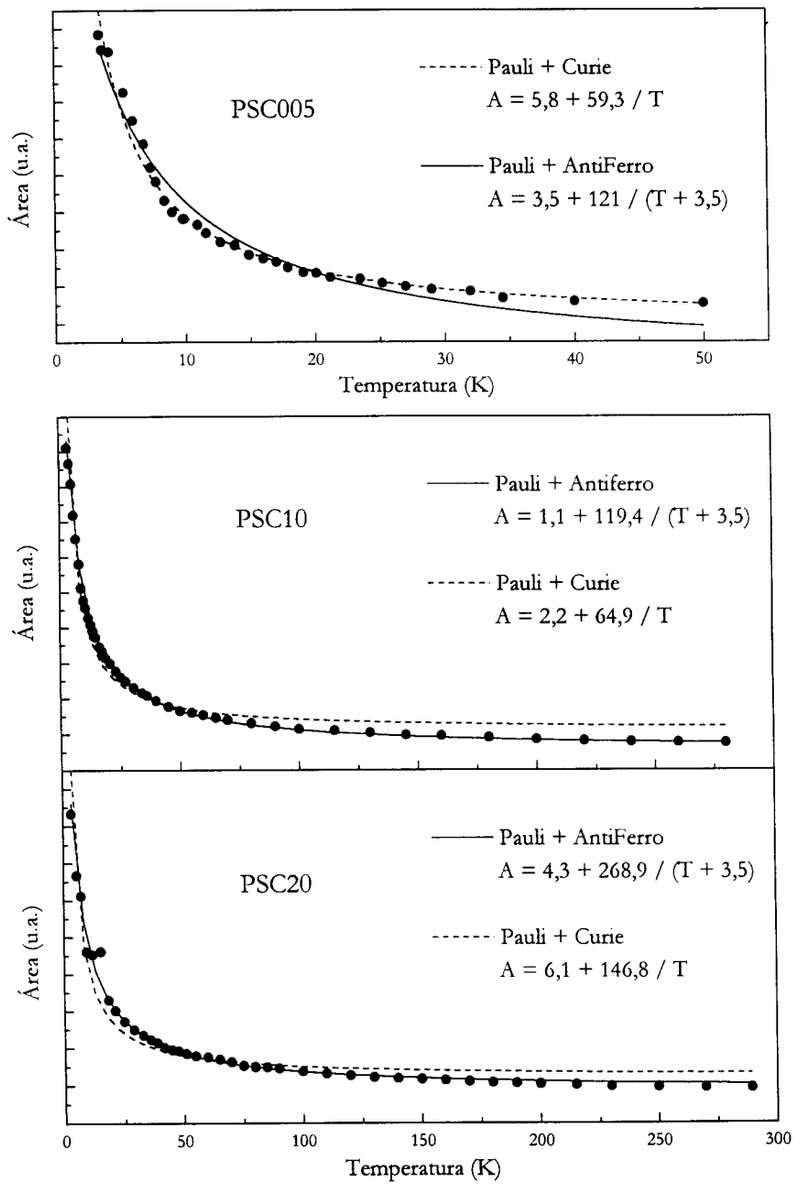

Figura 3.8. Comportamento das áreas dos espectros de RPE com a temperatura para os compósitos PSC005, PSC10 e PSC20.

Para procurar distinguir as contribuições sugeridas pelas variações das áreas dos espectros de RPE foram realizados ajustes, considerando a superposição de derivadas de linhas lorentzianas, sendo obtidas as áreas de cada linha, bem como seus fatores g, e suas larguras de linha. As variações destes parâmetros com a temperatura de aquisição do espectro serão apresentadas nas figuras a seguir. Este tratamento não foi realizado no compósito PSC50, pois conforme visto anteriormente na figura 3.4, esta amostra apresenta espectros mais complexos.

Na figura 3.9 são apresentadas as variações das áreas dos espectros de RPE com a temperatura para os compósitos PSC com 005, 10, 20 e 30% de carbono. Os espectros do compósito PSC005 foram ajustados por duas linhas lorentzianas, enquanto os espectros das amostras PSC10 e PSC20 foram ajustados considerando superposição de três linhas lorentzianas. Para o compósito PSC30 foram ajustadas duas linhas lorentzianas até 100 K, e a partir desta temperatura o espectro é composto por uma linha lorentziana e uma linha dysoniana. Acima de 240 K o espectro é ajustado somente por uma dysoniana.

Na figura 3.10 é apresentado o ajuste realizado no espectro do compósito PSC20, obtido a 25 K. São mostradas as três linhas lorentzianas consideradas no ajuste, bem como a subtração do ajuste pelo espectro experimental.

As variações dos fatores g com a temperatura para os espectros dos compósitos PSC005, PSC10, PSC20 e PSC30 são apresentadas na figura 3.11. Em todas as amostras é observada ao menos uma linha em que ocorre um máximo do fator g na região de 15 K. Um comportamento semelhante foi observado por Kosaka *et al.* [2] em nanotubos de carbono, sendo interpretado que o aumento do fator g com a temperatura, na região de baixas temperaturas, é consequência da interação entre elétrons localizados e elétrons de condução. Estes autores não explicaram a redução do fator g em temperaturas mais elevadas.

Chauvet *et al.* [5] também observaram em nanotubos um comportamento idêntico do fator g com a temperatura, e interpretaram a redução deste fator em temperaturas mais altas. De acordo com estes autores, esta redução de g, aumentando da sua diferença em relação ao elétron

livre (g = 2,0023), é dada pela expressão $\Delta g \sim \lambda/\Delta E$, onde λ é a energia de acoplamento spin-órbita, e ΔE é a energia de separação entre os estados acoplados. O comportamento do fator g com a temperatura estaria associado então, com a dependência de ΔE com a temperatura.

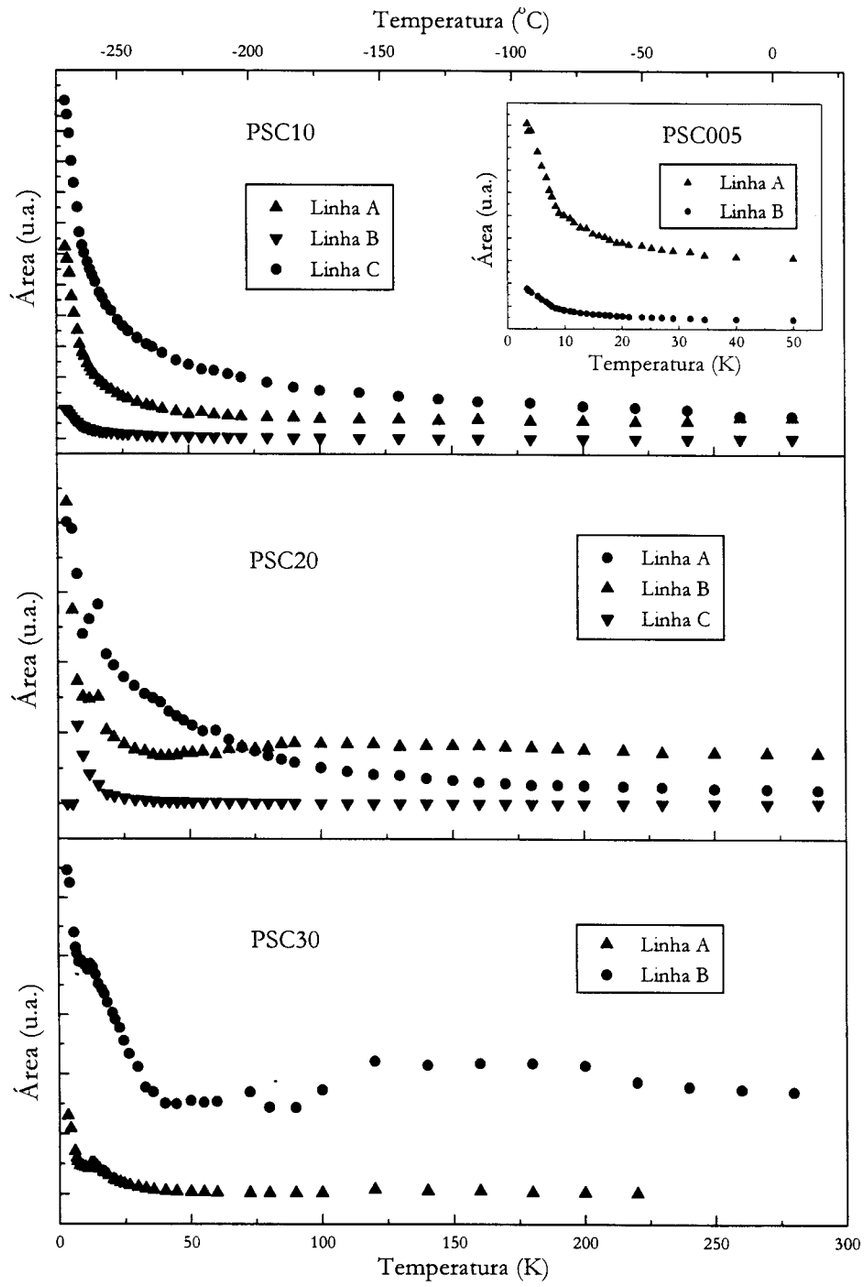

Figura 3.9. Variação das áreas das linhas lorentzianas com a temperatura para os espectros dos compósitos PSC005 (gráfico pequeno), PSC10, PSC20 e PSC30.

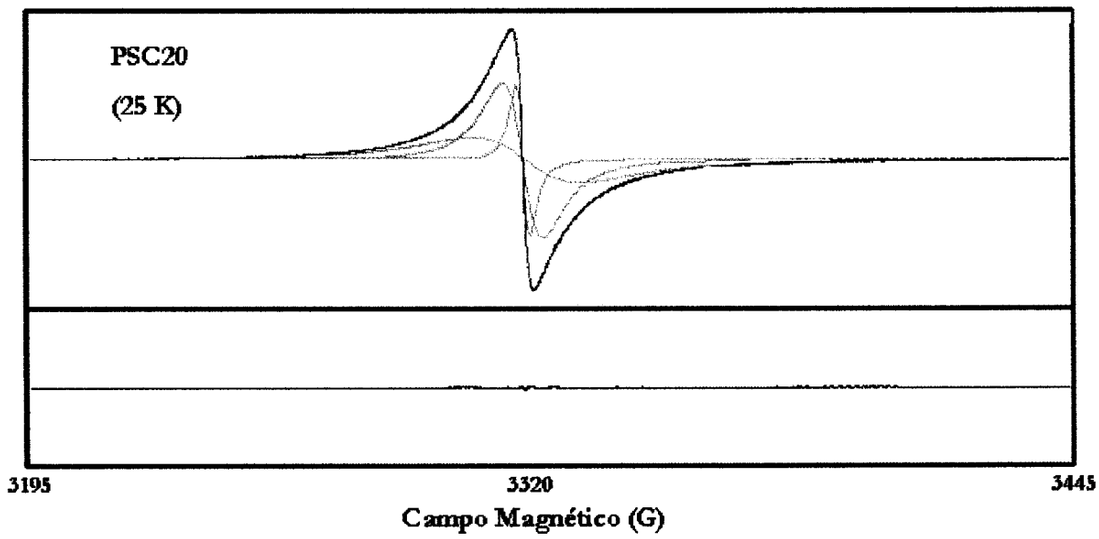

Figura 3.10. Espectro do compósito PSC20, obtido a 25K, e seu respectivo ajuste (linha vermelha). Na parte superior são apresentadas as três linhas lorentzianas consideradas no ajuste (linhas verdes). Na parte inferior é mostrada a curva obtida da subtração do ajuste no espectro experimental.

No compósito PSC10 observa-se que a linha C apresenta um máximo do fator g na região de 15 K. A linha A do compósito PSC20 apresenta mesmo comportamento, mas com uma maior variação de g, sugerindo que esta variação depende da concentração de carbono. Na amostra PSC30 o fator g da linha B reduz com a temperatura até 120 K. Porém, conforme mencionado antes, nesta temperatura o espectro deste compósito passa a ser ajustado com a superposição de uma linha lorentziana e uma linha dysoniana, alterando o comportamento com a temperatura.

Na figura 3.11 observa-se também que os outros fatores g correspondentes às outras linhas permanecem constantes com a variação da temperatura de aquisição do espectro.

As variações de larguras de linha com a temperatura para os espectros dos compósitos PSC005, PSC10, PSC20 e PSC30 são mostradas na figura 3.12. Na amostra PSC005 a linha A, que apresentou um máximo do fator g, aumenta a largura de forma linear com a temperatura. A

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

linha B, que não altera o fator g com a temperatura, apresenta largura de linha praticamente constante.

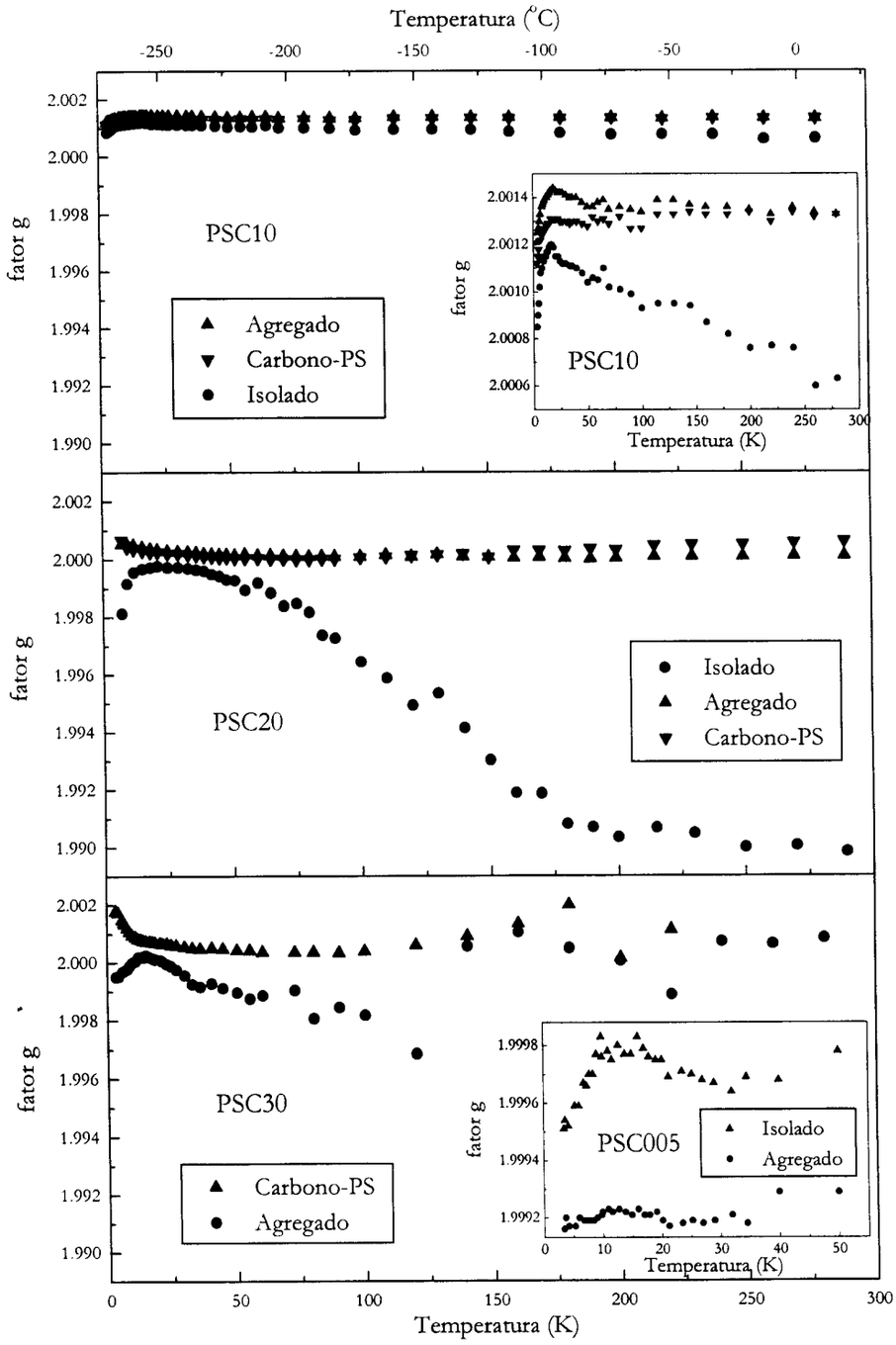

Figura 3.11. Comportamento dos fatores g com a temperatura para os espectros dos compósitos PSC005 (gráfico pequeno inferior) PSC10, PSC20 e PSC30.

Nos espectros dos compósitos PSC10 (linha B), PSC20 (linha C) e PSC30 (linha A) observa-se uma linha estreita. Esta linha diminui de intensidade com o aumento da temperatura, conforme observado na figura 3.9, e a dependência das áreas com a temperatura é proporcional a $1/T^n$, onde $n \approx 1$. Harbour *et al.* [11] observaram em compósitos poliméricos com partículas de carbono uma linha estreita com comportamento idêntico. Estes autores interpretaram que esta linha está associada à interação entre as partículas de carbono e o polímero.

Nos compósitos com 10, 20 e 30% de carbono observa-se o aumento da largura de linha com a temperatura, sendo que a linha C do compósito PSC10, a linha A do PSC20, e a linha B do PSC30 apresentam maiores variações na largura. Conforme apresentado na figura 3.11, estas linhas também apresentam maiores alterações do fator g com a temperatura. Nestas amostras pode-se observar ainda, que o aumento da concentração de carbono resulta no aumento das larguras de linha. Boulic *et al.* [12] e Brosseau *et al.* [13], observando o comportamento da largura de linha em compósitos poliméricos de carbono, associaram o aumento da largura de linha com uma maior distribuição do tamanho e do número dos agregados de partículas de carbono, em amostras mais concentradas.

O aumento da largura de linha com a temperatura foi observado por Di Vittorio *et al.* [14] em fibras de carbono. Foi interpretado que o aumento linear até 150 K é consequência da dependência da largura de linha (ΔH) com os tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2), que é expressa por

$$\Delta H \propto \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \right)$$

A largura de linha pequena observada em baixas temperaturas foi atribuída à forte interação dipolar, resultando num grande valor da relaxação T_2. Estes autores atribuíram a dependência linear com a temperatura como consequência da variação da relaxação spin-rede T_1.

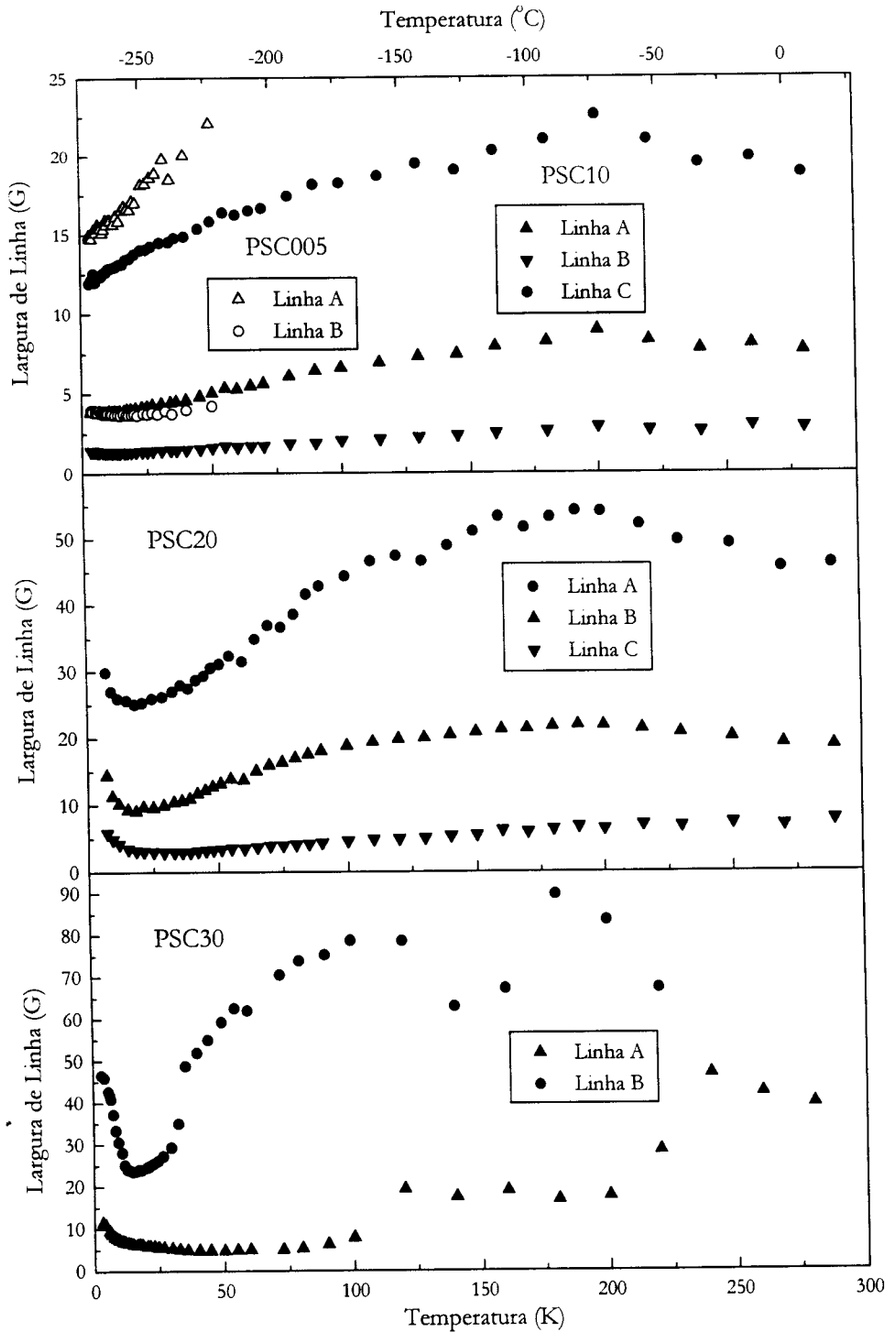

Figura 3.12. Variação das larguras de linha com a temperatura para os espectros dos compósitos PSC005, PSC10, PSC20 e PSC30.

No compósito PSC20 é observado um mínimo das larguras das linhas A e B na região entre 15 e 20 K. Este mínimo se apresenta mais acentuado na linha B do compósito PSC30, indicando que este mínimo esteja relacionado com a concentração de carbono.

Uma possível interpretação para o comportamento dos espectros de RPE dos compósitos com a concentração de carbono e a temperatura pode ser realizada considerando as interações entre as partículas de carbono, além da interação entre as partículas e o complexo polimérico.

Na preparação dos compósitos as partículas de carbono são dispersas por ultrassom, sendo distribuídas aleatoriamente, de forma que uma única amostra pode conter partículas isoladas e agregados de partículas, considerando que o carbono tende a se agrupar [8]. Além disso, podem ter agregados com diversos tamanhos, sendo esperado que em compósitos com maior concentração de carbono exista uma maior distribuição nos tamanhos dos agregados. Assim, para as partículas de carbono, podem ser classificadas as interações: i) entre partículas isoladas; ii) entre uma partícula isolada e um agregado de partículas; iii) entre partículas dos agregados. As duas primeiras podem ser consideradas iguais, se for admitido que os agregados não constituem domínios magnéticos, e portanto, podem ser "vistos" como uma partícula isolada.

Considerando a concentração das partículas de carbono nos compósitos, é esperado que em amostras com baixas concentrações ocorra a predominância das partículas isoladas. O aumento da concentração deve proporcionar o aumento do número e dos tamanhos dos agregados, formando um compósito mais heterogêneo. Em altas concentrações é esperado que grande parte da amostra seja constituída de agregados de carbono.

Observado a figura 3.9, pode-se sugerir que as linhas lorentzianas A e B, ajustadas nos espectros do compósito PSC005, referem-se às partículas de carbono isoladas e aos agregados de partículas, respectivamente. Nesta amostra a pequena concentração de carbono permite uma distribuição das partículas de forma que seja possível a formação de poucos agregados pequenos.

Na figura 3.9 pode-se observar que a linha associada às partículas isoladas possui maior área, sendo avaliado que esta área é aproximadamente seis vezes maior que a linha associada ao agregados. Assim, pode-se estimar que aproximadamente 14% das partículas de carbono do compósito PSC005 estão agregadas.

Para as partículas isoladas (linha A) ocorre um máximo do fator g na região de 15 K, e um aumento constante da largura de linha com a temperatura de aquisição do espectro. A redução do fator g com a diminuição da temperatura, abaixo de 15 K, sugere que neste intervalo de temperatura ocorre uma redução do campo local do elétron desemparelhado nas partículas de carbono. Uma possível explicação para este comportamento é a interação entre os elétrons deslocalizados e localizados [2].

Na região de temperaturas acima de 15 K, pode-se considerar a relação entre a largura de linha e os tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2)

$$\Delta H \propto \left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \right)$$

Assim, o aumento da largura de linha com a temperatura é consequência da redução do tempo de relaxação spin-rede (T_1), causado pelo aumento das flutuações de campo local ocorrido em temperaturas mais altas.

Ainda para o compósito PSC005, o fator g e a largura de linha associados aos agregados (linha B) permanecem constantes com a variação da temperatura, indicando que neste caso não ocorrem alterações nas interações entre as partículas de carbono nos agregados no intervalo de temperatura em que foram realizadas as medidas.

Os espectros do compósitos PSC10 foram ajustados pela superposição de três linhas lorentzianas. Observando a figura 3.9 pode-se sugerir que a linha C corresponda às partículas de carbono isoladas, a linha A às partículas dos agregados, e a linha B esteja associada com a interação entre o as partículas de carbono e o complexo polimérico. Esta última interação pode

não ter sido observada no compósito PSC005 devido à pequena quantidade de partículas de carbono.

Para o compósito PSC10, a pequena área da linha B (figura 3.9) e sua variação com a temperatura, associada à sua pequena largura de linha (figura 3.12), constitui características idênticas às encontradas por Harbour *et al.* [11] para a linha associada com a interação entre as partículas de carbono e o polímero.

O comportamento das áreas das lorentzianas com a temperatura (figura 3.9) indica a predominância da linha associada às partículas isoladas (linha C). Porém, a diferença entre as contribuições das partículas isoladas e dos agregados (linha A) é reduzida com o aumento da temperatura, sendo que acima de 250 K as duas linhas possuem mesma área, sugerindo contribuições equivalentes.

A linha correspondente às partículas isoladas (linha C) apresenta um máximo do fator g na região de 15 K. Abaixo desta temperatura nota-se uma queda abrupta, assim como foi observado no compósito PSC005. Acima de 15 K o fator g desta linha decai com a temperatura. De acordo com Chauvert *et al.* [5] este comportamento pode ser atribuído à variação da energia ΔE de separação entre os estados spin-órbita acoplados. O aumento da diferença Δg entre o fator g medido e o fator do elétron livre ($g = 2{,}0023$), observado na figura 3.11, é dado por $\Delta g \sim \lambda/\Delta E$, onde λ é a energia de acoplamento. É esperado que o efeito da interação spin-órbita seja mais importante nas partículas de carbono isoladas, o que indica a associação da linha C do compósito PSC10 com as partículas isoladas.

O aumento das larguras de linha com a temperatura pode estar associado à redução da relaxação T_1, conforme mencionado anteriormente. O fato da linha atribuída às partículas isoladas possuir largura maior que a linha atribuída aos agregados pode estar relacionado com a maior distribuição de campos locais em que são submetidos as partículas isoladas.

Os espectros do compósito PSC20 também foram ajustados por três lorentzianas. De acordo com as atribuições realizadas para os compósitos com menor concentração de carbono,

pode-se associar a linha A com as partículas isoladas, a linha B com agregados, e a linha C com a interação entre o carbono e o complexo polimérico.

O comportamento das áreas das linhas do compósito PSC20 (figura 3.9) sugere que acima de 75 K a maioria das partículas de carbono estão em forma de agregados (linha B), sendo que acima de 220 K aproximadamente 75% da área do espectro corresponde a estes agregados. A concentração de 20% de carbono nos compósitos PSC corresponde ao limite de percolação, sendo observado o aumento de quatro ordens de grandeza na condutividade elétrica destes materiais [6]. Assim, é esperado que o compósito PSC20 seja constituído por um grande número de agregados de partículas de carbono.

A maior concentração de carbono no compósito PSC20, em relação ao compósito PSC10, provocou uma maior variação do fator g com a temperatura, para a linha associada às partículas isoladas (figura 3.11). Considerando que esta mudança esteja relacionada com a spin-órbita ($\Delta g \sim \lambda/\Delta E$), a maior variação está relacionada com a maior redução de energia entre os níveis de acoplamento ΔE mediante o aumento da temperatura. Esta maior redução é consistente com o aumento da concentração de carbono.

O compósito PSC30 foi ajustado por duas linhas até a temperatura de 220 K. Pode-se sugerir que a linha A esteja associada com os agregados de carbono. A linha B pode corresponder à interação entre o carbono e o complexo.

A maior concentração de carbono no compósito PSC30 implica maior quantidade de agregados, em relação ao compósito PSC20, conforme pode ser observado na figura 3.9. A comparação entre as áreas das linhas A e B indica que 99% das partículas de carbono estão formando agregados. Nesta amostra o comportamento das linhas é mais complexo que nas amostras menos concentradas.

A variação das larguras de linha com a temperatura para os compósitos PSC20 e PSC30 apresentam um mínimo na região de 15 K (figura 3.12). A presença deste mínimo pode estar relacionado com o máximo do fator g nesta mesma região (figura 3.11). Foi sugerido que a

diminuição do fator g com a redução da temperatura fosse consequência da interação entre os elétrons localizados e deslocalizados [2]. Considerando a dependência da largura de linha com os tempos de relaxação T_1 e T_2, esta interação deve ser tal que proporcione o aumento destes tempos de relaxação.

Comparando os compósitos PSC10, PSC20 e PSC30, o aumento da concentração de carbono resulta no aumento das larguras de linha associadas às partículas isoladas e aos agregados. Este aumento pode ter sido consequência da menor homogeneidade das amostras mais concentradas. De acordo com Boulic *et al.* e Brosseau *et al.* [12,13] é possível que o aumento do número e dos tamanhos dos agregados aumentem a largura de linha.

Considerando o comportamento das áreas dos espectros completos (figura 3.9), e associando às variações de área, fator g e larguras de linha, obtidas dos ajustes, pode-se sugerir que a contribuição de Pauli esteja associada com os agregados das partículas de carbono, enquanto a interação antiferromagnética esteja relacionada com as partículas isoladas. No compósito PSC005 as partículas isoladas estão mais distantes, não sendo possível a interação antiferromagnética. Assim, neste compósito as partículas isoladas correspondem à contribuição de Curie.

3.3. Conclusões

A partir da variação dos espectros de RPE com a temperatura foi possível sugerir as interações entre:

i) partículas de carbono dentro dos agregados;

ii) partículas de carbono isoladas;

iii) partículas de carbono e o complexo polimérico.

Pode-se sugerir que as interações entre as partículas dentro dos agregados estão associadas à contribuição de Pauli para a suscetibilidade eletrônica, enquanto as partículas isoladas estão relacionadas com a contribuição antiferromagnética, com a temperatura de Néel de 3,5 K.

As interações presentes nos compósitos PSC poderiam ser melhor compreendidas a partir da utilização de RPE pulsada, pois as interações entre as partículas isoladas, as partículas dos agregados, bem como a interação entre as partículas e o complexo polimérico, certamente implicam diferentes tempos de relaxação, que devem ter diferentes comportamentos com a temperatura.

3.4. Referências Bibliográficas

[1] Walmsley, L., **J. Magn. Reson. A, 1996**, 122, 209.

[2] Kosaka, M., Ebbesen, T.W., Hiura, H., Tanigaki, K., **Chem. Phys. Lett., 1995**, 233, 47.

[3] di Vittorio, S.L., Enoki, T., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Endo, M., Nakajima, T., **Phys. Rev. B, 1992,** 46 (19), 12723.

[4] WinEPR Simfonia, versão 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, **1994-96**.

[5] Chauvert O., Forro, L., Bacsa, W., Ugarte, D., Doudin, B., Heer, W. A., **Phys. Rev. B, 1995**, 52:(10), R6963.

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

[7] Adriaanse, L.J., Brom, H.B., Michels, M.A.J., Brokklen-Zip, J.C.M., **Phys. Rev. B**, 1997, 55:(15), 9383.

[8] Liu, C.-C., Walters, A.B., Vannice, M.A., **Carbon, 1995**, 33:(12), 1699.

[9] Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., **Solid State Physics**, Harcourt Brace College Publishers, **1976**.

[10] Mrozowski, S., **J. Low Temp. Phys., 1979**, 35:(3-4), 231.

[11] Harbour, J.R., Walzak, M.J., Veregin, R.P., **J. Colloid Interface Sci., 1990**, 138:(2), 380.

[12] Boulic, F., Brosseau, C., Le Mest, Y., Loaëc, J., Carmona, F., **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 1998, 31, 1904.

[13] Brosseau, C., Boulic, F., Queffelec, P., Bourbigot, C., Le Mest, Y., Loaec, J., Beroual, A., **J. Appl. Phys., 1997**, 81:(2), 882.

[14] di Vittorio, S.L., Nakayama, A., Enoki, T., Dresselhaus, M.S., Endo, M., Shindo, N., **J. Mater., Res., 1993**, 8:(9), 2282.

CAPÍTULO IV

CRISTALIZAÇÃO DO VIDRO FLUOROINDATO IZBS

Neste capítulo é apresentado um estudo da cristalização do vidro fluoroindato IZBS, sendo utilizados Calorimetria Diferencial (CD), Difração de Raio-X (DRX) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para acompanhar as alterações ocorridas mediante tratamentos térmicos.

4.1. Preparação do Vidro

Foi preparado o vidro fluoroindato com a composição $40InF_3$ - $20ZnF_2$ - $20BaF_2$ - $20SrF_2$, identificado pela sigla IZBS. A preparação foi realizada a partir da mistura dos compostos In_2O_3, ZnF_2, BaF_2, SrF_2 e $NH_4F.HF$, sendo que todos os compostos são provenientes da empresa Merck. A mistura é colocada num cadinho de platina e aquecida à temperatura de 300°C. A adição do bifluoreto de amônia tem como utilidade trocar o oxigênio do óxido de índio por flúor, para ser formado o fluoreto de índio (InF_2). Esta reação se processa durante o aquecimento da mistura, ocorrendo também a eliminação da amônia por evaporação.

A amônia e o flúor excedente são eliminados com aquecimentos de 300°C a 500°C com intervalos de 50°C. A duração dos intervalos é determinada pelo fim da evaporação da amônia para cada temperatura. Após esta etapa a mistura é aquecida até 800°C durante uma hora, sendo posteriormente retirada do forno e colocada num molde de latão, previamente aquecido a 260°C. O choque térmico provoca a formação do vidro, que permanece no molde aquecido por quatro horas

para serem eliminadas as tensões internas provocadas durante sua formação. As preparações foram realizadas no laboratório do Grupo de Materiais do IFSC.

4.2. Calorimetria Diferencial

Foram realizadas medidas de calorimetria diferencial (CD, ou DSC, em inglês) no vidro IZBS para se obter suas temperaturas características e suas alterações mediante tratamentos térmicos. Foi utilizado o equipamento TA2910 da empresa TA, sendo adotadas para todas as medidas a taxa de aquecimento de 10°C por minuto, e a massa de 10 mg para cada amostra. Este equipamento pertence ao Grupo de Materiais Fotônicos, da UNESP de Araraquara.

Na figura 4.1 são apresentados os termogramas obtidos para o vidro IZBS não aquecido (a) e aquecidos a 300°C (b), 340°C (c), 360°C (d), 380°C (e). As temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas a partir do termograma do vidro não aquecido (a), sendo incluídas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização. Os aquecimentos foram realizados no período de 20 minutos.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro IZBS é $\approx$ 300°C. A forma na qual foi obtido este valor é indicado na figura 4.1. O deslocamento na linha de base antes e depois de T_g é consequência da diferença na capacidade térmica (C_p) nas fases sólida e líquida da amostra. A magnitude deste deslocamento decresce se a amostra é parcialmente cristalizada, e é nulo depois que o vidro é completamente cristalizado. Observando a figura 4.1, nota-se que os vidros tratados a 300°C (b) e 340°C (c) permanecem com uma considerável porção vítrea, enquanto o vidro aquecido a 360°C (d) o processo de cristalização é quase completado.

O pico de cristalização no vidro não aquecido (a) possui uma forma complexa, sendo observados dois "ombros" antes do máximo do pico exotérmico ($\approx$400°C). Os tratamentos

térmicos alteram a forma deste pico, de forma que a intensidade do primeiro "ombro" aumenta de forma que ele aparece como um pico distinto, sendo mais estreito no vidro aquecido a 300°C (b) que no vidro aquecido a 340°C (c). Enquanto isso, a posição do máximo da cristalização permanece constante.

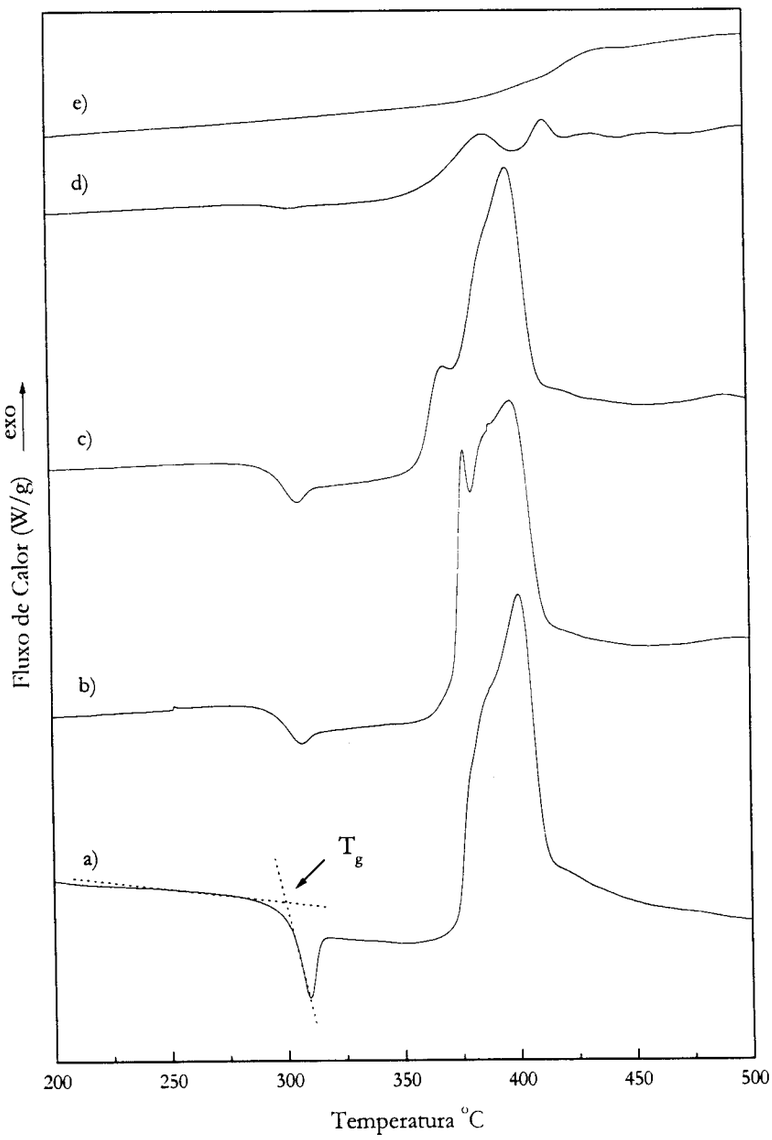

Figura 4.1. Termogramas de CD do vidro IZBS não aquecido (a), e dos vidros IZBS tratados termicamente a 300°C (b), 340°C (c), 360°C (d) e 380°C (e).

Os tratamentos térmicos acima de T_g devem induzir nucleação extra e aumentar o número de cristais que crescem numa determinada temperatura. Assim, a cristalização completa é mais rápida, e o máximo do pico exotérmico é deslocado para temperaturas menores. Entretanto, a observação dos termogramas de CD da figura 4.1 sugerem um mecanismo de crescimento de cristais mais complexo.

O mecanismo mencionado anteriormente pode ser aplicado quando é crescida uma única fase a partir dos núcleos gerados durante os tratamentos térmicos. No caso do vidro IZBS pode-se afirmar que existem quatro conjuntos de fases cristalinas envolvidas no processo de devitrificação, associadas com quatro componentes do pico exotérmico. Não se pode fazer considerações a respeito das estruturas cristalográficas e o número de componentes químicos envolvidos nos processos de cristalização.

Os conjuntos de fases cristalinas são designados pelas letras A, B, C e D. Num primeiro tratamento térmico pode ocorrer a transformação do vidro (V_i) numa fase ainda vítrea (V_{ii}) e outra cristalina (A):

$$V_i \rightarrow V_{ii} + A \qquad (1)$$

Os núcleos gerados no aquecimento em T_g (300°C) formam apenas a fase A, e portanto, o pico de cristalização correspondente a esta fase aumenta de intensidade. Este pico aparece como um "ombro" no termograma do vidro não aquecido (a) e se torna mais diferenciado no vidro aquecido a 300°C (b). Quando a temperatura de tratamento aumenta, uma parte dos cristais da fase A já estão formados, e a entalpia liberada no aquecimento é menor. Isto é consistente com a figura 4.1, onde é observado que o primeiro pico de cristalização no vidro aquecido a 340°C (c) é localizado numa temperatura menor e possui menor intensidade.

Numa segunda etapa de aquecimento existem dois mecanismos possíveis para a cristalização do vidro V_{ii}. Um destes mecanismos considera que somente o vidro remanescente V_{ii} é envolvido no processo de cristalização, de acordo com a equação

$$V_{ii} \rightarrow V_{iii} + B, \quad (2)$$

Onde V_{iii} é uma parte vítrea que permanece na amostra depois da formação da estrutura B. No outro mecanismo é considerada a reação química envolvendo a fase cristalina A

$$V_{ii} + A \rightarrow V_{iii} + B. \quad (3)$$

O vidro que permanece finalmente cristaliza na estrutura C

$$V_{iii} \rightarrow C. \quad (4)$$

De acordo com este mecanismo, a fase cristalina A cresce primeiro no vidro não aquecido (a) e nos vidros aquecidos a 300°C (b) e 340°C (c), restando ainda a fase amorfa V_{ii}. Como os estágios dos tratamentos térmicos não produzem núcleos da fase B, a nucleação é homogênea e não existe variação na posição dos dois picos exotérmicos seguintes. Não existe uma quantidade significante de fase vítrea V_{iii} cristalizada antes da medida de CD. Para o vidro aquecido a 360°C (d) a alta temperatura de aquecimento induz uma cristalização parcial da fase V_{iii}, e os cristais correspondentes, que permaneceram no vidro, agem como sítios nucleantes para o final do processo de devitrificação. Como consequência, o pico é deslocado para uma temperatura menor.

O último pico exotérmico que aparece no termograma do vidro aquecido a 360°C (d) pode corresponder ao estágio final de cristalização (fase D) de um resíduo amorfo ou do resultado de uma reação sólida, envolvendo alguns compostos cristalinos produzidos pelo processo de devitrificação. O termograma de CD do vidro aquecido a 380°C sugere que algumas transformações adicionais ocorrem acima de 400°C. Esta hipótese não é contraditória com os outros termogramas, mas necessita de mais estudos para ser confirmada.

Na figura 4.2 é mostrada a variação da área do pico de cristalização com a temperatura de tratamento térmico. A área é proporcional a quantidade de fase vítrea que se cristaliza durante a medida de CD. Então, o decréscimo desta área significa o aumento da porção cristalizada para

cada tratamento. De acordo com a figura 4.2 no aquecimento em 340°C é iniciado o processo de cristalização.

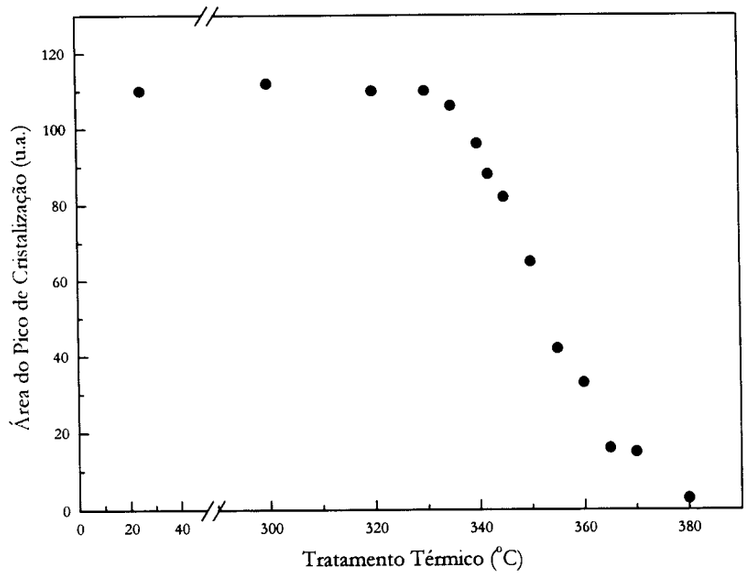

Figura 4.2. Comportamento da área do pico de cristalização de CD com a temperatura de tratamento térmico.

4.3. Difração de Raio-X

Para verificar a formação de estruturas cristalinas no vidro IZBS foi realizada medida de Difratometria de Raio-X (DRX), utilizando a radiação Cu K-α. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Cristalografia do IFSC.

Na figura 4.3 são apresentados os difratogramas dos vidros aquecidos a 360°C (a), 380°C (b) e 400°C (c). Observa-se que o vidro tratado a 360°C (a) apresenta bandas largas características de materiais amorfos.

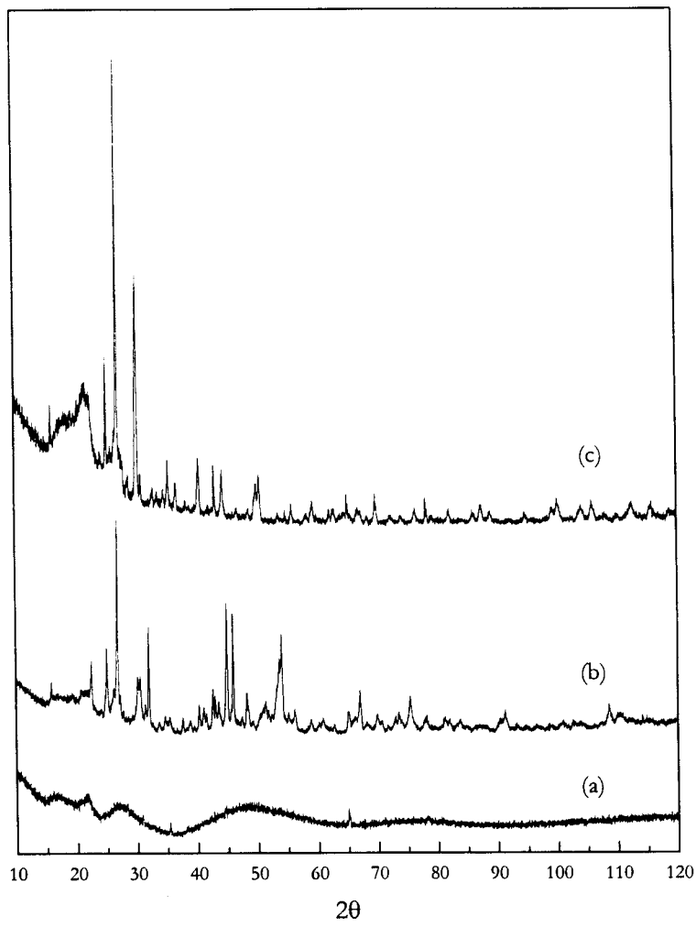

Figura 4.3. Difratogramas de Raio-X dos vidros IZBS tratados a 360°C (a), 380°C (b) e 400°C (c).

O tratamento térmico a 380°C (b) produz muitos picos de difração, e no vidro aquecido a 400°C (c) alguns destes picos não são observados. Isso indica que estes picos correspondem à estruturas metaestáveis, que se transformam em outras fases cristalinas mediante tratamento térmico em temperaturas mais elevadas. Um comportamento similar foi observado por Karnet *et al.* [1] num vidro fluorozirconato, onde foi verificada a transição de fase β-α das estruturas de BaF_2 e $BaZrF_6$ em amostras tratadas termicamente.

Para os vidros estudados nesta tese foram comparados os picos de maior intensidade dos difratogramas com os picos das fichas cristalográficas para a tentativa de identificação das

estruturas formadas no vidro. Os picos de maior intensidade dos difratogramas mostrados na figura 4.3 sugerem a presença das estruturas cristalinas de γ-InF_3, Ba_2ZnF_4, In_2O_3, Sr_2InF_7, BaF_2 e ZnF_2. Porém, devido a complexidade dos difratogramas, não foi possível identificar exatamente quais destas fases cristalinas estão presentes no vidro cristalizado.

4.4. Ressonância Magnética Nuclear

Para se obter informações a respeito de movimentos do ^{19}F na matriz vítrea, bem como as mudanças que ocorrem no processo de cristalização, foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos núcleos ^{19}F. Foram obtidos os tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2), utilizando as sequências de pulsos de saturação-recuperação e spin-eco, respectivamente [2]. As medidas foram realizadas com o equipamento pertencente ao Grupo de Ressonância do IFSC, sendo utilizado a frequência de 36 MHz. Os dados de RMN foram obtidos e tratados a partir do programa NMR, preparado pelo prof. Dr. Cláudio J. Magon.

Na figura 4.4 são apresentados os comportamentos dos tempos de relaxação T_1 e T_2 com os tratamentos térmicos. O primeiro ponto dos dois gráficos, em 25°C, corresponde ao vidro não aquecido. Todas estas medidas dos tempos de relaxação foram realizadas em temperatura ambiente.

No vidro não aquecido e nos vidros tratados até 350°C a recuperação da magnetização longitudinal é descrita por uma única exponencial, associada a um único tempo de relaxação T_1. Porém, nos vidros aquecidos a partir de 360°C a relaxação longitudinal é composta por duas exponenciais, relacionadas com os tempos de relaxação $T_1(A)$ e $T_1(B)$. Observou-se que ambos tempos aumentam com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

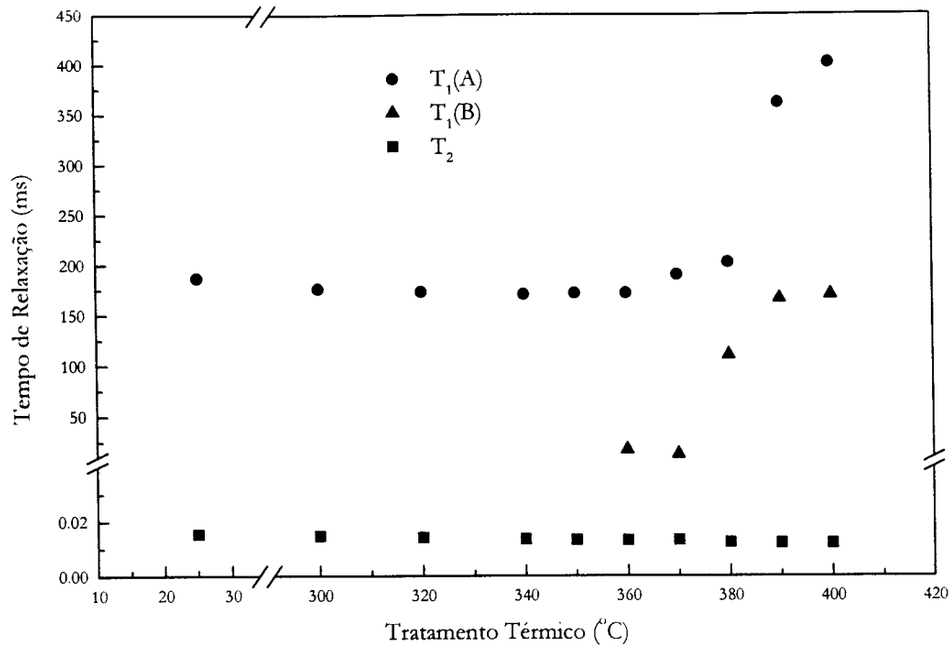

Figura 4.4. Comportamento dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) do ^{19}F com a temperatura de tratamento térmico.

A amplitude relativa da exponencial associada ao tempo de relaxação mais longo ($T_1(A)$) aumenta com a temperatura de aquecimento. Considerando que a amplitude é proporcional ao número de núcleos ^{19}F, e que o aquecimento numa temperatura maior propicia a cristalização de um volume maior do vidro, pode-se associar o tempo de relaxação $T_1(A)$ com os núcleos ^{19}F presentes nas fases cristalizadas do vidro. Assim, o maior valor do tempo de relaxação $T_1(A)$ em comparação a $T_1(B)$ indica que os núcleos de ^{19}F localizados nas fases cristalinas possuem maior mobilidade que os núcleos presentes na fase amorfa do vidro IZBS [3].

O tempo de relaxação spin-spin T_2 praticamente não é alterado pelos tratamentos térmicos. O tempo de relaxação T_2 depende da temperatura e da interação dipolar [2], que depende da distância entre os núcleos de ^{19}F. O fato de ser observado apenas um tempo de relaxação T_2 todas as temperaturas de tratamento térmico indica que a distância média entre do

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

núcleos de ^{19}F é constante, independente desses núcleos se localizarem na fase amorfa ou cristalina da amostra.

Os dois tempos de relaxação T_1 observados a partir do tratamento térmico a 360°C (figura 4.4) sugerem o processo de cristalização do vidro IZBS. Porém, os dados de CD mostrados na figura 4.2 indicam que a cristalização inicia no aquecimento a 340°C. Esta aparente contradição é consequência da diferença de tratamentos térmicos em que o vidro foi submetido. Os aquecimentos foram realizados no período de 20 minutos. Entretanto, as medidas de RMN foram realizadas nos vidros previamente aquecidos num forno, recebendo choque térmico tanto no aquecimento, quanto no resfriamento. Por outro lado, para as medidas de CD as amostras foram tratadas no próprio equipamento. Assim, a diferença na temperatura do início da cristalização é resultado da inércia da temperatura no equipamento de CD, principalmente no final do tratamento térmico.

Os comportamentos das taxas de relaxação spin-rede (T_1^{-1}) e spin-spin (T_2^{-1}) em função da temperatura são apresentados na figura 4.5. Para o vidro não aquecido e o vidro tratado a 300°C a taxa T_1^{-1} praticamente não se altera entre -30 e 90°C. O vidro aquecido a 400°C o tempo de relaxação $T_1(B)$ sofre uma pequena variação no intervalo entre -30 e 50°C, indicando uma lenta mobilidade dos núcleos de ^{19}F nesta faixa de temperatura. Entretanto, $T_1(A)$ aumenta acima de 0°C. De acordo com o modelo BPP [4] era esperado que o comportamento da relaxação spin-rede nessa região apresentasse uma curva simétrica, considerando que os movimentos iônicos são isotrópicos. Porém, o gráfico da figura 4.5 sugere a presença de um largo mínimo em torno de 0°C, indicando a existência de uma distribuição de movimentos iônicos.

A dependência de $T_1(A)$ com a temperatura, acima de 0°C, sugere que o processo de relaxação seja dominado pela difusão do ^{19}F. Quando a temperatura aumenta a difusão iônica torna-se apreciável, e o momento magnético nuclear é sujeito a um campo magnético aleatoriamente dependente do tempo, que induz a magnetização nuclear relaxar dinamicamente.

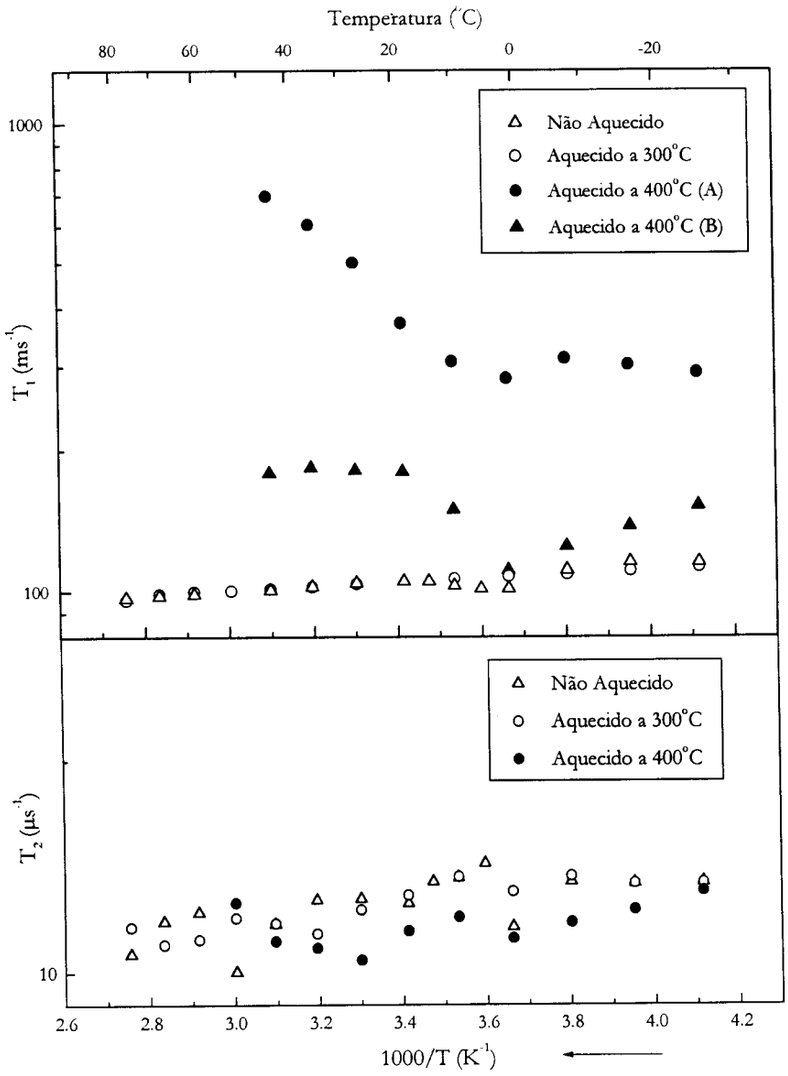

Figura 4.5. Comportamento dos tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2) com a temperatura, para o vidro IZBS não aquecido e os vidros aquecidos a 300°C e 400°C. A seta no eixo de 1000/T indica o sentido no qual foram realizadas as medidas.

Em particular, para núcleos com spin ½, como o ^{19}F, a relaxação nuclear resulta da modulação da interação dipolo-dipolo pelos movimentos iônicos. Na maioria dos casos, a taxa de relaxação deve depender da temperatura através do tempo de correlação efetivo, τ, expresso pela lei de Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_BT)$, onde E_a é a energia de ativação, τ_0 é um pré-fator.

Considerando a aproximação harmônica para um potencial periódico, onde os íons se movem, a frequência τ_0^{-1} pode ser interpretada como uma frequência vibracional, da ordem da frequência de um fônom óptico, 10^{12} a 10^{13} s^{-1}. Este tempo de correlação define a escala de tempo para as mudanças do campo magnético local sentido pelos núcleos ressonantes, e pode ser interpretado como o tempo característico do processo de transporte.

A variação dos tempos de relaxação T_1 mostrada na figura 4.5 indica a mobilidade dos núcleos de ^{19}F. Porém, o tempo de relaxação spin-spin (T_2) permanece praticamente constante, indicando que neste mesmo intervalo de temperatura o tempo de correlação associado ao movimento do ^{19}F é elevado ($\omega_0\tau>>1$).

O comportamento de $T_1(A)$ com a temperatura para o vidro aquecido a 400°C apresenta um largo pico assimétrico próximo de 0°C, muito similar aos compostos ternários com estrutura de fluoritas [5], e também nos vidros fluoretos sob elevadas temperaturas onde, como mencionado anteriormente, os movimentos iônicos difusivos são responsáveis pela dependência da relaxação nuclear com a temperatura. A origem da assimetria do mínimo pode ser atribuída pelo decaimento rápido da função de correlação, onde para um pequeno tempo t, comparado com τ, decai mais rápido que uma exponencial, $\exp(-t/\tau)$, que é característica do modelo de Bloemberger-Purcell-Pound (BPP) [4]. Neste modelo, este efeito aumenta a taxa de relaxação (T_1^{-1}) em baixas temperaturas (onde $\omega_0\tau>>1$), e quebra a simetria do gráfico de T_1 x 1/T, prevista no modelo BPP. Entretanto, para tempos de correlação muito pequenos ($\omega_0\tau<<1$), isto é, para temperaturas acima do mínimo da relaxação spin-rede, τ governa o decaimento da função de correlação, como no modelo BPP. Esta interpretação permite determinar a energia de ativação para o movimento de difusão do ^{19}F. Considerando que a medida foi realizada com frequência de 36 MHz ($\omega_0 = 2{,}26.10^8$ rad/s), pode-se obter do gráfico de $T_1(A)$ x T^{-1} que $E_a = 0{,}18 \pm 0{,}01$ eV e $\tau_0 = (1{,}5 \pm 0{,}8).\ 10^{-12}$ s. Este valor de energia de ativação do ^{19}F é consistente com os valores obtidos para outros vidros fluoretos [3,6] e fluoretos condutores iônicos [7]. A existência de uma

distribuição de energias de ativação num sistema desordenado pode justificar o mínimo assimétrico na curva de T_1. No caso do vidro fluoreto, a desordem surge da ocupação aleatória dos sítios catiônicos em diferentes fases de fluoretos na amostra aquecida. Nesta estrutura desordenada os íons se movimentam por diversos caminhos (alturas de barreiras), levando a um processo de difusão inomogêneo. De acordo com o modelo BPP [4], a hipótese de uma distribuição de alturas de barreiras é qualitativamente equivalente a uma função de correlação não exponencial.

Nos vidros tratados até a temperatura de 350°C pode-se concluir que os acoplamentos dipolo-dipolo entre spins idênticos (F-F) e spins não idênticos (F-In, F-Zn) [8] consistem nas interações magnéticas predominantes nos vidros fluoroindatos.

Para um sistema de pares de spins ½ (como ^{19}F-^{19}F) em contato com um banho térmico a uma temperatura T, e sob um campo magnético $B=\omega/\gamma$, a relaxação spin-rede pode ser expressa por $T_1^{-1}(\omega_0,\tau) \approx A.J(\omega_0,\tau)$, onde A é a medida da interação dipolo-dipolo, determinada pela geometria da estrutura e o número de núcleos interagentes. $J(\omega_0,\tau)$ é a soma da densidade espectral, que depende da frequência de Larmor e outros parâmetros característicos do movimento. Em materiais viscosos o tempo de correlação τ é diretamente proporcional a viscosidade, e inversamente proporcional a temperatura, $\tau \propto \eta/T$ [9].

De acordo com os resultados de CD e DRX discutidos anteriormente, a fase vítrea e as diferentes fases cristalinas metaestáveis são dispersas nos vidros aquecidos em temperaturas acima de 350°C. É conhecido que a viscosidade de vidros ZrF_4 aumenta rapidamente com o decréscimo da temperatura, aproximando de 10^{12} Pa s próximo da transição vítrea, e 10^{-2}-10^{1} Pa s em temperaturas acima de T_c [10]. Choi e Frischat [11] também observaram que a densidade aumenta com a quantidade da fase cristalina, durante o processo de cristalização de vidros fluorozirconatos. Todas as mudanças físicas que ocorrem durante o processo de cristalização, adicionadas a diferença na mobilidade dos núcleos de ^{19}F tais como o

desenvolvimento de fases cristalinas, devem afetar a interação dipolo-dipolo (A) e a densidade espectral ($J(\omega_0,\tau)$). Assim, decréscimo da viscosidade observado nos vidros fluoretos tratadas em altas temperaturas pode explicar qualitativamente a tendência da relaxação spin-rede dos vidros aquecidos acima de 350°C.

4.5. Conclusões

Foram estudados os processos de nucleação e cristalização que ocorrem nos vidros fluoroindatos IZBS mediante tratamentos térmicos, sendo apresentados dados de CD, DRX e RMN. Os aquecimentos produzem um largo pico exotérmico composto por diversos picos de cristalização nos termogramas de CD. O mecanismo de cristalização proposto é consistente com os dados obtidos DRX.

A relaxação spin-rede do núcleo de ^{19}F é claramente influenciada pelo processo de cristalização, sendo observado dois T_1 para os vidros aquecidos em temperaturas acima de 360°C. O movimento iônico do ^{19}F foi claramente observado na amostra aquecida a 400°C. Os parâmetros de ativação do movimento (E_a, τ_0) obtidos da dependência de T_1 com a temperatura são consistentes com os valores de outros fluoretos condutores iônicos.

4.6. Referências Bibliográficas

[1] Kanert, O., Dieckofer, J., Kulchler, R., **J. Non-Cryst. Solids, 1996**, 203, 252.

[2] Fukushima, E., Roeder. S.B.W., **Experimental Pulse NMR, 1981**, Addison-Wesley.

[3] Bray, P.J., Hintenlang, D.E., Mulkern, R.V., Greenbaum, S.G., Tran, D.C., Drexhage, M., **J. Non-Cryst. Solids, 1983**, 56, 27-32.

[4] Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V., **Phys. Rev., 1948**, 73 (7), 679.

[5] Donoso, J.P., Oliveira, L.N., Panepucci, H., Cassanho, A., Guggenheim, H., **J. Phys. C, 1986**, 19, 963.

[6] Ray, C.S., Day, D.E., **J. Am. Ceram. Soc., 1990**, 73, 439.

[7] Kulchler, R., Kanert, O., Fricke, M., Jain, H., Ngai, K.L., **J. Non-Cryst. Solids, 1994**, 172-173, 1373.

[8] Boyce, J., Huberman, B.A., **Phys. Rep., 1979**, 51, 189.

[9] Carrington, A., McLachlan, A.D., **Introduction to Magnetic Resonance**, Harper, **1967**.

[10] Matusita, K., Koide, M., Komatsu, T., **J. Non-Cryst. Solids, 1992**, 140, 141.

[11] Choi, S.Y., Frischat, G.H., **J. Non-Cryst. Solids, 1991**, 129, 133.

CAPÍTULO V

CRISTALIZAÇÃO DO VIDRO FLUOROINDATO IZBSGN

Neste capítulo é apresentado um estudo do vidro fluoroindato IZBSGN puro e dos vidros IZBSGN dopados com os íons paramagnéticos Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+}, sendo observadas as alterações resultantes do processo de cristalização via Calorimetria Diferencial (CD), Difração de Raio-X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

5.1. Preparação do Vidro

Foi preparado o vidro fluoroindato com a composição $45{,}21InF_3$ - $18{,}26ZnF_2$ - $14{,}6BaF_2$ - $18{,}26SrF_2$ - $1{,}82GaF_3$ - $1{,}82NaF$, identificado pela sigla IZBSGN. A preparação foi realizada a partir da mistura dos compostos In_2O_3, ZnF_2, BaF_2, SrF_2, Ga_2O_3, NaF e $NH_4F.HF$, todos provenientes da empresa Merck. De acordo com o fabricante, nestes compostos podem conter de 5 a 10 ppm de impureza de Fe. O bifluoreto de amônia é adicionado para que ocorra a troca de oxigênio por flúor nos óxidos de índio e de gálio. Esta reação ocorre durante o aquecimento da mistura, e além disso, ocorre a eliminação da amônia por evaporação. A preparação dos vidros IZBSGN é essencialmente a mesma dos vidros IZBS, apresentada no capítulo anterior, na seção 4.1.

Foram preparados tanto o vidro IZBSGN puro como vidros dopados com 100 ppm dos íons paramagnéticos Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+}. No caso do Cu^{2+} foi preparada também uma amostra com 200 ppm. Para a dopagem foram consideradas as substituições dos cátions com raios

iônicos mais próximos aos raios iônicos dos dopantes. Na tabela 5.1 são mostrados os íons dopantes e os respectivos íons substituídos, bem como os compostos utilizados para a dopagem.

Tabela 5.1. Relação dos íons dopantes e íons substituídos nos vidros IZBSGN.

Íon Dopante	raio iônico (Å)	Íon Substituído	raio iônico (Å)	Composto Dopante
Cu^{2+}	0,70	Zn^{2+}	0,74	CuO
Mn^{2+}	0,80	In^{3+}	0,81	MnF_2
Gd^{3+}	1,11	Sr^{2+}	1,13	GdF_3

Para a preparação dos vidros dopados foi utilizado o mesmo procedimento adotado para o vidro puro. Ambos foram realizados em ambiente aberto. As preparações foram realizadas no laboratório do Grupo de Materiais do IFSC.

Para avaliar o efeito da umidade relativa nos vidros, foi preparada uma amostra dopada com 200 ppm de Cu^{2+} numa câmara contendo nitrogênio, com 0,15% de umidade relativa. O procedimento adotado foi igual ao das outras amostras. A preparação desta amostra foi realizada por Ronan M. Lebullenger, do Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC.

5.2. Calorimetria Diferencial

Para se obter as temperaturas características dos vidros IZBSGN, foram realizadas medidas de calorimetria diferencial (CD ou DSC, em inglês). Foi utilizado o equipamento TA2910 da empresa TA, sendo adotado a taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Este equipamento pertence ao Grupo de Materiais do IFSC.

Foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura em que se inicia a cristalização (T_x) e a temperatura do máximo da cristalização (T_c) para o vidro puro e os vidros

dopados. Os valores obtidos são apresentados na tabela 5.2. Como era previsto, as temperaturas características dos vidros não sofrem alterações significativas com a dopagem.

Tabela 5.2. Temperaturas características dos vidros IZBSGN

Vidro	Temperaturas Características		
	T_g (°C)	T_x (°C)	T_c (°C)
IZBSGN	280	358	385, 396 *
IZBSGN:Cu^{2+}	290	360	393
IZBSGN:Mn^{2+}	290	360	388
IZBSGN:Gd^{3+}	283	360	393

*A cristalização da amostra pura é caracterizada por uma banda composta por, pelo menos, dois picos.

Conhecidas as temperaturas características dos vidros IZBSGN preparados, estes foram divididos em diversas partes, para então serem submetidos à tratamentos térmicos a 300, 350, 400 e 450°C. Todos os tratamentos foram realizados durante uma hora, sendo que as amostras foram colocadas no forno previamente aquecido, ocorrendo choque térmico tanto no aquecimento quanto no resfriamento das amostras. Para a amostra dopada com Cu^{2+}, preparada na câmara seca, o tratamento térmico de cristalização foi realizado no interior da câmara. Após os tratamentos térmicos foram realizadas as medidas de Difração de Raio-X (DRX), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

5.3. Difração de Raio-X

Para verificar a formação de estruturas cristalinas no vidro IZBSGN foi realizada medida de Difratometria de Raio-X (DRX), utilizando a radiação Cu-Kα. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Cristalografia do IFSC.

Assim como nos difratogramas dos vidros IZBS, mostrados na seção 4.3, foram considerados os picos de maior intensidade dos difratogramas dos vidros IZBSGN para serem comparados com as fichas cristalográficas para a tentativa de identificação das estruturas formadas no vidro cristalizado. Da mesma forma que os vidros IZBS, os dados obtidos sugerem a cristalização das estruturas de γ-InF_3, Ba_2ZnF_4, In_2O_3, Sr_2InF_7, BaF_2 e ZnF_2. Porém, a complexidade dos difratogramas impede a identificação precisa sobre quais estruturas foram cristalizadas pelos tratamentos térmicos.

5.4. Ressonância Magnética Nuclear

O comportamento dos núcleos ^{19}F mediante os tratamentos térmicos, foi analisado por RMN. Foram medidos os tempos de relaxação spin-rede (T_1) na frequência de 36 MHz, utilizando a sequência de pulsos de saturação-recuperação [1]. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Ressonância do IFSC.

A variação do tempo de relaxação T_1 em função da temperatura do tratamento térmico é mostrada na figura 5.1. Todos os vidros apresentam comportamentos idênticos nas mesmas regiões de temperatura. Observa-se que o vidro sem dopagem apresenta um valor de T_1 uma ordem de grandeza maior que os vidros dopados. Isso ocorre devido a eficiência da relaxação spin-rede provocada pela presença dos íons paramagnéticos. Os momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados são três ordens de grandeza maiores que os momentos magnéticos nucleares. Os campos locais que estes elétrons produzem nos núcleos são intensos e flutuam muito rápido em relação às flutuações nucleares, causando assim maior eficiência na relaxação nuclear.

A expressão da taxa de relaxação spin-rede ($1/T_1$) devido ao acoplamento dipolar entre os núcleos de flúor e os íons paramagnéticos é dada por [2]

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = 0{,}75\ \gamma_F^2\ \gamma_e^2\ \frac{4}{15}\ \hbar^2\ S(S+1)\ \frac{4}{3}\ \pi \left(\frac{N}{L^3}\right) J(\omega),$$

onde γ_F e γ_e são os fatores magnetogíricos do núcleo do flúor e do elétron, respectivamente, $\hbar$ é a constante de Planck dividido por 2π, S é o spin eletrônico do íon paramagnético, N é a concentração de íons paramagnéticos, L é a distância entre o núcleo e o íon paramagnético, e $J(\omega)$ é a densidade espectral. Considerando o íon Cu^{2+} localizado num sítio com quatro núcleos vizinhos de F a uma distância de 1,9 Å [3], e $J(\omega) = 1{,}4.10^{-9}$s, encontra-se que o tempo de relaxação spin-rede para o núcleo de ^{19}F é aproximadamente igual a 35 ms. Este valor é consistente com o valor medido para o vidro IZBSGN:Cu^{2+}. Conforme pode-se observar na figura 5.1, foi obtido um tempo de relaxação T_1 de aproximadamente 30 ms.

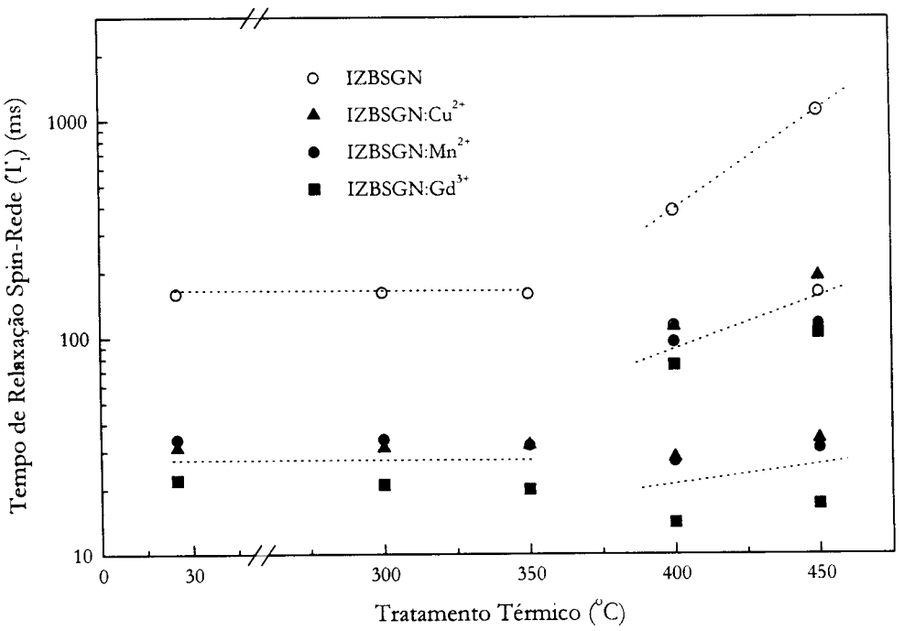

Figura 5.1. Comportamento do tempo de relaxação spin-rede (T_1) do ^{19}F com o tratamento térmico para o vidro IZBSGN puro e os vidros IZBSGN dopados com Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+}.

Nos vidros não aquecidos e nos vidros tratados até 350°C a recuperação da magnetização longitudinal é descrita por uma única exponencial, associada a um único tempo de relaxação T_1. Porém, nos vidros aquecidos a 400 e 450 °C a relaxação longitudinal é composta por duas exponenciais, relacionadas com dois tempos de relaxação T_1.

Os tratamentos térmicos até a temperatura de 350°C não são suficientes para provocar cristalização nos vidros, pois, de acordo com os dados obtidos pela calorimetria diferencial, a temperatura em que se inicia a cristalização (T_x), é superior a 350°C para todos os vidros IZBSGN (tabela 5.2).

Conforme observado nas medidas de CD da tabela 5.2, em todas as amostras, a temperatura em que ocorre o máximo da cristalização (T_c) é inferior a 400°C. Isso indica que os tratamentos térmicos nessa temperatura e acima dela provocam cristalização no vidro. Assim, a presença de dois tempos de relaxação spin-rede nas amostras aquecidas a 400 e 450°C estão relacionados com a diferença de mobilidade dos núcleos de flúor que compõem os vidros IZBSGN. De acordo com o estudo de RMN nos vidros IZBS, apresentado no capítulo IV, o tempo de relaxação T_1 curto está associados com a fase amorfa dos vidros, onde os núcleos de ^{19}F possuem menor mobilidade, enquanto os tempos T_1 longos correspondem à fase cristalina, caracterizada pela alta mobilidade dos núcleos de ^{19}F.

Bray *et al.* [4] observaram em vidros fluorozirconatos dois tempos de relaxação T_1, associados com diferentes mobilidades dos núcleos de ^{19}F. Identificaram um movimento localizado de íons F^- diretamente ligados à estrutura vítrea, e um movimento de difusão de F^- de longo alcance, via saltos intersticiais através da rede. A 86°C foram observadas uma linha estreita, devido a difusão dos íons, superposta à uma linha larga, devido ao alargamento dipolar entre os F^- estacionários.

5.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de RPE dos vidros IZBSGN, visando estudar os sítios onde se localizam os íons paramagnéticos, bem como as variações de simetria local causadas pelo processo de cristalização.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro convencional, operando em banda X (9.6 GHz), usando a frequência de 90 kHz para a modulação do campo magnético. Foram obtidos espectros à temperatura ambiente e à temperatura de hélio líquido (-269°C). Os equipamentos utilizados pertencem aos grupos de Ressonância e de Biofísica do IFSC. Os resultados obtidos para cada vidro IZBSGN serão apresentados nas seções a seguir.

5.5.1. Impurezas de Ferro (Fe^{3+})

Na figura 5.2 são apresentados os espectros de RPE do vidro puro e do vidro puro cristalizado, ambos obtidos à 25°C e -269°C. Pode-se observar a presença de duas linhas largas em $g \approx 2$ e $g \approx 4{,}3$. Estas linhas estão associadas com a presença do íon Fe^{3+} [5-10], presente como impureza nos compostos utilizados para a preparação dos vidros. A linha em $g \approx 2$ corresponde ao Fe^{3+} em sítios de alta simetria, não sendo possível distinguir entre as coordenações octaédrica e tetraédrica [7]. Para um caso geral de íons d^5, como o Fe^{3+}, a linha em $g \approx 2$ corresponde ao sítio de simetria tetragonal [9], sendo que $D >> h\nu$ [8] e $E << h\nu$ [6]. Os parâmetros D e E referem-se à separação dos níveis de energia sem a presença do campo magnético externo [11].

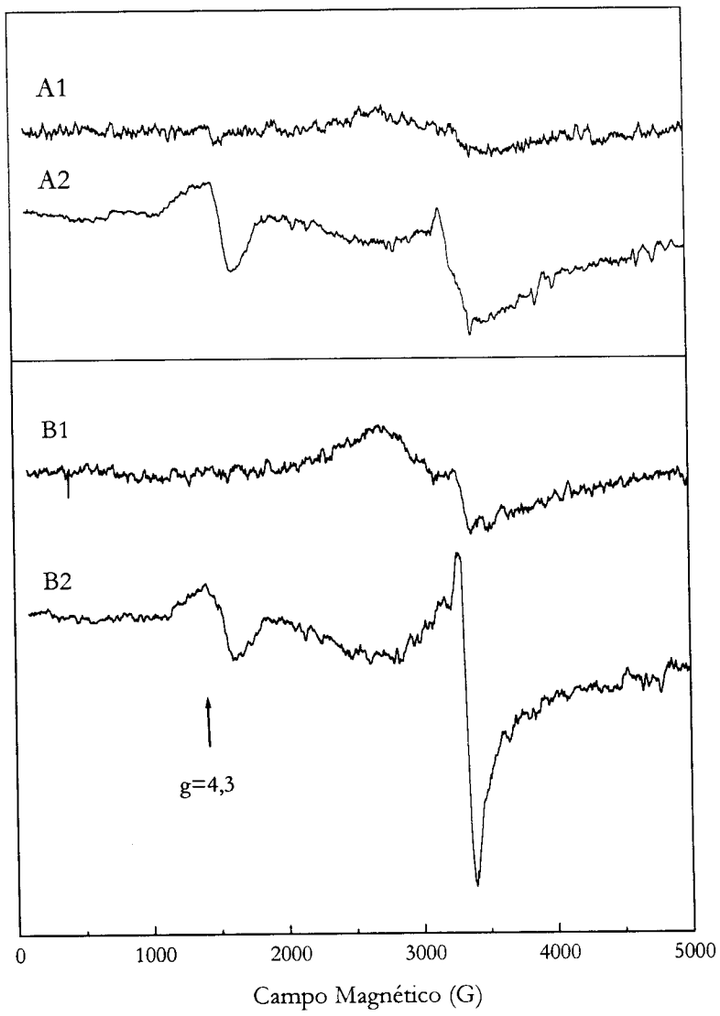

Figura 5.2. Espectros de RPE dos vidros IZBSGN sem dopagem. As letras "A" e "B" correspondem aos espectros obtidos em temperatura ambiente e a -269°C, respectivamente. Os números 1 e 2 estão associados ao vidro não foi aquecido (1) e ao vidro cristalizado (2).

De acordo com Fuxé [9], os íons d^5 localizados em sítios com simetria tetragonal ou ortorrômbica produzem a linha em $g \approx 4{,}3$. Bogomolova atribui esta linha a Fe^{3+} localizados em sítios com $E/D = 1/3$ e $D \geq h\nu$.

Nos dados obtidos em temperatura ambiente (A1 e B1, na figura 5.2) observa-se uma melhor definição no espectro do vidro cristalizado. Na região em $g \approx 2$, é detectada uma linha

com largura de aproximadamente 130 G superposta à linha larga, característica do Fe^{3+}. Esta linha é melhor observada no espectro obtido a -269°C, e pode estar associada com radicais produzidos no processo de cristalização.

5.5.2. Vidros Dopados com Cobre (Cu^{2+})

O íon Cu^{2+} tem configuração eletrônica $3d^9$ e spin eletrônico S = 1/2. Ambos isótopos ^{63}Cu (69% de abundância natural) e ^{65}Cu (31% de abundância natural) possuem spin nuclear I = 3/2, e momentos nucleares similares (^{63}Cu = 2,87 μ/μ_N e ^{65}Cu = 3,07 μ/μ_N). A interação dipolo-dipolo entre o momento magnético eletrônico e o momento magnético nuclear produz no espectro uma estrutura hiperfina composta por um quarteto (2I + 1 = 4) de linhas no espectro de RPE do Cu^{2+}. Quando este íon se localiza num sítio coordenado por átomos com spin nuclear I, ocorre a interação superhiperfina, entre os elétrons do Cu^{2+} e o núcleo dos átomos vizinhos. O resultado desta interação é uma estrutura superhiperfina, que é observada no espectro, e depende do número de átomos vizinhos com spin nuclear.

Na figura 5.3 é apresentado o espectro de RPE do vidro IZBSGN dopado com cobre, (IZBSGN:Cu^{2+}) e seu comportamento após os tratamentos térmicos. Os aquecimentos a 300°C (b) e 350°C (c) não provocam nenhuma alteração no espectro, em relação à amostra não aquecida (a). Estes espectros são típicos do íon Cu^{2+} em vidros de fluoretos [5-7,12,13], caracterizados pela simetria axial. A parte paralela é mostrada como uma linha larga, resultante da superposição das estruturas hiperfina e superhiperfina [12]. Na parte perpendicular do espectro a interação superhiperfina entre o Cu^{2+} e quatro núcleos de ^{19}F é predominante [5-7,12,13].

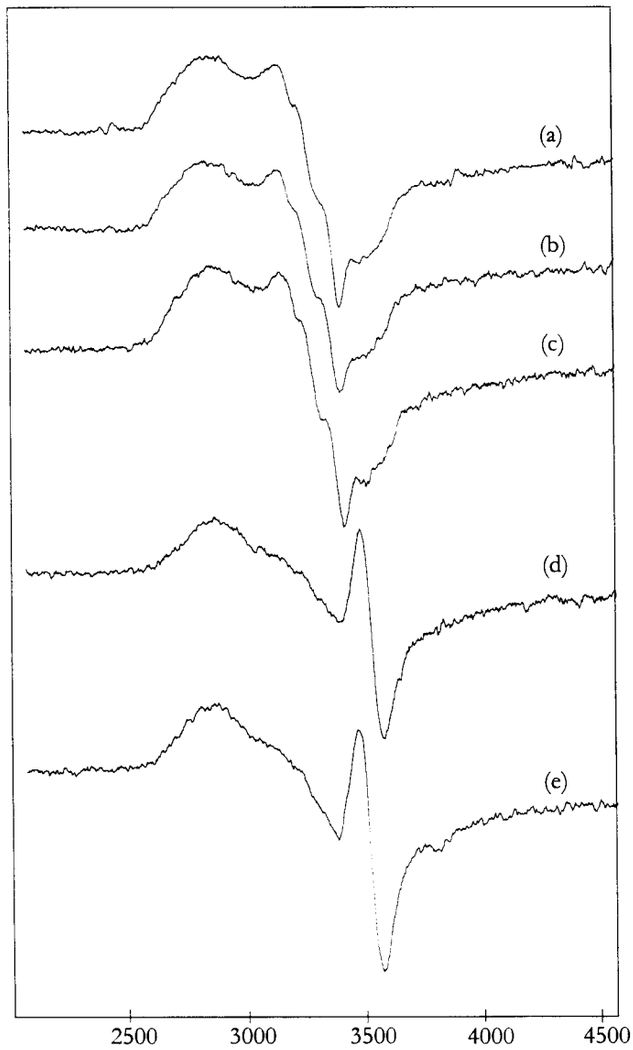

Figura 5.3. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Cu^{2+} não aquecido (a), e tratados a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e).

Os tratamentos térmicos a 400°C (d) e 450°C (e) provocam a perda de resolução da estrutura correspondente à interação superhiperfina, na parte perpendicular do espectro de RPE. Não existe diferença entre os espectros (d) e (e). Os aquecimentos provocam o surgimento de uma linha isotrópica na região de $g \approx 2$. De acordo com os dados obtidos em calorimetria

diferencial, os tratamentos térmicos nestas temperaturas provocam a cristalização nos vidros IZBSGN. Assim, a linha isotrópica deve estar associada com uma espécie paramagnética produzida durante o processo de cristalização. Essa linha não satura com a potência de microondas, e foi ajustada por uma curva gaussiana com fator g = 1,992 ± 0,002 e largura de linha de 95 ± 5 G.

Os espectros do vidro IZBSGN:Cu^{2+} cristalizado, obtidos a -269°C (a), -196°C (b) e 25°C (c) são mostrados na figura 5.4. Observa-se o aumento de intensidade dos sinais do Cu^{2+} inversamente proporcional à temperatura de aquisição do espectro, devido a lei de Curie. O mesmo comportamento é verificado para a linha larga em g ≈ 4,3, associada com a presença de impurezas de Fe^{3+} na amostra (seção 5.5.1). A linha isotrópica em g = 1,992, detectada apenas nos vidros cristalizados, não é alterada pela variação da temperatura de aquisição do espectro.

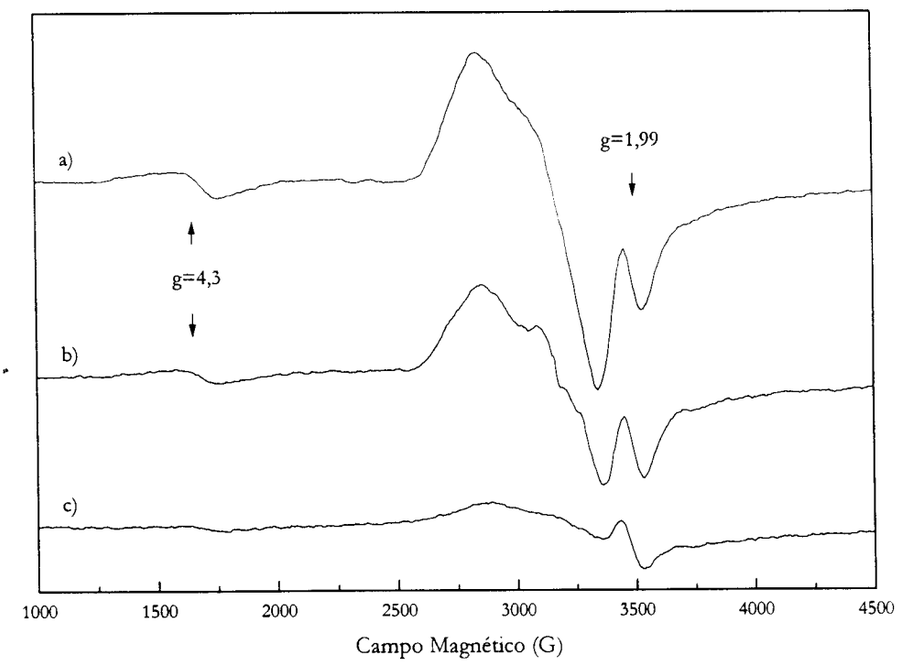

Figura 5.4. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Cu^{2+} cristalizado, obtidos a -269°C (a), -196°C (b) e 25°C (c).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Para observar se os espectros de RPE sofriam influência da umidade relativa do ambiente de preparação, foram obtidos espectros dos vidros IZBSGN:Cu^{2+} preparados em ambiente aberto (A) e numa câmara (B) com 0,15% de umidade relativa. Na figura 5.5 são apresentados os espectros dos vidros não aquecidos (A1 e B1) e dos vidros cristalizados (A2 e B2). É observada uma diferença de linha de base entre os espectros dos vidros não aquecidos (A1 e B1), mas o espectro do Cu^{2+} parece não ser alterado pelo ambiente de preparação. A diferença de ruído entre os espectros A e B corresponde à diferença de sensibilidade dos espectrômetros em que foram realizadas estas medidas. Os espectros A foram obtidos no espectrômetro do grupo de Ressonância, enquanto os espectros B foram obtidos no grupo de Biofísica.

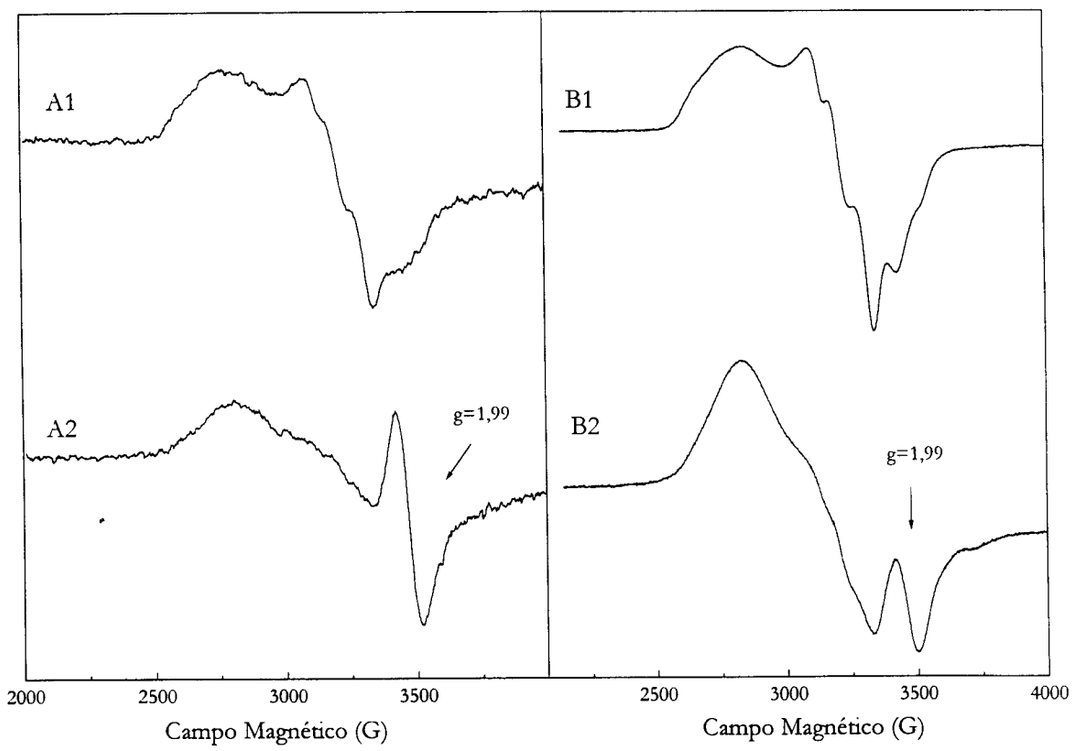

Figura 5.5. Espectros dos vidros IZBSGN:Cu^{2+} preparados em ambiente aberto (A) e na câmara seca (B). Os números "1" e "2" estão associados aos vidros não aquecidos (1) e cristalizados (2).

Nos vidros preparados em ambos os ambientes foi observado que a cristalização provoca a perda de resolução na parte perpendicular do espectro do Cu^{2+}. Scholz *et al.* [13] observaram uma melhor definição na estrutura superhiperfina no vidro ZBLAN cristalizado, sendo que após a cristalização o Cu^{2+}, antes coordenado por quatro núcleos de ^{19}F, passa a ser coordenado por seis núcleos. Porém, Bogomolova *et al.* [6,12] observaram uma perda de resolução na parte perpendicular em espectros obtidos a temperaturas altas, e a associaram com este aumento de mobilidade que os íons F^- adquirem com o aquecimento do vidro. O aumento da mobilidade foi observado em vidros fluorozirconatos por Bray *et al.* [4] a 86°C, a partir de medidas de tempo de relaxação spin-rede do ^{19}F.

Considerando que a única diferença entre os dois grupos de vidros IZBSGN:Cu^{2+} é a umidade relativa do meio em que eles foram preparados, a linha de base observada nos espectros dos vidros preparados em ambiente aberto pode estar relacionada com a presença de O e/ou H_2O nas amostras. Uma diferença entre os espectros dos vidros IZBSGN:Cu^{2+} cristalizados (A2 e B2 na figura 5.5) é a intensidade da linha isotrópica em g = 1,992, produzida durante o processo de cristalização. Na amostra preparada em ambiente aberto (A2) esta linha é mais intensa. Isso sugere que a umidade esteja associada com a espécie paramagnética responsável por esta linha. Esta interpretação é consistente com as medidas de transmissão de infravermelho realizadas nos vidros A1 e B1, por Ronan M. Lebullenger. Nas duas amostras foram observadas a banda na região de 3300 cm^{-1}, característica de deformação longitudinal da ligação O-H [14]. Mas, no vidro preparado na câmara seca (B1) esta banda possui menor intensidade do que no vidro preparado em ambiente aberto (A1). A redução da banda de OH, associada com a redução da linha em g = 1,992, indica que há relação entre a presença de OH e a linha isotrópica do espectro de RPE. Bogomolova *et al.* [15] estudaram o íon Cu^{2+} em vidros óxidos implantados com Cu^+, e observaram a formação de uma linha isotrópica na região em g≈2, além do espectro do Cu^{2+}. Estes autores não interpretaram a origem desta linha, mas salientaram a formação de estruturas cristalinas resultantes do processo de irradiação.

A identificação da linha isotrópica em g = 1,992, entretanto, não pode ser conclusiva, pois é necessário a obtenção de mais dados a respeito do seu comportamento.

Na figura 5.6 são apresentados o espectro experimental e a simulação correspondentes ao vidro não aquecido preparado na câmara seca. Os parâmetros obtidos das simulações estão listados na tabela 5.3.

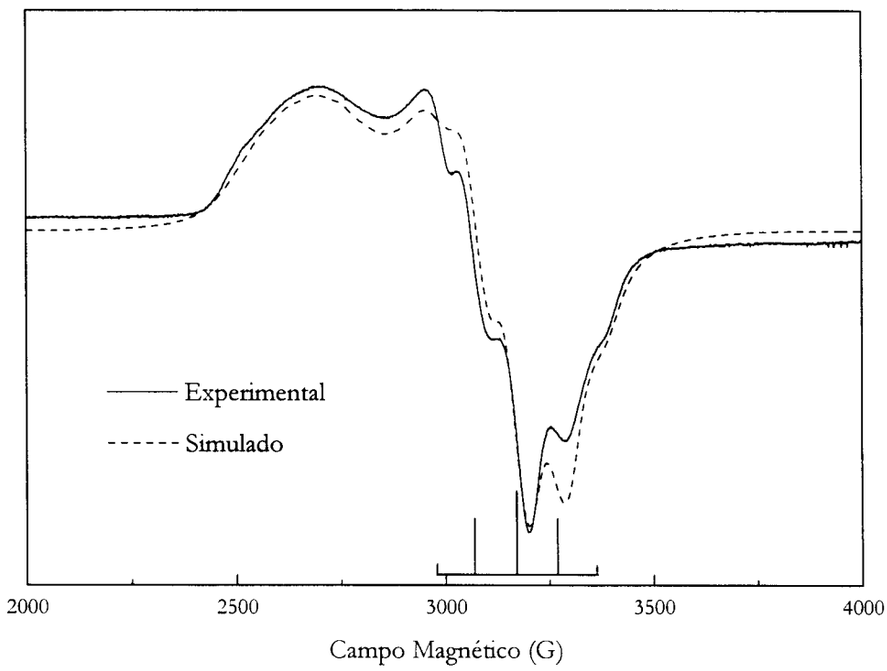

Figura 5.6. Comparação entre o espectro experimental e o espectro simulado do vidro IZBSGN:Cu^{2+} preparado na câmara seca e não tratado termicamente. O diagrama de linhas indica o padrão de intensidade 1 : 4 : 6 : 4 : 1 característico da interação superhiperfina com 4 núcleos de ^{19}F.

Os espectros de RPE do Cu^{2+} foram simulados com a utilização do programa Simfonia [16]. Nesse programa podem ser obtidos os valores diagonalizados dos tensores g e A, sendo considerada a hamiltoniana:

$$H = g_{//}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta\left(H_x S_x + H_y S_y\right) + {}^{Cu}A_{//} I_z S_z + {}^{Cu}A_{\perp}\left(I_x S_x + I_y S_y\right) + \\ + \sum_{F=1}^{4}\left[{}^{F}A_{//}\,{}^{F}I_z S_z + {}^{F}A_{\perp}\left({}^{F}I_x S_x + {}^{F}I_y S_y\right)\right]$$

onde z é o eixo de simetria tetragonal; H_x, H_y e H_z são as componentes do campo magnético; S e I são os operadores de spins eletrônico e nuclear; $g_{//}$ e $g_{\perp}$ são as componentes paralela e perpendicular do tensor g; β é o magneton de Bohr; ${}^{Cu}A_{//}$ e ${}^{Cu}A_{\perp}$ são as componentes paralela e perpendicular do tensor hiperfino A; ${}^{F}A_{//}$ e ${}^{F}A_{\perp}$ são as componentes paralela e perpendicular do tensor superhiperfino. Os dois primeiros termos correspondem à interação Zeeman, enquanto o terceiro e quarto termos correspondem à interação hiperfina. As interações hiperfinas entre o elétron e os núcleos de ^{63}Cu e ^{65}Cu podem ser consideradas iguais [7,13,17], e pode ser admitido que as interações entre os núcleos mais distantes são muito pequenas [7].

O último termo da hamiltoniana corresponde à interação superhiperfina, sendo considerados a interação entre o elétron do Cu^{2+} e quatro núcleos de ^{19}F (I = 1/2), que formam uma estrutura quadrada planar típica da localização deste íon em vidros fluoretos [5-7,12,13,18]. Esta interação produz uma estrutura composta por cinco linhas com intensidades relativas de 1 : 4 : 6 : 4 : 1, conforme indicado no diagrama da figura 5.6. De acordo com Bogomolova *et al.* [12], o íon Cu^{2+} tende a formar com o flúor complexos de geometria idêntica em diferentes sistemas de vidros fluoretos. Para todos os vidros não aquecidos e os vidros cristalizados a simulação dos espectros foram realizadas considerando esta interação.

Na tabela 5.3 são apresentados os parâmetros obtidos da simulação dos espectros de Cu^{2+} nos vidros IZBSGN:Cu^{2+} e dos espectros de CuF_2 e CuOF. Observa-se que em todos os espectros simulados $g_{//} > g_{\perp} > 2$. De acordo com Griscom [8] esta relação entre os fatores g é obtida somente se o Cu^{2+} estiver localizado num sítio octaédrico alongado. Nas referências bibliográficas consultadas [3,5-10,12-15,17-20] todos os outros autores concluem que o Cu^{2+} ocupa um sítio com

esta simetria. Os fatores g obtidos a partir das simulações são semelhantes aos valores obtidos em outros vidros de fluoretos [5-7,12,13,18].

Tabela 5.3. Parâmetros obtidos da simulações dos espectros de Cu^{2+}.

AMOSTRA	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$^{Cu}A_{//}$(G)	$^{Cu}A_{\perp}$(G)	$^{F}A_{//}$(G)	$^{F}A_{\perp}$(G)	ΔH (G)
VCAMA	2,485	2,080	70	18	50	93	55
	±0,005	±0,002	±5	±1	±5	±2	±3
VCAMH	2,490	2,108	75	40	55	85	70
	±0,005	±0,003	±5	±5	±5	±5	±5
VCCAMA	2,445	2,045	45	105	50	80	85
	±0,01	±0,05	±5	±5	±10	±5	±5
VCCAMH	2,456	2,143	40	25	55	95	120
	±0,004	±0,005	±5	±5	±5	±5	±10
VAAA	2,49	2,08	70	18	50	93	55
VAAH	2,48	2,11	65	30	60	90	75
VCAAA	2,45	2,04	50	110	60	80	80
VCAAH	2,470	2,100	45	55	55	105	120
	±0,005	±0,01	±5	±5	±5	±10	±10
CuF_2	2,430	2,089	-	-	-	-	27
	±0,001	±0,002					±2
CuOF	2,433	2,085	-	-	-	-	55
	±0,001	±0,005					±5

V	vidro
VC	vidro cristalizado
AA	preparação em ambiente aberto
CAM	preparação em câmara seca
A	espectro obtido a 25°C
H	espêctro obtido a -269°C

Nas amostras preparadas na câmara seca (CAM), a diferença na temperatura de aquisição do espectro não influencia nos valores de $g_{//}$, $^{Cu}A_{//}$, e $^{F}A_{//}$. Isso indica que o alongamento no eixo tetragonal, no sítio octaédrico onde se localiza o Cu^{2+}, não é alterado pela temperatura. Porém, tanto no vidro não aquecido (VCAM) quanto no vidro cristalizado (VCCAM) os valores de $g_{\perp}$ são maiores nos espectros obtidos em temperatura baixa. A proximidade entre $g_{//}$ e $g_{\perp}$ sugere que nestas amostras o sítio ocupado pelo Cu^{2+} apresenta simetria mais regular em menor temperatura.

Os vidros cristalizados apresentam largura de linha maior do que os vidros não tratados termicamente, independente da temperatura de aquisição do espectro. Uma possível explicação deste alargamento é a mobilidade dos íons F^-. Nos estudos de RMN nos vidros cristalizados observamos que os núcleos de ^{19}F com maior mobilidade estão presentes nas fases cristalinas. Os íons F^- mais móveis poderiam então, modular a interação superhiperfina, provocando o alargamento das linhas no espectro do Cu^{2+}. Porém, esta interpretação não é consistente com os valores simulados do tensor superhiperfino ^FA, que não apresentam variações sistemáticas com o tratamento térmico e a temperatura.

O alargamento das linhas do espectro do Cu^{2+} pode ser interpretado considerando que no processo de cristalização não são formadas estruturas cristalinas idênticas ocorrendo a formação de uma distribuição de sítios onde o Cu^{2+} se localiza. Isso é consistente com o difratograma de raio-x da amostra cristalizada, onde os picos observados sugerem a formação de estruturas como Ba_2ZnF_4, In_2O_3, γ-InF_3, Sr_2InF_7, BaF_2, InOF e ZnF_2. Considerando que a distribuição de sítios é maior nos vidros cristalizados que nos vidros não tratados, o aumento da largura de linha no espectro de RPE seria consequência de um alargamento inomogêneo, ocasionado pela distribuição de sítios do Cu^{2+}. Por outro lado, Griscom [8] atribuiu a grande largura das linhas do espectro do Cu^{2+} como sendo consequência das flutuações nos tamanhos das ligações do vidro.

A perda de resolução da parte perpendicular dos espectros de Cu^{2+} dos vidros cristalizados não deve ser interpretada apenas pela presença dos núcleos de ^{19}F com maior mobilidade, conforme sugerido por Bogomolova *et al.* [6,12]. De acordo com a tabela 5.3, os parâmetros relacionados com os núcleos de ^{19}F ($^FA_{//}$ e $^FA_{\perp}$) não apresentam variações consistentes com a interpretação destes autores. Além da largura de linha, as maiores diferenças entre os parâmetros dos vidros cristalizados e dos vidros não tratados são os valores do tensor hiperfino ($^{Cu}A_{//}$ e $^{Cu}A_{\perp}$), indicando que a coordenação octaédrica com o quadrado planar é mantida, porém devem ter sidos alterados os outros dois íons da coordenação. A mudança não é sistemática, e portanto, não é conclusiva.

Nos vidros preparados em ambiente aberto (AA) a linha de base dos espectros dificulta a simulação. Assim, os valores dos parâmetros da simulação obtidos para os vidros preparados na câmara seca foram utilizados para reproduzir os espectros das amostras preparadas em ambiente aberto. Os valores dos parâmetros da simulação parecem ser idênticos para os dois grupos de vidros IZBSGN:Cu^{2+}. Apenas o espectro do vidro cristalizado obtido a -269°C apresenta diferentes parâmetros em relação aos vidros preparados na câmara seca.

Nos espectros de CuF_2 e CuOF não é possível distinguir as interações hiperfina e superhiperfina. Nestes materiais os íons de Cu^{2+} estão muito próximos, resultando numa interação de troca entre eles. Como os momentos magnéticos eletrônicos são três ordens de grandeza maiores que os nucleares, a interação de troca é dominante. Esta interação não altera a posição da linha de RPE, mas provoca seu estreitamento, produzindo uma típica linha lorentziana. Este fenômeno é conhecido como "estreitamento por troca", ou "*exchange narrowing*", em inglês [11].

Os espectros destes materiais observa-se que os fatores g das duas amostras obedecem a relação $g_{//} > g_{\perp} > 2$, característica do Cu^{2+} num sítio octaédrico alongado [8], assim como nos vidros IZBSGN: Cu^{2+}. Porém, tanto no CuF_2 quanto no CuOF o sítio octaédrico é menos alongado, já que a diferença entre $g_{//}$ e $g_{\perp}$ é menor.

5.5.3. Vidros Dopados com Manganês (Mn^{2+})

O íon Mn^{2+} possui configuração eletrônica $3d^5$, spin eletrônico S = 5/2 e spin nuclear I = 5/2. As transições correspondentes ao spin eletrônico (S) produzem um espectro com 5 (2.S) linhas. Considerando a interação hiperfina entre S e o spin nuclear (I) o espectro será composto por 5 (2.S) conjuntos de 6 (2.I+1) linhas.

Para íons que possuem spin S maior que ½ as transições eletrônicas dependem da orientação. Exceto as transições $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, que são as únicas a serem observadas em

sistemas desordenados, como os vidros [11,21-23]. Assim, o espectro característico do Mn^{2+} em sistemas vítreos é formado pelo sexteto $|M_I\rangle \leftrightarrow |M_I\rangle$; $M_I = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$.

Na figura 5.7 são apresentados os espectros de Mn^{2+} no vidro IZBSGN:Mn^{2+} não tratado (a) e nos vidros tratados termicamente a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e). Em todos os espectros é observado o sexteto na região em $g \approx 2$, característico da interação hiperfina entre o elétron do Mn^{2+} e seu núcleo. Também detecta uma linha lorentziana com largura de aproximadamente 700 gauss sob o sexteto.

O espectro da amostra não aquecida (a) é idêntico aos espectros dos vidros tratados a 300°C (b) e 350°C (c), indicando que estes tratamentos térmicos não provocam nenhuma alteração na simetria local do Mn^{2+}, em relação ao vidro não tratados (a).

Os aquecimentos a 400°C e 450°C provocam a cristalização do vidro IZBSGN:Mn^{2+}, conforme observado por calorimetria diferencial (seção 5.2). Nos espectros desses vidros (d, e) é observada a linha lorentziana larga sob o sexteto, mas com menor intensidade, em comparação com os outros espectros (a, b e c). Simultaneamente, o sexteto apresenta maior intensidade, sendo mantidas as posições das linhas e suas respectivas larguras.

A linha lorentziana com largura de 700 gauss é típica do alargamento da estrutura fina, devido a orientação aleatória do Mn^{2+} em matrizes vítreas [6,23,24]. O sexteto em $g \approx 2$ indica que o Mn^{2+} está localizado num sítio ordenado, onde o campo cristalino é altamente simétrico (D e $E << g\beta H$) [6,23,24]. Assim, a diminuição da intensidade da lorentziana, aliada ao aumento do sexteto, sugere que no processo de cristalização uma maior quantidade de íons Mn^{2+} passam se localizar em sítios com simetria mais definida, típica do sexteto. O fato da largura da lorentziana permanecer com 700 gauss indica que não ocorreu uma redução da distribuição dos parâmetros da estrutura fina, somente uma redução da quantidade de íons Mn^{2+} nestes sítios. Nos dados apresentados por Misra *et al.* [25] em sistemas amorfos pode-se observar a diminuição

de intensidade da linha larga em $g \approx 2$ e aumento simultâneo das linhas do sexteto, mediante tratamentos térmicos. Porém, os autores não discutiram este comportamento.

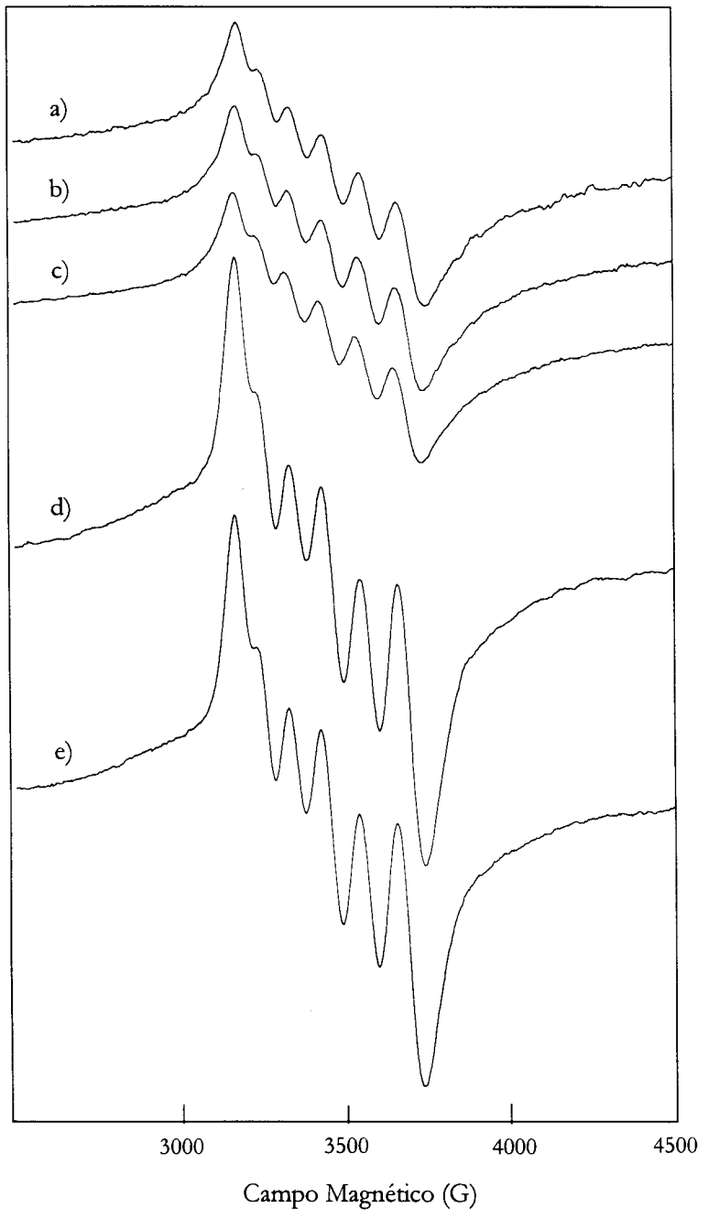

Figura 5.7. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Mn^{2+} não aquecido (a), e tratados a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e).

Ainda nos vidros cristalizados, é detectada uma linha isotrópica em g = 1,99, assim como nos vidros IZBSGN (5.5.1) e IZBSGN:Cu^{2+} (5.5.2). Essa linha foi associada com a presença de O e/ou H_2O no vidro, durante o processo de cristalização.

Em todos os espectros é observada uma linha em g ≈ 4,3, que corresponde ao íon Mn^{2+} localizado num forte campo cristalino rômbico (D >> gβH) [23,24]. Conforme mencionado anteriormente (5.5.1), nesta região é observada também uma linha associada à presença de ferro nos vidros. Assim, a linha em g ≈ 4,3 pode ser resultado da superposição destas linhas [10]. Esta linha não é alterada pelo tratamento térmico. No gráfico pequeno da figura 5.8 é apresentado a superposição destas duas linhas, bem como o comportamento do espectro do IZBSGN:Mn^{2+} com a temperatura. É observado o aumento de intensidade das linhas correspondentes ao Mn^{2+} e Fe^{3+} com a diminuição da temperatura. A linha em g = 1,99 permanece constante.

No sexteto do espectro do Mn^{2+}, na região em g ≈ 2, é observado que as linhas não são igualmente espaçadas. A separação entre elas aumenta com o aumento do campo magnético, como consequência do campo cristalino no qual o íon se encontra [23]. É observado também o aumento da largura das linhas de forma proporcional ao campo magnético. Isso ocorre devido a orientação aleatória dos íons Mn^{2+} no vidro [23], localizado em sítios com diferentes valores de campo cristalino. A variação de D em diferentes partes da amostra resulta no completo alargamento das linhas correspondentes às transições proibidas ($\Delta M_I \neq 0$, $\Delta M_S \neq 1$), e um aumento significante na largura das linhas associadas ao sexteto de transições permitidas [22].

Para descrever completamente o espectro de Mn^{2+} é necessário considerar a hamiltoniana com perturbações de até terceira ordem [23]. Foram realizadas tentativas de simular os espectros utilizando os programas Qpow [26] e Simfonia [16]. Porém, o Qpow não leva em conta os parâmetros de estrutura fina D e E, e o Simfonia executa cálculos considerando perturbação somente até segunda ordem. Nenhum deles forneceram resultados compatíveis com o espectro observado no vidro IZBSGN:Mn^{2+}.

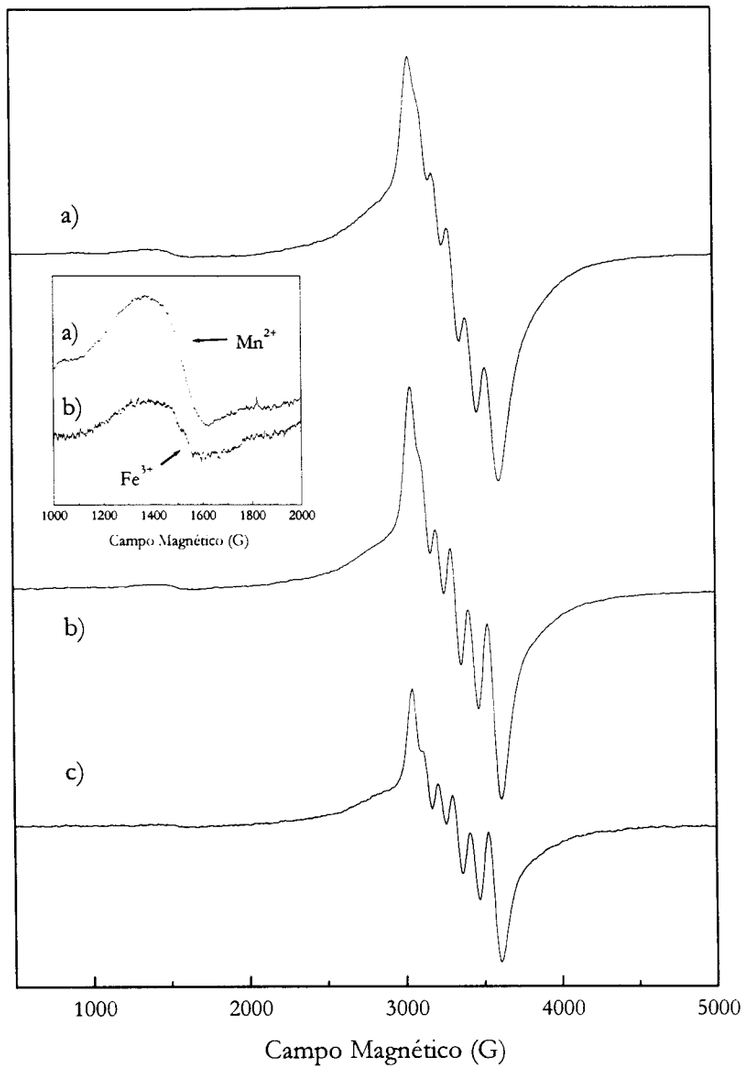

Figura 5.8. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Mn^{2+} obtidos a -269°C (a), -196°C (b) e 25°C (c). É mostrado com detalhe a região em $g \approx 4{,}3$ as linhas correspondentes aos íons de Mn^{2+} e Fe^{3+}.

Para realizar o ajuste dos espectros de Mn^{2+} no vidro IZBSGN:Mn^{2+} foi considerado que o espectro é composto por um conjunto de seis derivadas de lorentzianas com mesma área, admitido que as posições das linhas do sexteto variam de acordo com a expressão

$$H_m = a - bm + cm^2 \qquad 1$$

onde $m = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$. Esta equação é uma generalização da expressão considerada na literatura [20,27,28]:

$$H_m = H_0 - A_0 m - A_0^2 \left(35 - 4m^2\right) / 8H_0 \qquad 2$$

onde A_0 é a constante de interação hiperfina e $H_0 = h\nu / g_0\beta$. Em analogia à equação 2 pode-se considerar que o termo b da equação 1 corresponde à constante de interação hiperfina, pois desconsiderando o termo c desta equação é obtido um sexteto com as linhas igualmente espaçadas.

No termo c da equação 1 está embutido o efeito do campo cristalino, que aumenta a separação entre as linhas do sexteto de forma proporcional ao campo magnético.

Os ajustes dos espectros de Mn^{2+} foram realizados com a utilização do programa EPR, preparado pelo prof. Dr. Cláudio J. Magon.

Para o Mn^{2+} g e A podem ser considerados isotrópicos [22], e os efeitos do momento quadrupolar nuclear podem ser desprezados [23]. Assim, obtidas as posições das linhas do sexteto, foi estimado o valor do campo central H_0, correspondente à ressonância do Mn^{2+} ($H_0 = H_{5/2} + 2{,}5\ A_0$). Foram ajustados os espectros do vidro IZBSGN:Mn^{2+} não aquecido e cristalizado, obtidos à temperatura ambiente e à -296°C. Em todos os casos foram encontrados $g = 2{,}00 \pm 0{,}01$ e $A_0 = 98 \pm 5$ G. Na figura 5.9 é mostrado o espectro do vidro IZBSGN:Mn^{2+} não aquecido, obtido em temperatura ambiente, e seu respectivo ajuste.

Os valores do fator g e de A encontrados coincidem com os valores apresentados na literatura [6,14,17], sendo que o sinal isotrópico em $g \approx 2$ é associado ao íon Mn^{2+} num sítio com simetria octaédrica, e o valor de $A \approx 90$ G é consistente com esta coordenação [20,23]. A invariância dos valores de g e de A com a temperatura de tratamento térmico também foi observada por Misra *et al.* [25].

O valor da interação hiperfina é inversamente proporcional à covalência da ligação do Mn^{2+} de forma que em fluoretos, onde a ligação é completamente iônica, é observado que

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A = 98 G [29]. Este valor é igual ao obtido a partir dos ajustes dos espectros dos vidros IZBSGN:Mn^{2+}, confirmando a alta ionicidade da ligação.

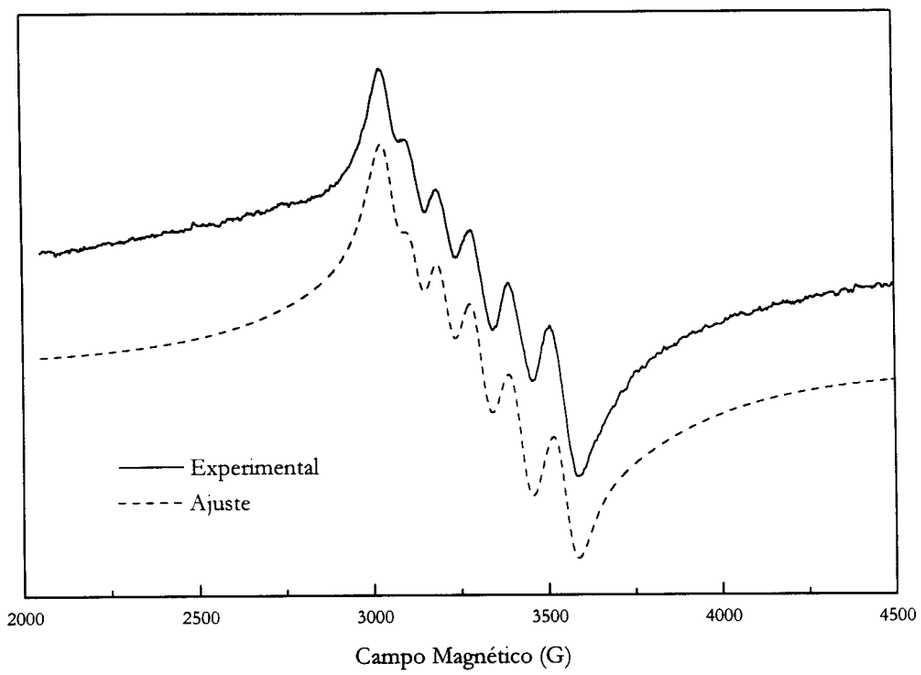

Figura 5.9. Comparação entre o espectro de Mn^{2+} do vidro IZBSGN:Mn^{2+} não tratado termicamente e seu respectivo ajuste. Do ajuste foram encontrados os parâmetros g = 2,00 ± 0,01 e A_0 = 98 ± 5 G.

5.5.4. Vidros Dopados com Gadolínio (Gd^{3+})

O íon Gd^{3+} possui configuração eletrônica $4f^7$ e spin eletrônico S=7/2. Quando localizado em sistemas vítreos, este íon apresenta espectro de RPE caracterizado pela presença de linhas com fatores g ≈ 6; 2,8 e 1,98 [20,30-38]. Estas características do espectro do Gd^{3+} são observadas independente da constituição da matriz vítrea em que se localiza [9].

Na figura 5.10 são apresentados os espectros do vidro IZBSGN:Gd^{3+} não aquecido (a) e tratado termicamente a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e). Em todos os espectros são observados os conjuntos de linhas características do íon Gd^{3+} em sistemas vítreos, além da linha em $g \approx 4,3$, associada com a presença de impurezas de Fe^{3+}, provenientes dos compostos usados na preparação do vidro.

De forma geral, os sítios ocupados pelos íons de terras-raras em vidros são essencialmente de baixa simetria [8,30,31]. A análise do espectro de RPE do Gd^{3+} em sistemas vítreos é dificultada pela grande distribuição de parâmetros de campo cristalino, inerente de sistemas amorfos. O espectro apresenta linhas num larga faixa de campo magnético, indicando que existe um grande intervalo de intensidades de campo cristalino onde nem a interação Zeeman nem a interação do campo cristalino podem ser tratadas pelo método de perturbação. A observação destas linhas é mais evidente na curva de absorção do espectro de RPE, conforme mostrado na figura 5.11. Tanto para o vidro IZBSGN:Gd^{3+} cristalizado (a) quanto o vidro não tratado termicamente (b) a absorção é observada num intervalo de 5000 gauss, resultado da grande distribuição dos parâmetros de campo cristalino dos sítios onde os íons Gd^{3+} se localizam.

A interação superhiperfina entre o Gd^{3+} e os núcleos de ^{19}F produz um aumento de menos de 10 gauss na largura de linha do espectro de RPE [32], o que reforça a interpretação de que a distribuição de sítios na matriz vítrea é a origem do grande alargamento no espectro de RPE dos vidros fluoretos [32].

A forma característica do espectro de RPE do Gd^{3+} é esperada apenas quando o número de coordenação é alto, como é o caso das matrizes estruturalmente desordenadas dos vidros, onde o íon ocupa sítios envolvidos por poliedros com uma distribuição irregular de ligantes [20,33]. Neste caso o número de coordenação é maior ou igual a 6 [30,31,34]. Foi estimado que as linhas com altos valores de g correspondem ao número de coordenação 8 ou 9 [35].

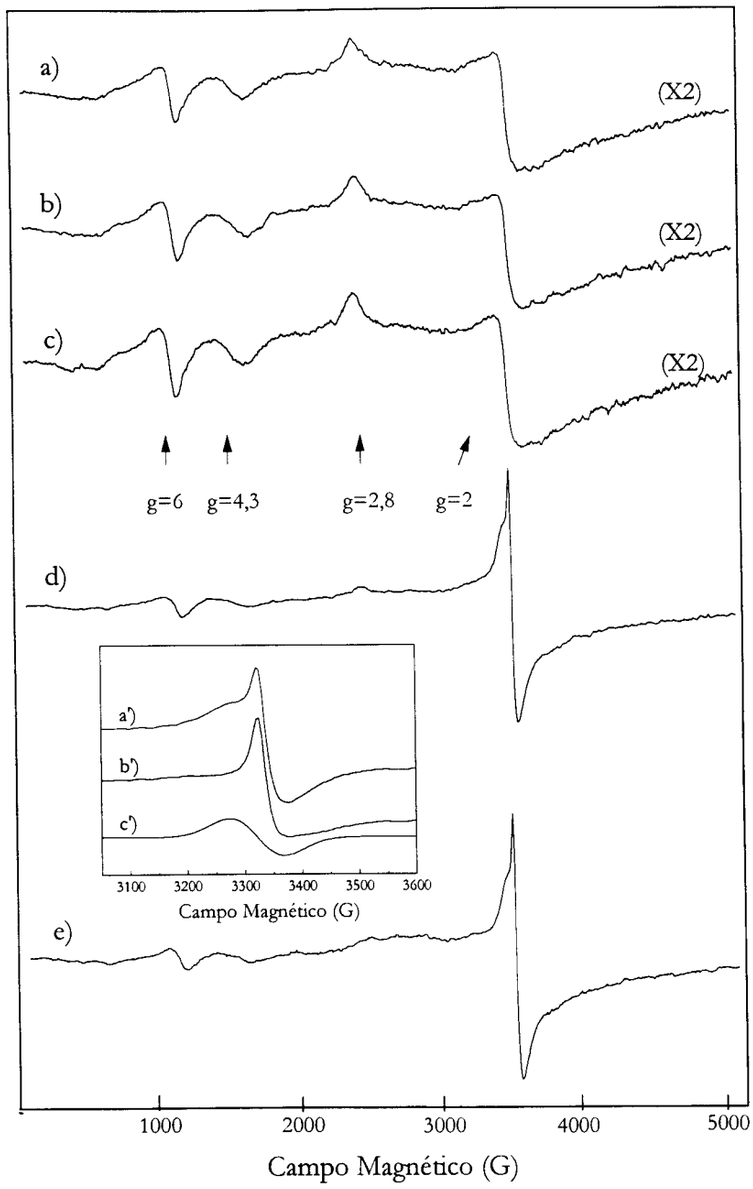

Figura 5.10. Espectros de RPE do vidro IZBSGN:Gd^{3+} não aquecido (a), e tratado termicamente a 300°C (b), 350°C (c), 400°C (d) e 450°C (e). É mostrado em destaque a região em $g \approx 2$ do vidro cristalizado (a'). O espectro é composto pela soma dos sinais do Gd^{3+} (b') e a linha isotrópica em g = 1,99 (c'), característica do vidro IZBSGN cristalizado.

A linha em $g \approx 2$ no espectro do Gd^{3+} é característica destes íons isolados [31], localizados em sítios cúbicos [20,33], sendo que a interação Zeeman é predominante, sofrendo um pequena perturbação do campo cristalino [31,35-37].

Quando o Gd^{3+} se localiza em sítios onde a contribuição do campo cristalino é maior que a interação Zeeman são observadas linhas em $g > 2$ [20,31,34,37,38]. A linha em $g \approx 2,8$ é associada a um campo cristalino intermediário, enquanto a linha em $g \approx 6$ corresponde a um forte campo cristalino [30,37]. Essa linha é associada a um sítio com simetria rômbica [36].

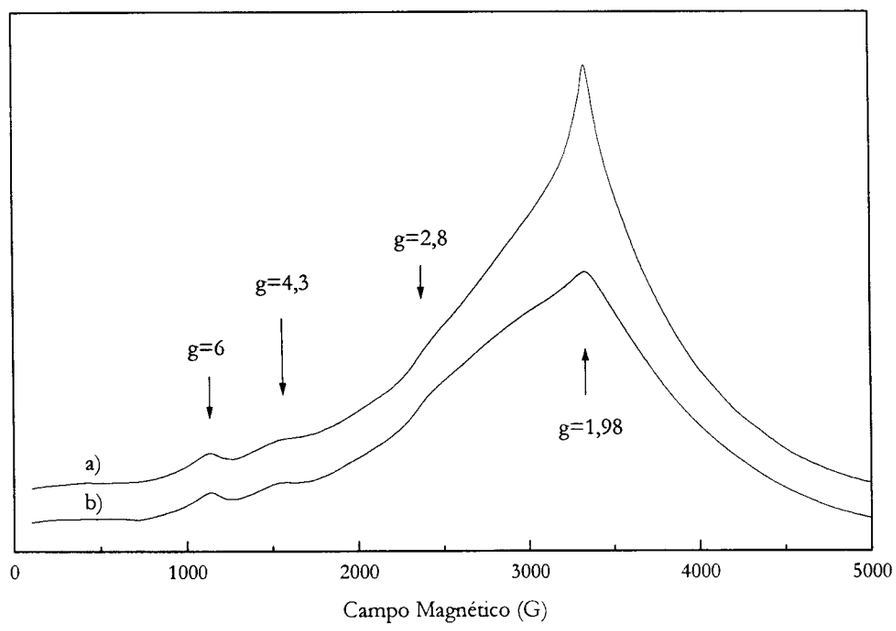

Figura 5.11. Curvas de absorção do espectro de RPE do vidro IZBSGN:Gd^{3+} cristalizado (a) e não tratado (b).

Conforme mostrado na figura 5.10, os aquecimentos a 300°C (b) e 350°C (c) não provocam alterações no espectro de RPE, em comparação ao vidro não tratado (a). Entretanto, os tratamentos térmicos 400°C (d) e 450°C (e) provocam alteração na região em $g \approx 2$, onde é observado que o espectro é composto por duas linhas com larguras diferentes. Os aquecimentos

nestas temperaturas proporcionam a cristalização do vidro IZBSGN:Gd^{3+}, de acordo com os dados de DSC. Assim, a linha que surge na região em $g \approx 2$ corresponde à linha isotrópica $g = 1,99$, com largura de aproximadamente 95 gauss, observada nos vidros IZBSGN cristalizados.

Na figura 5.10 é mostrado em detalhe o espectro na região de $g \approx 2$. Além da linha isotrópica (c'), é observado no espectro do vidro cristalizado (a'), a linha do Gd^{3+} (b'), porém com largura de linha estreita, em comparação aos espectros do vidro não aquecido (a) e dos vidros aquecidos a 300°C (b) e 350°C (c). O fato da largura de linha do espectro do vidro cristalizado ser menor que o vidro não aquecido sugere uma redução na distribuição do campo cristalino cúbico, resultante do processo de cristalização do vidro. Esta interpretação é coerente com o fato de que o Gd^{3+}, quando localizado em cristais de fluoretos do tipo CaF_2, SrF_2 e BaF_2 ocupa sítios cúbicos, sendo observado um espectro com fator $g = 1,99$ [39-41].

5.6. Conclusões

Foi estudado o processo de cristalização do vidro IZBSGN puro e dos vidros IZBSGN dopados com os íons paramagnéticos Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+}. Foram acompanhados as modificações sofridas pelos vidros a partir de tratamentos térmicos, sendo obtidas medidas de CD, DRX, RMN e RPE.

A cristalização foi observada pelos dados de CD e DRX, sendo evidenciada também pela presença de dois tempos de relaxação spin-rede (T_1) do ^{19}F, associados com as mobilidades deste núcleo nas fases amorfa e cristalina das amostras. O vidro sem dopagem e os vidros dopados apresentaram o mesmo comportamento de T_1 com os tratamentos térmicos.

Nos espectros de RPE de todos os vidros foi observada uma espécie isotrópica em g = 1,99, produzida pelo processo de cristalização. Esta espécie está relacionada com a presença de H_2O no vidro.

Foi observado que o Cu^{2+} se localiza num sítio octaédrico, sendo coordenado por quatro núcleos de ^{19}F. As alterações no espectro do Cu^{2+} provocadas pela cristalização do vidro não estão relacionadas com a maior mobilidade dos núcleos de ^{19}F, como sugerido na literatura.

Os parâmetros obtidos dos espectros de Mn^{2+} e de Gd^{3+} estão de acordo com os resultados verificados na literatura para vidros de fluoretos e vidros óxidos.

5.7 Referências Bibliográficas

[1] Fukushima, E., Roeder. S.B.W., **Experimental Pulse NMR, 1981**, Addison-Wesley.

[2] Slade, R.C.T, Fridd, P.F., Halstead, T.K., McGeehin, P., **J. Solid State Chem., 1980**, 32, 87.

[3] Steffen, G., Reinen, D., Stratemeier, H., Riley, M.J., Hitchman, M.A., Matthies, H.E., Recker, K., Wallrafen, Niklas, J.R., **Inorg. Chem., 1990**, 29, 2123-2131.

[4] Bray, P.J., Hintenlang, D.E., Mulkern, R.V., Greenbaum, S.G., Tran, D.C., Drexhage, M., **J. Non-Cryst. Solids, 1983**, 56, 27-32.

[5] Legein, C., Buzaré, J.Y., Jacoboni, C., **J. Non-Cryst. Solids, 1993**, 161, 112-117.

[6] Bogomolova, L.D., Krasil'nokova, N.A., **Glass Phys. Chem., 1995**, 21(5), 303-316.

[7] Harris, E.A., **Phys. Chem. Glasses, 1987**, 28, 196-202.

[8] Griscom, D.L., **J. Non-Cryst. Solids, 1980**, 40, 211-272.

[9] Fuxé, G., "Optical and Spectroscopic Properties of Glass", Springer Verlag, **1992**. Cap. 6.

[10] Padlyak, B.V., Gutsze, A., **Appl. Magn. Reson., 1998**, 14, 59-68.

[11] Abragam, A., Bleaney, B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions", dover, **1970**.

[12] Bogomolova, L.D., Grechko, E.G., Jachkin, V.A., Krasil'nikova, N.A., Sahkarov, V.V., **J. Non-Cryst. Solids, 1986**, 86, 293-302.

[13] Scholz, G., Stöβer, R., Sebastian, S., Grande, T., Aasland, S., Nofz, M., **Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1996**, 100(9), 1617-1620.

[14] Harris, D., Bertolucci, M.D., "Symmetry and Spectroscopy", dover, New York, **1978**.

[15] Bogomolova, L.D., Tepliakov, Yu.G., Caccavale, F., **J. Non-Cryst. Solids, 1996**, 194, 291-296.

[16] WinEPR Simfonia, versão 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, **1994-96**.

[17] Ramana, M.V., Lakshmi, P.S., Rahman, Syed, Sivakumar, K., Sastry, G.S., **Mater. Sci. Eng., 1991**, B10, 25-28.

[18] Bogomolova, L.D., Jachkin, V.A., Krasil'nikova, N.A., Bogdanov, V.L., Fedorushkova, E.B., Khalilev, V. D., **J. Non-Cryst. Solids, 1990**, 125, 32-39.

[19] Sreedhar, B., Sumalatha, Ch., Kojima, K, **J. Non-Cryst. Solids, 1995**, 192&193, 203-206.

[20] Sreedhar, B., Indira, P., Bhatnager, A.K., **Indian J. Pure & Appl. Phys., 1995**, 33, 353-356.

[21] Griscom, D.L., Griscom, R.E., **J. Chem. Phys., 1967**, 47, 2711.

[22] Misra, S.K., **Appl. Magn. Reson., 1996**, 10, 193-216.

[23] De Wijn, H.W., Van Balderen, R.F., **J. Chem. Phys., 1967**, 46, 1381-1387.

[24] Dance, J.M., Videau, J.J., Portier, J., **J. Non-Cryst. Solids, 1986**, 86, 88-93.

[25] Misra, S.K., Mazúr, M., Pelikán, P., Hulínová, Liska M., **Physica B, 1995**, 210, 55-58.

[26] Nilges, M.J., Ph.D. Thesis, Universidade de Illinois, Urbana, **1979**; Maurice, A.M., Ph.D. Thesis, Universidade de Illinois, Urbana, **1980**.

[27] Venkatasubbaiah, A., Rao, J.L., Lakshman, S.V.J., Sreedhar, B., **Polyhedron, 1993**, 12, 1539-1543.

[28] Vaidhyanathan, B., Prem Kumar, C, Rao, J.L., Rao, K.L., **J. Phys. Chem. Solids, 1998**, 59,121-128.

[29] Van Wieringen, J.S., **Disc. Faraday Soc., 1955**, 19, 118-126.

[30] Sreedhar, B., Lakshmana Rao, J., Narendra, G.L., Lakshman, S.V.J., **J. Phys. Chem. Solids, 1992**, 53 (1), 67-71.

[31] Brodbeck, C.M., Iton, L.E., **J. Chem. Phys., 1985**, 83 (9), 4285-4299.

[32] Yoneda, Y., Kawazoe, H., Kanazawa, T., Toratani, H., **J. Non-Cryst. Solids, 1983**, 56, 33-38.

[33] Venkatasubbaiah, A., Sreedhar, B., Rao, J.L., Lakshman, S.V.J., Kojima, K., **Mat. Res. Bull., 1994**, 29 (8), 911-917.

[34] Rao, A.S., Rao, J.L., Kumar, V.V.R.K., Jayasankar C.K., Lakshman, S.V.J., **Phys. Stat. Sol. (b), 1992**, 174, 183-191.

[35] Badets, M.C., Simon P., Rifflet, J.C., Coutures, J.P., **Mat. Res. Bull., 1989**, 24, 483-487.

[36] Kliava, J., Cugunov, L., **J. Phys. C: Solid State Phys., 1982**, 15, L933-L936.

[37] Nicklin, R.C., Johnstone, J.K., **J. Chem. Phys., 1973**, 59 (4), 1652-1668.

[38] Ramana, M.V., Lakshmi, P.S., Sivakumar, K., Sathyanarayan, S.G., Sastry, G.S., **Phys. Stat. Sol. (b), 1991**, 126, K181-K184.

[39] Lee, S., Yang, C., **J. Chem. Phys., 1977**, 67 (9), 4094-4096.

[40] Rewaj, T., **Sov. Phys. - Sol. State, 1968**, 10 (5), 1014-1017.

[41] Sierro, J., **Phys. Lett., 1963**, 4 (3), 178-180.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados compósitos poliméricos e vidros fluoroindatos, utilizando as espectroscopias de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

O estudo de RMN nos compósitos POE_8:$LiClO_4$/Carbono (PSC) e POE_8/Carbono (PC) permitiu identificar núcleos de ^1H das cadeias poliméricas associados com três mobilidades: i) ^1H da fase amorfa do POE; ii) ^1H da fase cristalina do POE; iii) ^1H do POE preso aos poros das partículas de carbono. Foi verificado que as partículas de carbono dificultam a cristalização do POE. Entretanto, parte do complexo polimérico fica localizada nos poros do carbono, tendo mobilidade restrita, em relação ao complexo na fase amorfa. O peso molecular do polímero praticamente não altera o comportamento das relaxações spin-rede e spin-spin com a temperatura. Foi verificado que os polímeros maiores apresentam maior facilidade de se ordenar (cristalizar).

A partir da variação dos espectros de RPE com a temperatura foi possível sugerir as interações entre: i) partículas de carbono dentro dos agregados; ii) partículas de carbono isoladas; iii) partículas de carbono e o complexo polimérico. Pode-se sugerir que as interações entre as partículas dentro dos agregados estão associadas à contribuição de Pauli para a suscetibilidade eletrônica, enquanto as partículas isoladas estão relacionadas com a contribuição antiferromagnética, com a temperatura de Néel de 3,5 K.

Foi estudado o processo de cristalização que ocorre no vidro fluoroindato IZBS mediante tratamentos térmicos. O mecanismo de cristalização proposto é consistente com os dados obtidos DRX. Foi observado que a relaxação spin-rede do núcleo de ^{19}F é influenciada

pelo processo de cristalização, sendo observado dois tempos de relaxação spin-rede (T_1), associados com as mobilidades deste núcleo nas fases amorfa e cristalina da amostra. O movimento iônico do ^{19}F foi observado na amostra aquecida a 400°C. Os parâmetros de ativação do movimento (E_a, τ_0) obtidos da dependência de T_1 com a temperatura são consistentes com os valores de outros fluoretos condutores iônicos. Para o vidro IZBSGN e os vidros IZBSGN dopados com os íons paramagnéticos Cu^{2+}, Mn^{2+} e Gd^{3+} foi observado o mesmo comportamento dos tempos de relaxação T_1 com a cristalização.

Nos espectros de RPE de todos os vidros foi observada uma espécie isotrópica em g = 1,99, produzida pelo processo de cristalização. Esta espécie está relacionada com a presença de O e/ou H_2O no vidro. Foi observado que o Cu^{2+} se localiza num sítio octaédrico, sendo coordenado por quatro núcleos de ^{19}F. As alterações no espectro do Cu^{2+} provocadas pela cristalização do vidro não estão relacionadas com a maior mobilidade dos núcleos de ^{19}F, como sugerido na literatura. Os parâmetros obtidos dos espectros de Mn^{2+} e de Gd^{3+} estão de acordo com os resultados verificados na literatura para vidros de fluoretos e vidros óxidos.

Poderia ser dada uma continuidade a este trabalho realizando-se nos compósitos um estudo de RMN do ^7Li, que é responsável pela condutividade iônica deste material. Outro estudo possível é o de RPE pulsada, para melhor compreender as interações entre as partículas de carbono. A continuidade no estudo dos vidros pode ser realizada a partir de RPE e RMN de alta resolução, para acompanhar o processo de cristalização na formação de vitrocerâmicas.

ANEXO

TRABALHOS REALIZADOS

Nesta seção estão apresentadas as referências dos trabalhos realizados durante o período do curso de doutorado.

1 - "Differential Scanning Calorimetry, X - ray Diffraction and ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance investigations of the crystallization of InF_3-based glasses"

Franco, R. W. A., Tambelli, C.C., Donoso, J.P., Magon, C.J., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., Poulain, M.

Journal of Chemical Physics, 1998, 109:(6), 2432-2436.

2 - "Electric and magnetic properties of polymer electrolyte/carbon black composites"

Franco, R. W. A., Donoso, J.P., Magon, C.J., Rodella, C. B., Florentino, A.O., Saeki, M.J., Pernaut, J.M., Oliveira, A.L. de.

Solid State Ionics, 1998, 113-115:(1-4), 149-160.

3 - "Vanadium characterization in BTO:V sillenite crystals"

Carvalho, J.F., **Franco, R.W. A.**, Magon, C.J., Nunes, L.A.O., Pelegrini, F., Hernandes, A.C.

Materials Research, 1999, 2:(2), 87-91.

4 - "Optical and magnetic characterization of pure and Vanadium doped $Bi_{12}TiO_{20}$ sillenite crystals"

Carvalho, J.F., **Franco, R.W. A.**, Magon, C.J., Nunes, L.A.O., Pelegrini, F., Hernandes, A.C.

Aceito pela revista Optical Materials.

5 - "ESR spectra of geological dolomites in g = 2.0 region"

Franco, R. W. A., Pelegrini, F., Rossi, A. M.

Aceito pela revista Applied Radiation and Isotopes.

6 - "NMR and DSC of polymer electrolyte/carbon black composites"

Franco, R. W. A., Donoso, J.P., Magon, C.J., Pernaut, J.M., Souza, P. P. de

Aceito pela revista Solid State Ionics.

7 - "Electron Paramagnetic Resonance investigation of the crystallization of InF_3 - based glasses"

Franco, R. W. A., Magon, C. J., Donoso, J. P., Messadeq, Y.

Submetido para o Journal of Non-Crystalline Solids.

8 - "Textural and structural characterization of V_2O_5/TiO_2 obtained by sol-gel method"

Rodella, C. B., **Franco, R. W. A.**, Magon, C. J., Donoso, J. P., Nunes, L. A. O., Florentino, A. O., Saeki, M. J.

Submetido para Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics.