

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Preparação e caracterização de vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao programa de graduação do Bacharelado em Física com Habilitação Teórico-Experimental do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel.

Matheus José Ferreira

Orientador: Prof. Dr. José Fabián Schneider.

São Carlos, SP
2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ferreira, Matheus José

Preparação e caracterização de vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos / Matheus José Ferreira; orientador José Fabian Schneider -- São Carlos, 2024.

21 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2024.

1. RMN. 2. Vidros fosfatos. 3. Efeito de íons mistos. 4. Transição vítrea. 5. Moagem mecânica. I. Schneider, José Fabian, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de agradecer a Deus por sempre me guiar nos momentos mais difíceis da minha vida. Muitos “Pai Nosso” e “Ave Maria” foram necessários para eu poder escrever esses agradecimentos. Agradeço aos maiores guias da minha vida: meu pai, José Antônio, por me ensinar sobre a vida de uma forma que nem a própria vida me ensinou; minha mãe, Amal Abdulmalek, por ter me incentivado a estudar e me apaixonar por ciência; minha vó, Afife Arbache, minha segunda mãe e matriarca da família. Agradeço ao meu irmão Marco Antônio, por me ensinar a ser paciente.

Agradeço também ao meu orientador, José Fabián Schneider, pela paciência, carinho e apoio ao longo desses anos de Iniciação Científica, mesmo com todas as besteiras que fiz e dificuldades que tive. Tenho a tranquilidade de falar que hoje, como pesquisador jovem, me espelho no cientista e, sobretudo, no ser humano que o professor Schneider é, um pesquisador formidável com quem eu sei que posso sempre contar. Agradeço de coração todo o tempo de aprendizado durante esses dois anos e meio, e que, se Deus quiser, possamos continuar trabalhando juntos.

Gostaria de agradecer aos meus sogros, tio João e tia Liliam, por sempre estarem me apoiando e por terem criado a Luisa, me confiando a mão dela em casamento. Sem eles eu não estaria na USP. Hoje dou graças a Deus por ter ganhado uma outra família, que eu pude facilmente amar como a minha própria. Também, agradeço a minha família por todo o suporte, principalmente meus tios: amo Serginho, amo Fufuca e amo Kikinha (minha madrinha preferida), que eu amo incondicionalmente. São definitivamente os melhores tios do mundo. Agradeço aos meus primos, que algum dia também estarão escrevendo uma monografia, e aos meus tios agregados, que eu não poderia ter ganhado melhores.

Agradeço imensamente aos funcionários do IFSC, especialmente aos funcionários da limpeza, por manterem o Instituto sempre limpo e confortável para que possamos trabalhar. Muito obrigado ao meu amado grupo de RMN, que eu não considero como colegas de trabalho, mas sim como grandes amigos. Hoje sei que a diferença entre se formar e não se formar são as amizades que fazemos pelo caminho. Por isso agradeço de coração aos meus amigos do IFSC: Joel, Cessel, João, Pedro, Caio e Stefano.

Preciso agora de um parágrafo para agradecer a minha noiva e melhor amiga, Luisa Gomes Seixas, a única nesse mundo que sabe exatamente pelo que eu passei durante esses anos. Infelizmente não consigo falar sobre ela em um parágrafo, precisaria de páginas infinitas. Mas minha vida se divide em antes dela e depois dela. Hoje posso dizer com propriedade o que é amar alguém; olhar pra pessoa e ter a certeza de que sem ela, tudo o que você está fazendo não faria o menor sentido. Não sou capaz de agradecer por tudo o que ela é e vem sendo na minha vida. Esse último semestre de graduação tem sido o mais intenso da minha vida, e ela está segurando as pontas de um jeito que eu nunca vou conseguir retribuir. Então, muito obrigado, meu amor, por absolutamente tudo, espero algum dia conseguir ser um pouco do que você é pra mim. Te amo.

Por último, muito obrigado ao Instituto de Física de São Carlos, por tudo o que foi me ensinado aqui, nunca me esquecerei desses 4 anos e meio como estudante de graduação, é uma honra fazer parte desse lugar. Obrigado também aos professores desse instituto, por todo o carinho e aprendizado, devo muito a vocês. Agradeço à FAPESP pelo financiamento através do processo 2022/05132-1.

RESUMO

Materiais vítreos com boa condução iônica de Li são candidatos potenciais para a substituição de eletrólitos líquidos em baterias de Li. Uma das limitações mais severas da condutividade iônica é o efeito de íons mistos, que depende das propriedades estruturais das redes vítreas com duas espécies modificadoras. Para melhorar a compreensão da estrutura desses materiais, duas séries de vidros mistos de Li com cátions mono (Na^{+1}) e divalente (Ca^{+2}), Li-Na e Li-Ca, respectivamente, foram analisadas: $(1 - x - y)Li_2O - xR - yP_2O_5$, com $R = CaO$ ou $R = Na_2O$, com $0,4 \leq y \leq 0,5$ (fração molar), $0 \leq x \leq 0,6$ e razões de substituição $0 \leq [Li]/[Li + Ca] \leq 1$ e $0 \leq [Li]/[Li + Na] \leq 1$. Volumes molares e temperaturas de transição vítrea foram estudadas como função do cátion alcalino e alcalino terroso e da concentração de P_2O_5 . Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução em núcleos de ^{31}P foram aplicadas para analisar a estrutura de curto e médio alcance em torno dos grupos fosfatos. Como função de Ca e Na, variações no desvio químico isotrópico médio, na T_g e na densidade, foram explicados pelo maior potencial iônico do Ca e menor potencial iônico do Na em relação ao Li. Ainda, verificou-se que concentrações maiores de P_2O_5 produzem matrizes vítreas menos compactas (redução na fração de empacotamento) e mais rígidas (elevação das T_g). Por fim, os experimentos de ^{31}P -INADEQUATE para analisar a ordem de médio alcance das séries de Li, Li-Ca e Li-Na, mostraram as conectividades existentes entre grupos Q^n para diferentes composições, mostrando que o número de conexões $Q^2 - Q^2$ diminuía e $Q^1 - Q^1$ aumentava a medida que o potencial iônico do modificador crescia. O resultado mostrou, também, que a adição de outro íon à cadeia, no caso o Li, fez com que a quantidade de dímeros se reduzisse, sendo essa a primeira evidência experimental de diferente organização na escala de médio alcance de vidros fosfatos mistos. Além desse estudo, foi explorada a utilização de um moinho de bolas planetário como método para obtenção de um sistema amorfo. Nesse processo, um estado vítreo a partir do cristal de $LiCa(PO_3)_3$ foi obtido pelo método de moagem mecânica de alta energia em temperatura ambiente. A amorfização foi confirmada através dos resultados de ^{31}P -RMN, que mostraram o colapso dos sítios cristalinos de P e o alargamento da linha de Q^2 nos espectros. Após 1590 minutos de moagem, a amostra estava quase completamente amorfizada. Essa é uma evidência de um fosfato de Li com incorporação de um íon alcalino terroso que amorfiza através do método de moagem mecânica.

Palavras-chave: RMN, vidros fosfatos, efeito de íons mistos, transição vítrea, moagem mecânica.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Introdução | 4 |
| 1.1 | Ordem de curto e médio alcance na matriz vítrea | 4 |
| 1.2 | Moagem mecânica de alta energia (MMAE) como rota para a vitrificação | 5 |
| 1.3 | Objetivos | 6 |
| 2 | Metodologia | 6 |
| 2.1 | Preparação dos vidros | 6 |
| 2.2 | Medições de densimetria | 7 |
| 2.3 | DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura | 7 |
| 2.4 | MMAE - Moagem Mecânica de Alta Energia | 8 |
| 2.5 | Ressonância Magnética Nuclear | 8 |
| 2 | Resultados e Discussões | 9 |
| 3.1 | Densidades, Volumes Molares e Frações de Empacotamento. | 9 |
| 3.2 | DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura | 11 |
| 3.3 | Ressonância Magnética Nuclear | 12 |
| 3.3.1 | Séries de Li-Ca e Li-Na | 12 |
| 3.3.2 | Moagem do cristal de $LiCa(PO_3)_3$ | 15 |
| 4 | Conclusão | 18 |
| | REFERÊNCIAS | 20 |

1 Introdução

A fim de produzir baterias com maior eficiência energética, menor custo e maior segurança do que as de eletrólitos líquidos, tem-se buscado desenvolver baterias puramente de estado sólido. Materiais fosfatos vítreos oferecem vantagens de processamento, boa homogeneidade de composição, e boa estabilidade mecânica, tornando-se candidatos a substituir os eletrólitos líquidos em baterias de Lítio [1,2]. Um exemplo é a bateria baseada em $LiFePO_4$, que equipa o veículo Tesla Modelo 3 [3]. Entender os processos de difusão dos íons em escalas atômicas e moleculares é fundamental para desenvolver matrizes sólidas com condutividade maior. Neste trabalho, estudamos sistemas modelos de vidros fosfatos de Li com incorporação de Ca e Na, analisando suas estruturas de curto e médio alcance através de técnicas de RMN de alta resolução. Além disso, foi feito um estudo exploratório do efeito da moagem mecânica de alta energia (MMAE) em um cristal de LiCa, verificando a possibilidade de vitrificação em temperatura ambiente, analisando o efeito da moagem sobre a estrutura cristalina.

1.1 Ordem de curto e médio alcance na matriz vítrea

Definimos um vidro como “um estado de matéria condensada e não cristalina que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante a de seus líquidos super-resfriados, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado super-resfriado. Seu estado final, no limite de um tempo infinito, é cristalizar” [4]. Esses materiais amorfos são caracterizados por não possuírem periodicidade espacial. Entretanto, nas escalas de curto e médio alcance, há certo grau de ordem definido pelas ligações químicas. A ordem local (na escala de alguns Å) é definida pelas ligações covalentes existentes entre um átomo e seus vizinhos, como, por exemplo, ligações feitas por íons modificadores. Tais íons são caracterizado pela baixa energia de ligação e pela capacidade de depolimerizar a rede de formadores, quando inserido como óxido, reduzindo o número de ligações $P - O - P$ (em fosfatos) ou $Si - O - Si$ (em silicatos). Já a ordem de meio alcance (algumas dezenas de Å) é definida por correlações em uma escala molecular entre grupos como por exemplo SiO_4 ou PO_4 , grupos formadores capazes de se associar em entidades supra-moleculares, como cadeias, dímeros ou anéis.

As matrizes de vidros fosfatos de Li com incorporação de íons modificadores alcalinos e alcalino terrosos são sistemas modelo de interesse para estudar características da ordem de médio e curto alcance [5]. Para estudar a escala de curto alcance nesses materiais, é feita uma análise das proporções entre grupos PO_4 , classificados como Q^n , de acordo com sua conectividade mútua, com $n = \{0, 1, 2, 3\}$, sendo n o número de ligações covalentes $O - P - O$ entre os tetraedros de PO_4 . Através de técnicas de RMN, podemos analisar e quantificar a distribuição dos grupos Q^n em função da variação da composição dos íons modificadores. Para vidros fosfatos, existe um modelo de depolimerização da rede de PO_4 , proposto por Van Wazer, onde a adição de um óxido modificador resulta na criação de oxigênios não-pontes [6,7], gerando uma distribuição binária de espécies Q^n . Esse modelo prevê que sistemas de vidros polifosfatos binários $xR_2O - (1-x)P_2O_5$, sendo $x > 0,5$, possuem redes baseadas em cadeias de Q^2 e terminadas por tetraedros Q^1 , cadeias essas que

se tornam progressivamente maiores quando a fração molar de P_2O_5 aumenta. Com isso, o modelo binário prevê que, entre os limites de metafosfatos ($x = 0, 5$) e pirofosfatos ($x = 0, 67$), as frações dos tetraedros de Q^1 e Q^2 são dadas por [6]:

$$f(Q^1) = \frac{2x - 1}{1 - x} \quad (1)$$

$$f(Q^2) = \frac{2 - 3x}{1 - x}. \quad (2)$$

O modelo reproduz adequadamente as populações observadas em vidros com uma espécie modificadora, usualmente alcalina ou alcalina-terrosa [6]. No entanto, ainda não há testes sistemáticos para o caso de mistura de várias espécies modificadoras. Neste trabalho tentaremos preencher essa lacuna de conhecimento. As populações de Q^1 e Q^2 formam parte do conhecimento da estrutura local (fração de ambientes de cada tipo presentes na estrutura), mas ainda há inúmeras possibilidades de como esses grupos poderiam se conectar. Assim, deve-se analisar a conectividade mútua entre grupos Q^n e Q^m , identificada pela notação Q^{nm} para se referir a conexão $Q^n - Q^m$, e conseguir diferenciar estruturas como associações Q^{11} , dímero, e Q^{22} , representando conexões mútuas entre tetraedros Q^2 dentro de cadeias ou anéis. Para estudar esses tipos de conexões, aplicam-se técnicas de RMN de dois-quanta baseadas na existência do acoplamento escalar J [8,9] entre os fósforos de grupos Q^n conexos através da ligação covalente $P - O - P$ [10, 11].

1.2 Moagem mecânica de alta energia (MMAE) como rota para a vitrificação

A MMAE implementada através do moinho de bolas planetário é um método de processamento onde os grãos de pó são triturados através de colisões repetidas com esferas duras, aceleradas dentro de um recipiente de moagem de dupla rotação [12]. Essas colisões induzem mudanças na estrutura do sólido através da alta densidade de energia transferida na colisão. O método convencional para a vitrificação de materiais é o aquecimento até a temperatura de fusão e seu rápido esfriamento, prendendo o sistema em um estado que possui a estrutura desordenada, característica de um vidro. Todavia, esse método de fusão-quench pode não ser aplicável para alguns sistemas devido a necessidade de atingir altas temperaturas para fundir o material, e de rápidas taxas de resfriamento. Por outro lado, a MMAE é realizada em temperatura ambiente, permitindo a amorfização do material, retirando o sistema do equilíbrio termodinâmico [13]. O uso dessa técnica para a produção de materiais amorfos parece ter sido relatado pela primeira vez em um estudo de ligas de Ni-Zr por Weeber et al. [13]. Foi relatado que os materiais produzidos pela moagem exibiam uma temperatura de transição vítrea (T_g), bem como uma temperatura de cristalização (T_c) bem definida. Ainda, a MMAE tem sido aplicada com sucesso na vitrificação de oxi-sulfetos de Na [14, 15]. Nesse estudo, é reportada a primeira amorfização de um sistema óxido, o $Na_4P_2O_7$, equivalente à composição $2/3Na_2O - 1/3P_2O_5$.

Testes recentes realizados em nosso laboratório indicam que o método de MMAE com moinho planetário é capaz de produzir estados amorfos a partir do cristal de $LiPO_3$, operando em temperatura ambiente. No presente trabalho exploramos a possibilidade de amorfizar outros fosfatos de Li com este método, em

particular o $LiCa(PO_3)_3$.

1.3 Objetivos

Foram estudados vidros fosfatos mistos de Li-Ca e Li-Na no sistema $(1 - x - y)Li_2O (Li) - xR - yP_2O_5 (P)$, com $R = CaO (Ca)$ ou $R = Na_2O (Na)$, com $0,4 \leq y \leq 0,5$ (fração molar), $0 \leq x \leq 0,6$ e razões de substituição $0 \leq [Li]/[Li + Ca] \leq 1$ e $0 \leq [Li]/[Li + Na] \leq 1$. O objetivo foi analisar o efeito da composição sobre a estrutura de curto e médio alcance e sobre algumas propriedades macroscópicas (empacotamento molecular e temperatura de transição vítrea). Dois parâmetros de composição foram variados sistematicamente: a razão de substituição de Li pelo Ca ou Na, e a concentração de P_2O_5 . Para analisar a escala de curto alcance utilizou-se a técnica de RMN de alta resolução em núcleos de ^{31}P . A partir dos espectros de ^{31}P -RMN, estudou-se o comportamento do desvio químico isotrópico médio ($\langle \delta_{iso} \rangle$) e da largura a meia altura (FWHM) como função da composição. Ainda, foi medida a distribuição de espécies Q^n para introdução de diferentes modificadores (Ca ou Na) e comparada com o modelo binário de Van Wazer. A escala de médio alcance foi analisada aplicando-se a técnica ^{31}P -REINE para determinar a conectividade mútua entre os grupos Q^n em vidros fosfatos de Li, Li-Ca e Li-Na [10].

Além disso, foi estudado o efeito da moagem mecânica de alta energia sobre o metafosfato de LiCa, $LiCa(PO_3)_3$, a fim de verificar a possibilidade de amorfização. Para isso, foram analisadas mudanças na estrutura de curto e médio alcance e nas propriedades macroscópicas do material em função do tempo de moagem. Através de ^{31}P -RMN, foi possível comparar a estrutura do material amorfo obtido pela MMAE com o vidro produzido pelo método de fusão-quench, em escalas de curto alcance, para conferir a semelhança entre o produto final gerado por ambos os métodos.

2 Metodologia

2.1 Preparação dos vidros

Para a preparação das amostras vítreas, foram utilizados carbonatos, Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich 99,5%), Li_2CO_3 (Alfa Aesar 99%) e $CaCO_3$ (J.T.Baker 99,6%) estocados em uma mufla EDG à 200° para extrair a umidade e garantir que estejam secos na hora de utilizar. Esses compostos são moídos em um almofariz de ágata e colocados, de acordo com as proporções necessárias para atingir a massa alvo (5 a 15 gramas), em cadinhos de porcelana ou platina. Para a série de Li-Na foi necessário acrescentar nos cadinhos a proporção de 0,05% de $MnCO_3$ (Alfa Aesar 99,9%) a fim de reduzir o tempo de relaxação spin-rede do P, viabilizando a aplicação de ^{31}P -REINE. Em uma mufla EDG, os compostos reagem com fosfato de amônia $(NH_4)H_2PO_4$ (Sigma-Aldrich 99,5%) a temperaturas entre 200° e 750°. Nessas reações, ocorre a decomposição do $(NH_4)H_2PO_4$ em amônia gasosa $NH_4(g)$ e vapor de água $H_2O(g)$ e dos carbonatos em gás carbônico $CO_2(g)$. Em seguida, o cadinho é posto em um forno EDG F-1700 de elevador com temperatura máxima de 1700°C, onde a fusão é realizada entre 800° e 1400°. O líquido é, então, vertido e

prensado em moldes de aço inox, que por sua vez foram pré-aquecidos (em torno de 20° abaixo da T_g da amostra) em outra mufla EDG com temperatura máxima de 1200°. Após a vertida, o vidro é transferido para outro forno para recozimento, a fim de remover tensões internas, à mesma temperatura do molde, durante 3 horas, seguido por um resfriamento lento até a temperatura ambiente.

2.2 Medições de densimetria

As densidades foram medidas pelo método de Arquimedes em lâminas de vidro com dimensões típicas de 15mm de comprimento e 2mm de espessura usando uma balança Shimadzu AUX320 de $10^{-4}g$ de precisão equipada com acessórios específicos de densimetria. A densidade é calculada a partir da medida das massas no ar (M_{ar}) e no fluido de imersão (M_{ap}), álcool etílico absoluto (Synth 99, 5%), usando a expressão:

$$\rho = \frac{M_{ar}}{M_{ar} - M_{ap}} \rho_{etanol}; \quad (3)$$

onde ρ_{etanol} é a densidade do álcool na temperatura de pesagem, medida através de um termômetro digital.

Através da densidade do vidro, podemos calcular o volume molar (V_{mol}) como sendo a razão da massa molar da amostra, obtida através da soma parcial das massas molares (M_M) dos componentes do sistema do vidro, e de sua densidade (Equação 4). A vantagem de considerar o V_{mol} , além de ρ , é a eliminação da dependência com a massa, representando o volume ocupado por 1 mol da amostra

$$V_{mol} = \frac{\sum_i x_i M_M}{\rho}; \quad (4)$$

onde x_i é a fração molar dos componentes do sistema.

A fração de empacotamento (η) mede o quão compacta é a estrutura molecular do vidro, e, portanto, caracteriza a fração do volume molar ocupada pelos íons. A vantagem de considerar η é desconsiderar o volume livre contido em V_{mol} . A fração de empacotamento é calculada como:

$$\eta = \frac{V_m \times N_A}{V_{mol}}; \quad (5)$$

onde N_A é o número de Avogadro e o volume da molécula (V_m) é dado pela soma da contribuição do volume de cada átomo com seu respectivo raio iônico [16]. Os raios iônicos utilizados no cálculo da fração de empacotamento foram selecionados de dados em [16–18], a partir do número de coordenação compatíveis com dados experimentais.

2.3 DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica de DSC mede a variação relativa de calor específico entre uma amostra de referência em função da temperatura da amostra de interesse. A técnica é utilizada para detectar a transição vítrea, faixa de temperatura pelo qual ocorre o rearranjo estrutural dos grupos moleculares. Essa transição é caracterizada

pela temperatura de transição vítrea (T_g), definida como sendo o ponto de inflexão do evento endotérmico gerado por uma variação de calor específico à pressão constante ΔC_p . Nesse processo, uma pequena amostra monolítica de material vítreo (máximo 10mg) é selada dentro de uma panela de alumínio e colocada em um calorímetro diferencial de varredura Netzsch 204 F1 Phoenix, cuja atmosfera em seu interior é composta de $N_2(g)$. O experimento é realizado com uma rampa de aquecimento de 10K/min, atingindo o máximo de 600°.

2.4 MMAE - Moagem Mecânica de Alta Energia

A amostra em pó policristalino de $LiCa(PO_3)_3$ foi preparada através da reação em estado sólido entre $(NH_4)H_2PO_4$, $CaCO_3$ e Li_2CO_3 , na razão molar de 6:2:1 [19]. A mistura foi pré-aquecida a 350° por 3h para decompor os carbonatos e, então, aquecida a uma temperatura de 630° e mantida nessa temperatura por 24h. Por fim, a amostra foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente. Foi usada a técnica de difração de raios-x para confirmar que a amostra estava de acordo com o esperado, comparando o difratograma com o já existente na literatura.

Dentro de uma câmara de luvas MBraun, com atmosfera inerte de argônio com <0.5ppm de H_2O , a amostra foi macerada e então posta para ser moída em um moinho planetário de bancada Fritsch Pulverisette 7. Esse sistema possui dois vasos de moagem de zircônia com capacidade de 45ml cada um, com 18 esferas de zircônia de 10mm de diâmetro. O sistema é capaz de girar até 800 rpm, gerando acelerações nas esferas da ordem de 50g. Os vasos de moagem foram selados com um anel de teflon e uma fita isolante. O vaso selado contendo o material foi retirado da câmara de luvas e posto no moinho, onde a amostra foi moída por tempos entre 30min-5h em 450rpm, com uma mudança de direção de rotação a cada dez minutos para garantir homogeneidade da mistura. Quando os vasos de moagem foram abertos dentro da câmara de luvas, verificou-se que o pó estava uniformemente aderido nas paredes dos vasos, tendo que ser raspado. Entre tempos de moagem, foi feita a extração de aproximadamente 250mg de amostra. Cada extração feita com a amostra foi guardada dentro da câmara para futura análise.

2.5 Ressonância Magnética Nuclear

Para analisar a ordem de curto alcance, utilizou-se da técnica de ressonância magnética nuclear pulsada de alta resolução em núcleos de ^{31}P . Os experimentos foram feitos no espectrômetro de RMN Bruker AvanceNeo 600 (14,1 Tesla). As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia. Utilizaram-se as sondas Bruker de 3.2mm e de 4.0mm. Foram utilizados pulsos de $\frac{\pi}{2}$ com 2.75μs de duração e uma rotação MAS (Magic Angle Spinning) de 16kHz na sonda de 3.2mm e 15kHz na sonda de 4mm. Foi feita a média de 16 scans, com um tempo de espera de 120s. Dos espectros, determinou-se o valor do desvio químico isotrópico médio ($\langle\delta_{iso}\rangle$) do ^{31}P no máximo da linha central, tanto para Q^1 quanto para Q^2 , com sua respectiva largura a meia altura (FWHM). O $\langle\delta_{iso}\rangle$ representa a blindagem eletrônica média ao redor dos núcleos de ^{31}P ao campo magnético externo, enquanto que a FWHM representa a magnitude da distribuição

dessas blindagens, devido à desordem na estrutura do vidro [5, 6].

Em RMN, a intensidade integrada das linhas espectrais é proporcional ao número de núcleos, sendo assim uma técnica quantitativa. Os valores de áreas no espectro da linha central com suas respectivas bandas laterais, cuja soma quantifica os Q^n , são calculados por processos de integração a partir de ajustes de gaussianas. Para linhas sobrepostas, foi feito o ajuste de múltiplas gaussianas pelo método de mínimos quadrados. A quantificação dos Q^n em vidros com e sem o íon modificador foi comparada com o modelo binário de Van Wazer para o caso de vidros polifosfatos [7]. O modelo, que considera uma única espécie de óxido, foi comparado com a medida das distribuições para as séries Li-Ca e Li-Na, que considera duas espécies com valências diferentes, a fim de verificar se a substituição de Li pelo íon continua gerando uma distribuição binária de espécies Q^1 e Q^2 que obedecem o modelo.

A ordem de médio alcance de algumas amostras das séries de Li-Ca e Li-Na foram analisadas utilizando a técnica ^{31}P -REINE. Tal técnica permite analisar, a partir de um espectro bidimensional, a conectividade mútua entre espécies Q^{nm} [10, 20, 21] através das ligações O-P-O devido ao acoplamento J, existente apenas para ligações covalentes [10, 11]. O espectro 2D homonuclear foi medido a uma frequência de rotação de 16kHz . Foi utilizado um pulso de $\frac{\pi}{2}$ com $5.5\mu\text{s}$ de duração. Vinte e seis incrementos de $62.5\mu\text{s}$ foram feitos no t_1 (tempo entre FIDs) com 160 scans, com um tempo de espera de 15s entre os scans. Otimizou-se o tempo de reconversão e excitação das coerências de dois quanta τ de forma de maximizar a intensidade destas coerências, resultando em $\tau = 3.12\text{ms}$. As amostras foram estudadas através dos mesmos instrumentos utilizados para RMN de ^{31}P em ambas as séries.

Por último, para cada extração de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$, foi feito RMN em núcleos de ^{31}P e ^7Li . Os experimentos foram feitos no espectrômetro de RMN Bruker AvanceNeo 400 (9,4 Tesla). As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia. Utilizaram-se as sondas Bruker de 3.2mm e de 4.0mm, de dupla ressonância XY e tripla ressonância XYH, respectivamente. Para a medição dos espectros de ^{31}P , foram utilizados pulsos de $\frac{\pi}{2}$ com $2.25\mu\text{s}$ de duração e uma rotação MAS (Magic Angle Spinning) de 15kHz . Foi feita a média de 1 scan, com um tempo de espera de no mínimo 5h para total relaxação spin-rede T_1 . Esse tipo de precaução é necessária para obter as intensidades espectrais proporcionais à população de espécies de P nos diferentes ambientes, já que fases cristalinas possuem um tempo de relaxação spin-rede de pelo menos uma ordem de grandeza maior do que a parte amorfa. Um outro conjunto de espectros foi coletado com uma média de 128 scans e um tempo de espera de 30s, para detecção do sinal apenas da parte amorfa do material.

3 Resultados e Discussões

3.1 Densidades, Volumes Molares e Frações de Empacotamento.

A Figura 1, referentes as séries Li-Ca e Li-Na, mostram a evolução da densidade, do volume molar e da fração de empacotamento em função da razão de substituição para cada série com concentração de P_2O_5 fixa.

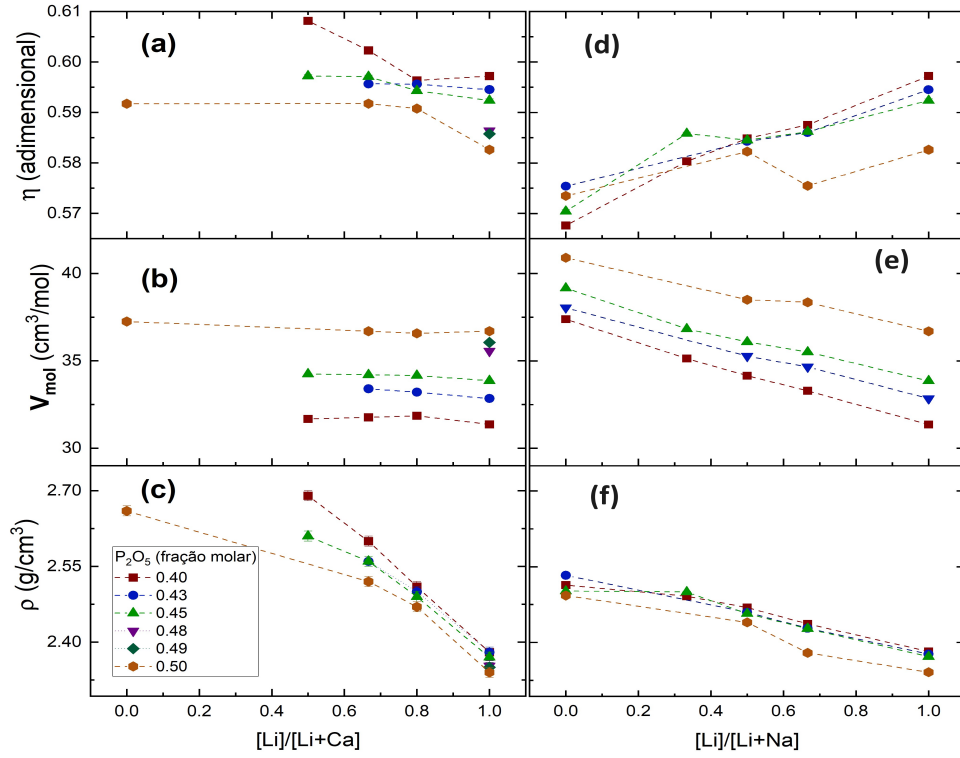


Figura 1: (c),(f) Densidades, (b),(e) volumes molares e (a),(d) frações de empacotamento dos polifosfatos e metafosfatos de Li-Ca e Li-Na, respectivamente, em função da razão de substituição para cada série com concentração de P_2O_5 fixa. As linhas entre os pontos são guias para os olhos.

A partir da Figura 1, notamos que a adição de cálcio e sódio, em todas as séries, gera um aumento da densidade das amostras. A substituição do Li por um íon com maior volume e massa (Ca/Na) não é suficiente para explicar o comportamento da densidade, sendo necessário analisar como se comportam V_{mol} e η . Para a série de Li-Ca, o gráfico mostra pouca variação de V_{mol} e um crescimento em η a medida que Ca é adicionado ao sistema. Para a densidade aumentar, o V_{mol} se manter constante, e a estrutura se compactar cada vez mais, o Ca deve estar criando contatos mais curtos com os O do que o Li. Para verificar a validade dessa afirmação, podemos introduzir uma grandeza para explicar esses comportamentos, denominada potencial iônico, dado por: $V_{i\acute{o}n} = \frac{q}{r}$, onde q é a carga do íon e r é seu respectivo raio iônico. Esse potencial define a atração das cargas ao redor do íon. Visto que o raio iônico do Lítio é 0.62\AA e que sua carga líquida é $+1$ e para o Cálcio 1\AA e carga líquida $+2$, podemos calcular e comparar o potencial iônico de ambos: para o Lítio $V_{i\acute{o}n} = 1.61e/\text{\AA}$, enquanto que, para o Cálcio, $V_{i\acute{o}n} = 2.00e/\text{\AA}$. Com isso, o comportamento de V_{mol} e de η , para a série Li-Ca, podem ser explicados pelo fato do Ca possuir maior potencial iônico do que o Li.

No mesmo sentido, a Figura 1 mostra que, para a série de Li-Na, a adição de Na gera um crescimento do V_{mol} . Isso se deve ao fato de Na possuir um raio iônico maior do que o Li, aumentando o volume ocupado pela estrutura. Diferentemente do que ocorre para a série Li-Ca, há uma redução no η a medida que Na é adicionado ao sistema. Isso é consistente com o fato do potencial iônico do Na ser menor do que o do Li. Para fins de comparação: o Na possui carga líquida $+1$ e raio iônico de 1.02\AA e, portanto, um $V_{i\acute{o}n} = 0.98e/\text{\AA}$, menor do que o Li, como esperado.

Com relação ao efeito do P_2O_5 sobre a estrutura vítrea, podemos notar um aumento do volume molar a medida que cresce a fração molar de P_2O_5 , como pode ser visto através da Figura 1. Isso se deve ao fato

de que cadeias mais longas ocupam um maior volume por mol. Ainda, a Figura 1 mostra uma redução na fração de empacotamento para maiores concentrações de P_2O_5 . Para concentrações crescentes de P_2O_5 , a rede vítrea possui maior concentração de cadeias, ou anéis, de maior comprimento. Os resultados obtidos para η nesse regime revelam que, com este tipo de cadeias longas, o empacotamento molecular é menos eficiente.

3.2 DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

As Figuras 2 e 3 mostram os gráficos de DSC dos vidros da família $0.45P_2O_5$ para as séries de Li-Ca e Li-Na, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos nas outras séries de vidros com conteúdo de P_2O_5 variável. Os pontos vermelhos correspondem às T_g , calculadas a partir do ponto de inflexão da transição vítrea, e estão vinculados à mobilidade de grupos moleculares na rede vítrea: maiores T_g , menor é a mobilidade dos grupos.

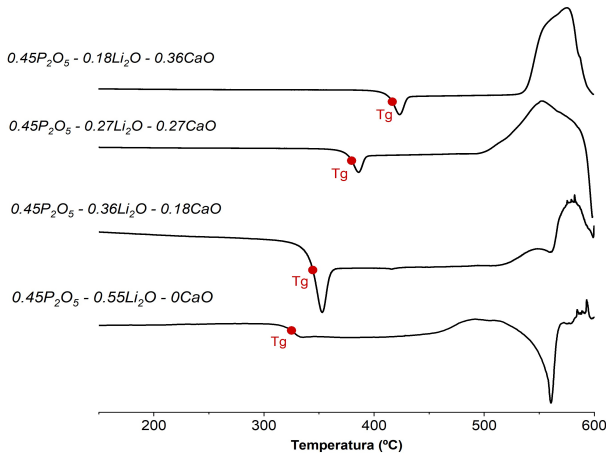


Figura 2: Curvas de DSC para os vidros da série $0.45P_2O_5$ - Li-Ca. Os pontos vermelhos indicam as T_g .

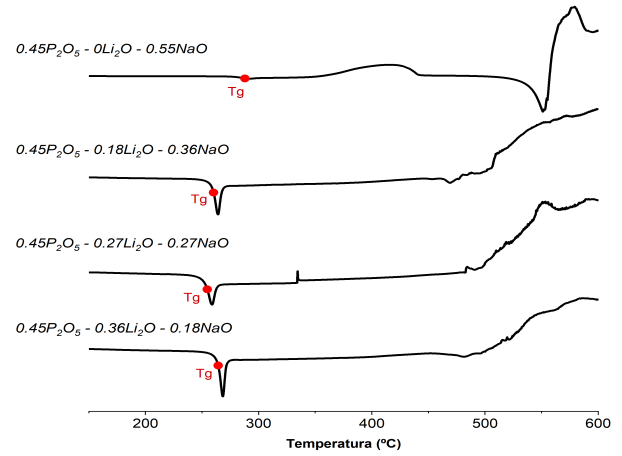


Figura 3: Curvas de DSC para os vidros da série $0.45P_2O_5$ - Li-Na. Os pontos vermelhos indicam as T_g .

Para a série de Li-Ca foi representada a variação da T_g como função da fração molar de P_2O_5 e da densidade de partículas de Li por m^3 para famílias razões de substituição fixas (Figuras 4). Para a série de Li-Na, foi graficada a variação da T_g como função da razão de substituição (Figura 5) para famílias de P_2O_5 fixas.

A Figura 4(a) mostra um evidente crescimento da T_g para maiores frações molares de P_2O_5 . Isso se deve ao fato de que cadeias de fosfatos longas possuem menor mobilidade. Inferimos, também, que a adição de Ca eleva a T_g dos vidros estudados. Isso se explica pelo fato do Ca estabelecer ligações mais intensas com os oxigênios não pontes do que o Li, já que seu potencial iônico é maior, reduzindo a mobilidade das cadeias e anéis de grupos fosfatos.

Da Figura 4(b), podemos notar uma relação universal entre T_g e a densidade de partículas de lítio, independentemente da razão de substituição. Nesse caso, o N_{Li} é o parâmetro que define essencialmente o valor de T_g nestes vidros, unificando o efeito das diferentes formas de variação da composição: o conteúdo de P_2O_5 e a razão de substituição entre Li e Ca.

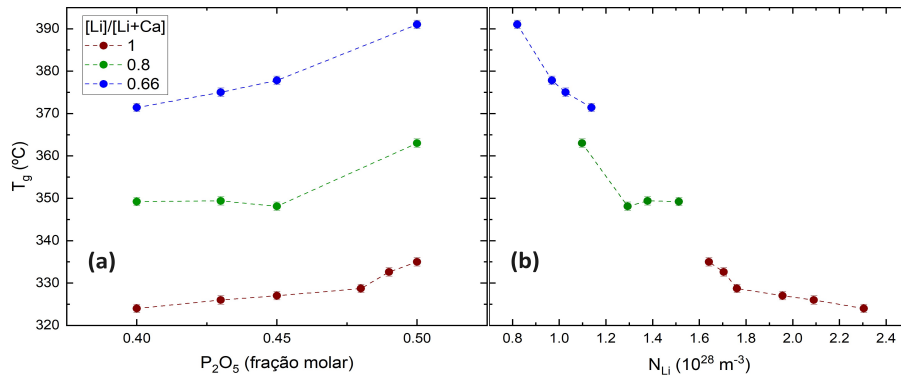


Figura 4: Valores de T_g , da série de Li-Ca, em função da (a) fração molar de P_2O_5 , e do (b) densidade de átomos de Li, para diferentes razões de substituição. As linhas entre os pontos são guias para os olhos.

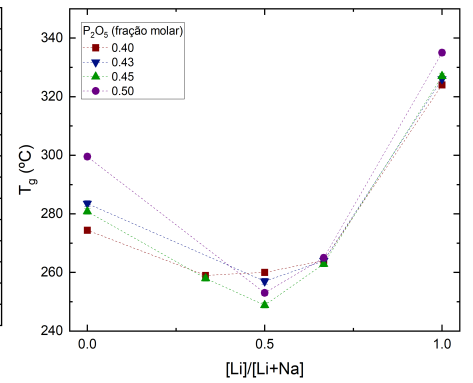


Figura 5: Valores de T_g , da série de Li-Na, em função da razão de substituição para diferentes famílias de P_2O_5 . As linhas entre os pontos são guias para os olhos.

Diferentemente da série Li-Ca, o parâmetro que se correlaciona fortemente na série de Li-Na com a T_g é a razão de substituição. O comportamento da T_g mostrado na Figura 5 revela um efeito de íons mistos, caracterizado pela variação não linear da propriedade analisada em função da razão de substituição iônica [22]. Esse efeito mostra que neste sistema a mobilidade de grandes grupos moleculares, que determina a T_g , está de alguma forma acoplada com a dinâmica dos íons Li e Na.

3.3 Ressonância Magnética Nuclear

3.3.1 Séries de Li-Ca e Li-Na

As Figuras 6 e 7 mostram os espectros de ^{31}P -RMN dos vidros da família $0.45P_2O_5$ para as séries de Li-Ca e Li-Na. A linha central contém dois picos: ressonância de Q^2 (PO_4 de meios de cadeia), que possui $\langle\delta_{iso}\rangle$ mais negativo e a ressonância de Q^1 (PO_4 de ponta de cadeia) que possui $\langle\delta_{iso}\rangle$ menos negativo [5,22]. Resultados semelhantes foram obtidos nas outras séries de vidros com conteúdo de P_2O_5 variável. Através dos espectros, foram quantificadas as frações de Q^1 e Q^2 , e comparadas com o modelo binário de vidros polifosfatos (Figuras 8 e 9).

É possível perceber, pelas Figuras 8 e 9, que a substituição de Li por Ca ou Na continua gerando distribuições binárias de espécies Q^n , qualitativamente de acordo com o modelo. Entretanto, há desvios sistemáticos com a mesma dependência que o modelo, havendo excesso de Q^1 e defeito de Q^2 em algumas amostras da série de Li-Ca, com um desvio percentual médio de 15%, e de Li-Na, com um desvio percentual de 5%.

A partir dos espectros de ^{31}P -RMN, analisamos a relação do desvio químico isotrópico médio ($\langle\delta_{iso}\rangle$) e da largura meia altura (FWHM) com a razão de substituição (Figura 10).

Verifica-se, através da Figura 10, que $\langle\delta_{iso}\rangle$ torna-se mais negativo a medida que adicionamos Ca aos vidros e mais positivo a medida que adicionamos Na. Essa relação ocorre tanto para meios de cadeia (Q^2) quanto para pontas de cadeia (Q^1). Isso está relacionado ao fato de que íons modificadores com maior potencial iônico produzem desvios químicos mais negativos [22,23], sendo $V_{i\text{ôn}} \text{ Ca} > V_{i\text{ôn}} \text{ Li} > V_{i\text{ôn}} \text{ Na}$.

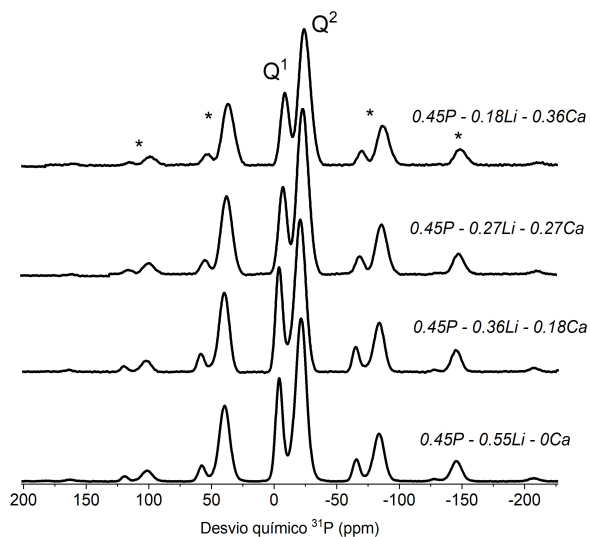


Figura 6: Espectros ^{31}P -MAS-RMN para a série de vidros $0.45\text{P}_2\text{O}_5$ - Li-Ca. Asteriscos: bandas laterais de rotação.

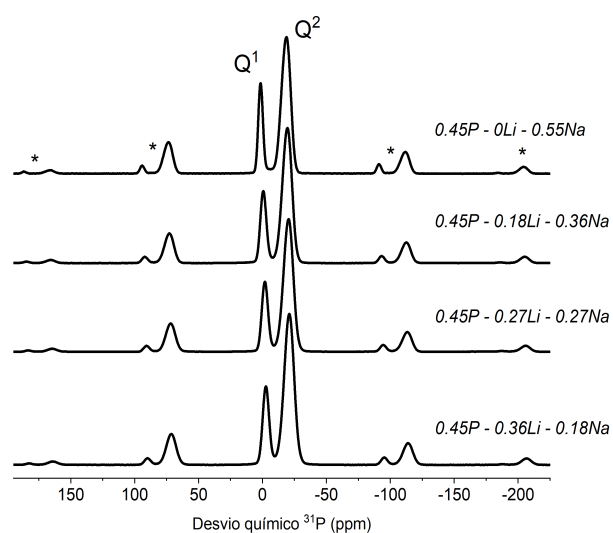


Figura 7: Espectros ^{31}P -MAS-RMN para a série de vidros $0.45\text{P}_2\text{O}_5$ - Li-Na. Asteriscos: bandas laterais de rotação.

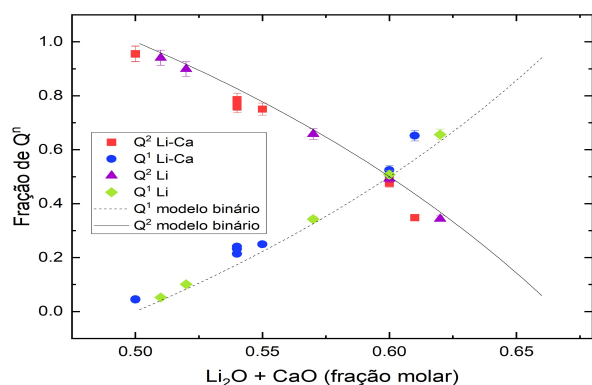


Figura 8: Populações de espécies Q^n obtidas dos espectros de ^{31}P -MAS-RMN para a série Li-Ca e Li. A linha preta contínua é referente a curva do modelo binário para Q^2 , enquanto que a tracejada é referente a Q^1 .

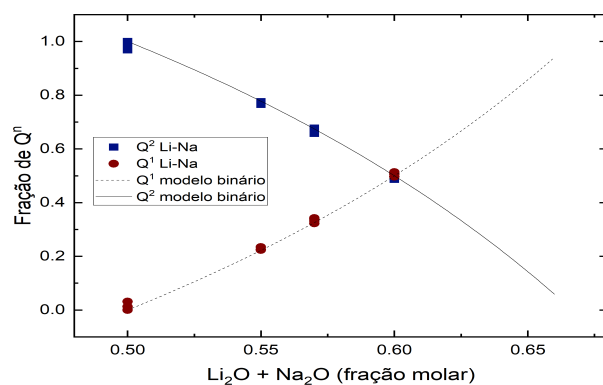


Figura 9: Populações de espécies Q^n obtidas dos espectros de ^{31}P -MAS-RMN para a série Li-Na. A linha preta contínua é referente a curva do modelo binário para Q^2 , enquanto que a tracejada é referente a Q^1 .

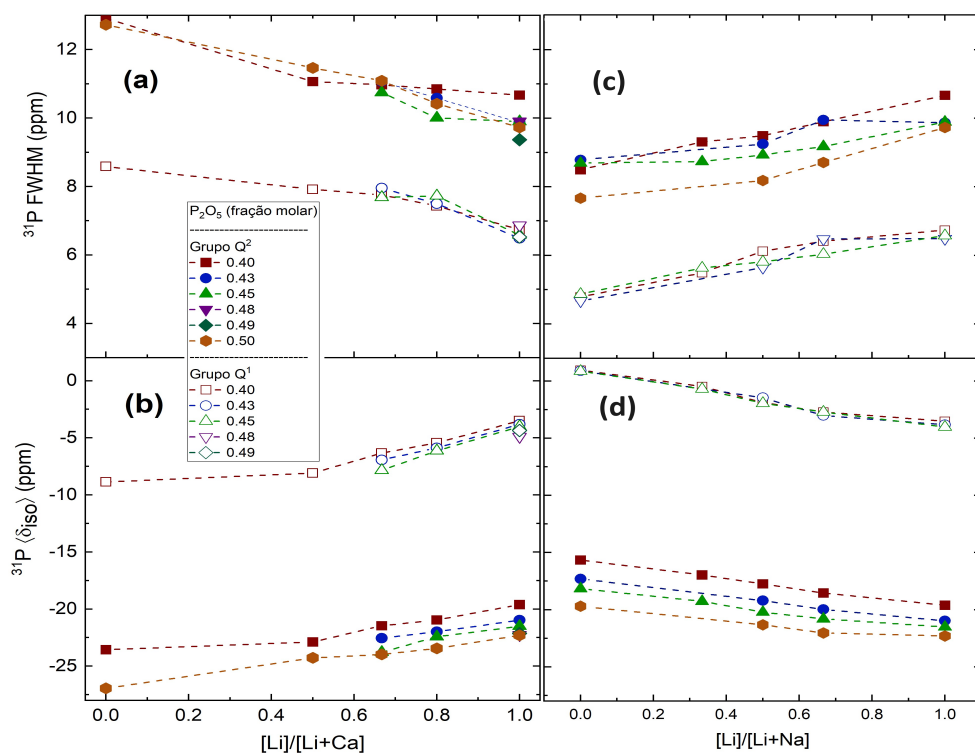
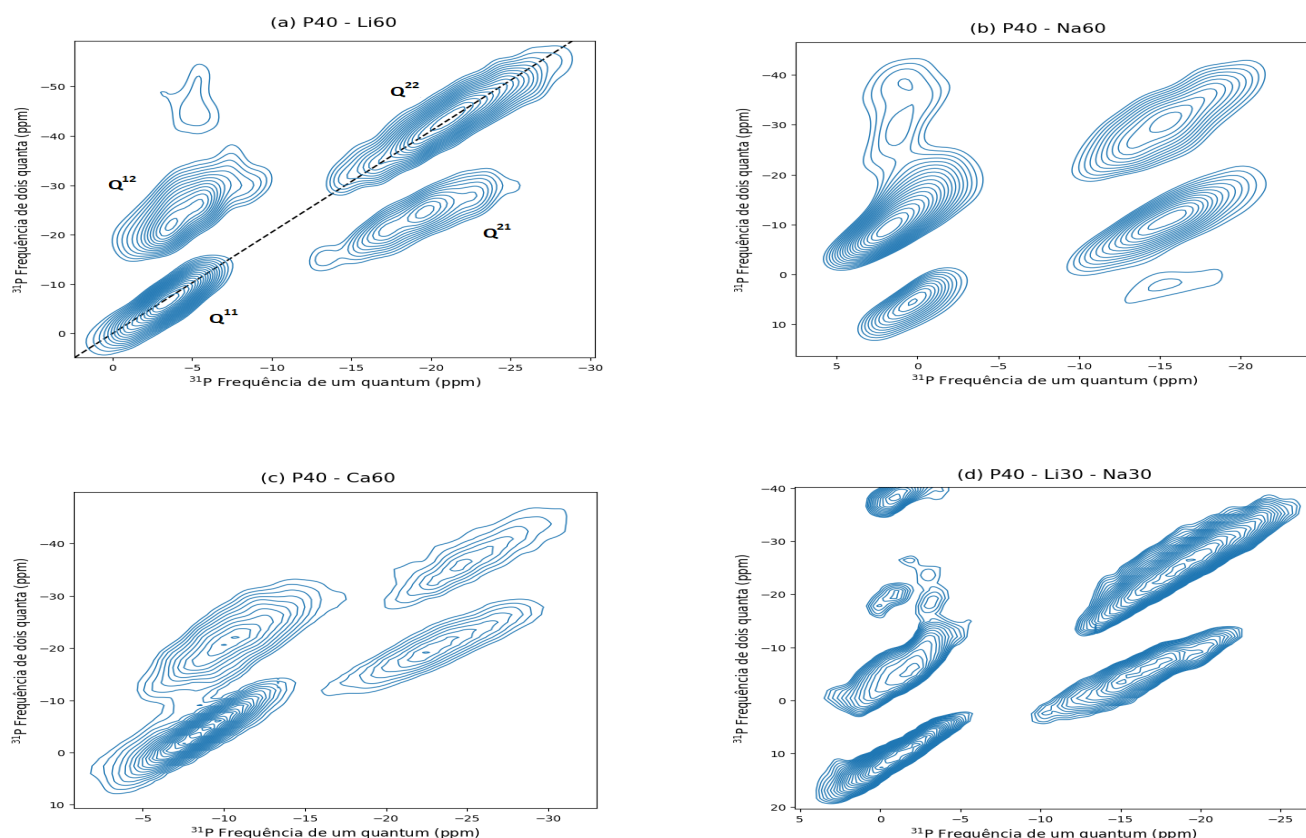


Figura 10: Valores das (b), (d) médias de ^{31}P - δ_{iso} e das (a),(d) larguras de linha FWHM das ressonâncias de Q^1 e Q^2 para a série Li-Ca e Li-Na. As linhas entre os pontos são guias para os olhos.

A Figura 10 também mostra uma sensibilidade do $\langle \delta_{iso} \rangle$ de Q^2 em função da variação de P_2O_5 para ambas as séries. Isso pode estar relacionado ao fato de que a depolimerização da rede de fosfatos aumenta a quantidade de Q^2 mais próximos às pontas das cadeias. Por outro lado, existe pouca dependência do $\langle \delta_{iso} \rangle$ do Q^1 em função do P_2O_5 , indicando uma independência de sua estrutura com relação a cadeia de fosfatos. Essa independência é maior para a série de Li-Ca do que para a série de Li-Na.

Podemos perceber, também, que a adição de Ca resulta em maiores FWHM, e a adição de Na resulta em menores FWHM, tanto em grupos Q^1 quanto Q^2 , indicando que há uma maior distribuição de ambientes químicos para cada Q^n ao adicionarmos Ca ao sistema e uma menor distribuição desses ambientes ao adicionarmos Na. Isso é consistente com uma correlação empírica observada em vidros metafosfatos [24], onde espécies com maior potencial iônico têm maior capacidade de distorção dos ambientes PO_4 , tanto em termos estruturais como de densidade eletrônica [22, 24]. Isso determina uma maior extensão da desordem estrutural local ao redor dos grupos PO_4 . Além disso, a Figura 10 mostra que as linhas de Q^1 são mais estreitas do que as de Q^2 , indicando que a distribuição dos ambientes de Q^1 é menor que Q^2 . Para um mesmo valor de razão de substituição, não há alteração da largura de linha ao crescimento da concentração de P_2O_5 , em ambos os grupos.

Por fim, os espectros de ^{31}P -REINE foram obtidos para amostras de Li, Li-Ca e Li-Na (Figura 11) para a família de $0.40P_2O_5$ fixa, mostrando sinais de dois quanta revelando conexões P-O-P entre espécies Q^1 e Q^2 . As ressonâncias estão assinaladas nos espectros: em (a) é mostrado os picos na linha diagonal em pontilhado, que representam as conectividades Q^{11} e Q^{22} . Fora dela estão as linhas de ressonâncias que representam as conectividades Q^{12} e Q^{21} . Os sinais fora dos picos principais correspondem a ruído.



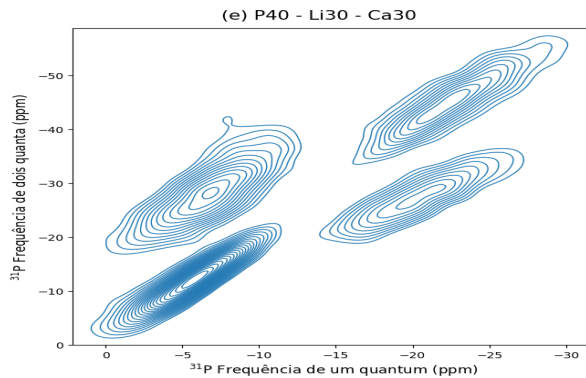


Figura 11: Espectros de ^{31}P -REINE para (a)P40 - Li60, (b)P40 - Na60, (c)P40 - Ca60, (d)P40 - Li30 - Na30 e (e)P40 - Li30 - Na30.

A quantificação dos espectros em termos percentuais está mostrada na tabela 1.

Tabela 1: Quantificação dos espectros de ^{31}P -REINE em porcentagem de conectividade.

| <i>Amostra</i> | $Q^{22}(\%)$ | $Q^{12} + Q^{21}(\%)$ | $Q^{11}(\%)$ |
|--------------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| <i>P40 – Li60</i> | 36 | 45 | 19 |
| <i>P40 – Na60</i> | 31 | 58 | 11 |
| <i>P40 – Ca60</i> | 19 | 51 | 30 |
| <i>P40 – Li30 – Na30</i> | 41 | 38 | 21 |
| <i>P40 – Li30 – Ca30</i> | 25 | 50 | 25 |

Para as três primeiras amostras, nota-se uma inversão na porcentagem das conexões, onde Q^{22} diminui enquanto Q^{11} aumenta. Isso pode estar relacionado com a capacidade de íons com potencial iônico maior favorecerem a formação de dímeros. Quando ocorre a mistura dos íons, comparando a primeira com as duas últimas, ainda se mantém o efeito da redução de Q^{22} para o sistema com Ca, mas sem aumentar a porcentagem de dímeros, aumentando o número de conexões entre Q^1 e Q^2 . Comparando apenas os dois últimos sistemas, nada pode se concluir quanto a mudança nas conectividades em função da troca do íon Na por Ca. Por esse fator, não é possível afirmar que a quantificação dos espectros é plausível de ser realizada para espectros bidimensionais.

3.3.2 Moagem do cristal de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$

A Figura 12 mostra os espectros de ^{31}P -MAS-RMN da amostra de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moída no MBP em função do tempo de moagem. Mesmo em tempos ainda curtos (3h30 - (b)), já é possível ver uma grande variação no espectro. Uma das mudanças observadas é o alargamento contínuo das linhas de ressonância referentes aos sítios de P, indicando a geração de defeitos ou alterações locais nas distâncias interatômicas ou ângulos de ligação. Além disso, a intensidade das linhas decresce, indicando que há cada vez menos material em estado cristalino em função do tempo de moagem. De maneira simultânea, se observa o crescimento de um novo sinal de espécies Q^2 centrado em -24.6ppm . Este sinal pode ser atribuído a núcleos de ^{31}P pertencentes a uma estrutura desordenada, devido a magnitude do alargamento e pela forma da linha. A forma da linha do material cristal puro é uma lorentziana, enquanto que a nova estrutura é uma gaussiana,

característica de uma estrutura amorfa. Um novo sinal de Q^1 aparece também já nos primeiros tempos de moagem, aumentando sua intensidade continuamente. Portanto, ^{31}P -RMN mostra uma progressiva amorfização da estrutura do $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ devido a moagem mecânica.

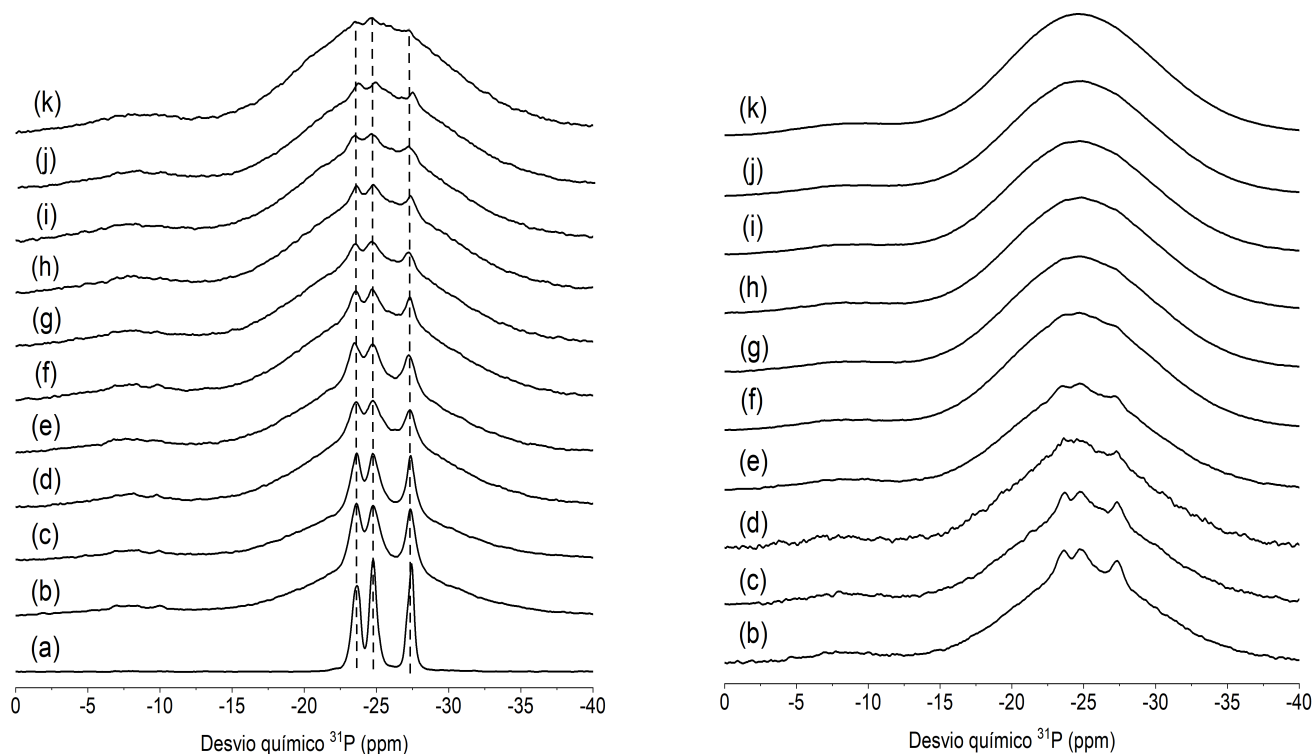


Figura 12: Espectros de ^{31}P -MAS-RMN do cristal $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moído em função do tempo de moagem: (a) Cristal de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$, (b) 210 min., (c) 270 min., (d) 330 min., (e) 390 min., (f) 570 min., (g) 750 min., (h) 930 min., (i) 1110 min., (j) 1290 min., (k) 1590 min. Pannel da esquerda: Experimentos com um tempo longo de recuperação da magnetização (mínimo de 5h), evidenciando o colapso da estrutura cristalina. Pannel da direita: Experimentos com um tempo curto de recuperação da magnetização (30s) nas amostras moídas, evidenciando a atenuação da intensidade referente aos sítios cristalinos de P. Linha vertical: Posição dos picos dos sítios cristalinos.

Os espectros do painel da esquerda na Figura 12 foram coletados usando um tempo de espera de no mínimo 5h. Já o painel da direita mostra os espectros coletados com um tempo de espera de 30s. Claramente é possível ver uma atenuação dos picos mais estreitos, relacionados as regiões cristalinas com sítios de ^{31}P , com tempo de relaxação spin-rede substancialmente maior que o tempo de espera. Esta observação corrobora que os sítios de ^{31}P pertencentes às linhas largas correspondem ao material amorfizado, pois o tempo de relaxação spin-rede neste tipo de material é menor que no cristal da mesma composição.

A Figura 13 mostra os espectros de ^7Li -MAS-RMN da amostra de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moída no MBP em função do tempo de moagem. Duas contribuições espectrais parecem estar presentes, evidenciado nos espectros (c) e (d): Li no ambiente amorfo e Li no ambiente cristalino. Todavia, não há resolução suficiente nos espectros para deconvoluir e quantificar essas duas contribuições. Portanto, é feita uma análise do valor médio do desvio químico e da largura de linha em função do tempo de moagem.

A evolução dos parâmetros de RMN extraídos dos espectros da Figura 13 pode ser vista na Figura 14 como função do tempo de moagem. Inicialmente, ocorre um súbito crescimento tanto no desvio químico médio quanto na largura de linha. A variação do desvio médio observado pode ser o resultado de duas contribuições correspondentes a ^7Li em ambientes cristalinos e distorcidos, à medida que mais material

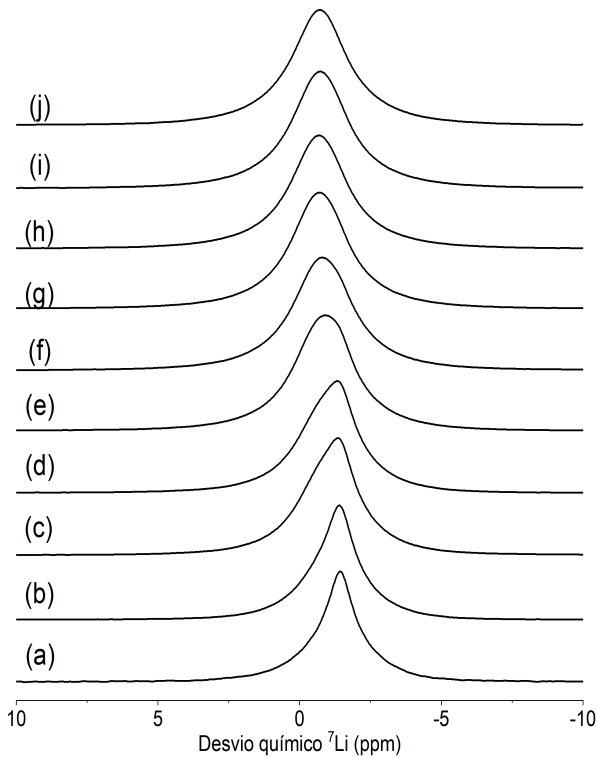


Figura 13: Espectros de ^{31}P -MAS-RMN do cristal $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moído em função do tempo de moagem: (a) Cristal de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$, (b) 30 min., (c) 60 min., (d) 90 min., (e) 270 min., (f) 390 min., (g) 570 min., (h) 750 min., (i) 930 min., (j) 1590 min.

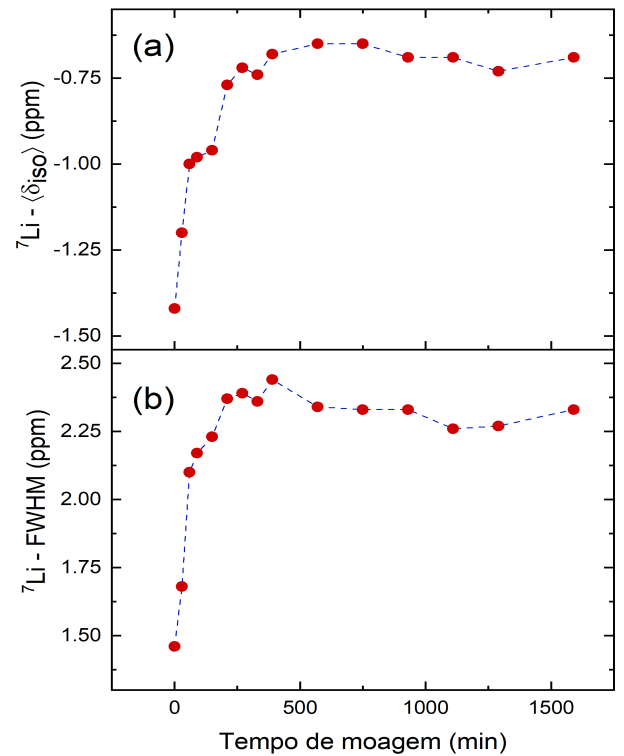


Figura 14: Valores da (a) média de $^7\text{Li} - \delta_{\text{iso}}$ e da (b) largura de linha FWHM dos espectros das amostras moídas em função do tempo de moagem. As linhas entre os pontos são guias para os olhos.

amorfo está sendo produzido. O alargamento da FWHM pode estar relacionado ao aumento da interação ^7Li - ^7Li através do acoplamento dipolar magnético homonuclear. Inicialmente, a forma de linha das ressonâncias da amostra puramente cristalina é lorentziana, sendo verificada através de ajustes. Para tempos de moagem mais longos, a forma de linha deixa de ser lorentziana. Então, o alargamento da linha pode estar relacionado com a redução na dinâmica do Li. Como a estrutura está se amorfizando cada vez mais a medida que o tempo de moagem é maior, era de se esperar que a distância interatômica entre átomos de Li aumente e a FWHM reduza. Todavia, essa explicação puramente estrutural não é compatível com o comportamento observado.

As Figuras 15 e 16 mostram uma comparação dos espectros de ^{31}P e ^7Li do cristal de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moído por mais tempo (1590min) e do vidro de mesma composição produzido através do processo de fusão-quench. Ambos os espectros apresentam uma forma de linha similar. A Tabela 2 mostra os resultados do desvio químico isotrópico médio ($\langle\delta\rangle$) e da largura de linha (FWHM) para cada ressonância do material, obtido de um ajuste de mínimos quadrados de gaussianas nos espectros de ^{31}P -RMN. Nota-se uma proximidade entre os parâmetros de desvio químico e largura de linha, indicando que a estrutura do vidro obtido através da moagem mecânica do cristal se aproxima da estrutura do vidro obtido pelo método de fusão-quench.

A tabela 3 mostra as intensidades integradas, obtidas dos ajustes de gaussianas, das ressonâncias de Q^1 e Q^2 para ambos os materiais. Há uma porcentagem semelhante de Q^1 e Q^2 para as duas estruturas, indicando mais uma vez a similaridade estrutural entre o amorfo produto da moagem e o vidro preparado através da fusão-quench.

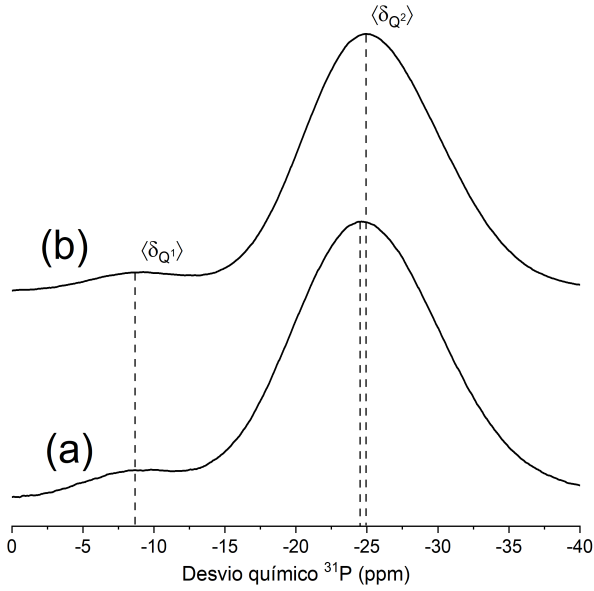


Figura 15: Espectros de ^{31}P -MAS-RMN do (a) cristal $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moído por 1590 min e (b) Do vidro de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ obtido via fusão-quench.

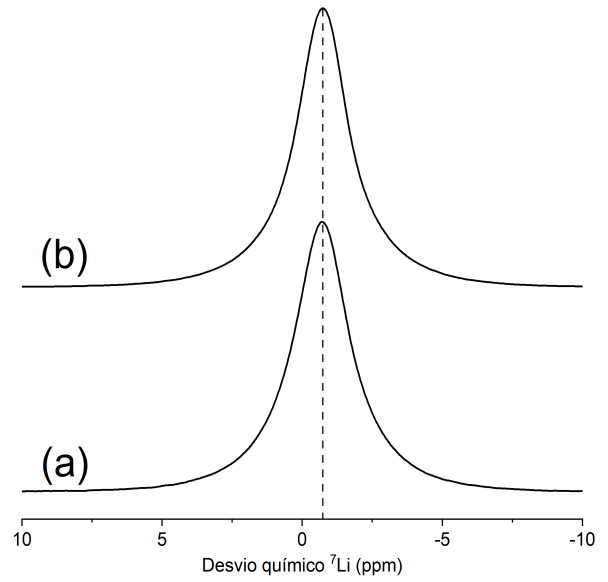


Figura 16: Espectros de ^7Li -MAS-RMN do (a) cristal $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ moído por 1590 min e (b) Do vidro de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ obtido via fusão-quench.

Tabela 2: Parâmetros dos ajustes das linhas gaussianas para as ressonâncias de ^{31}P -RMN para as espécies Q^1 e Q^2 do material amorfo e do vidro.

| <i>Amostra</i> | $\langle\delta_{Q^1}\rangle(\text{ppm})$ | $FWHM_{Q^1}(\text{ppm})$ | $\langle\delta_{Q^2}\rangle(\text{ppm})$ | $FWHM_{Q^2}(\text{ppm})$ |
|------------------------|--|--------------------------|--|--------------------------|
| Cristal MBP (1590min.) | -9.0 | 7.2 | -24.6 | 12.6 |
| Vidro fusão-quench | -9.0 | 6.7 | -24.9 | 11.3 |

Tabela 3: Porcentagem das populações de espécie Q^1 e Q^2 obtidos através dos espectros de ^{31}P -RMN.

| <i>Amostra</i> | $Q^1(\%)$ | $Q^2(\%)$ |
|------------------------|-----------|-----------|
| Cristal MBP (1590min.) | 4.7 | 95.3 |
| Vidro fusão-quench | 4.0 | 96.0 |

Tabela 4: Parâmetros dos espectros de ^7Li -RMN do o material amorfo e do vidro

| <i>Amostra</i> | $\langle\delta\rangle(\text{ppm})$ | $FWHM(\text{ppm})$ |
|------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Cristal MBP (1590min.) | -0.7 | 2.3 |
| Vidro fusão-quench | -0.7 | 2.2 |

Por último, a Tabela 4 mostra os resultados do desvio químico isotrópico médio ($\langle\delta\rangle$) e da largura de linha (FWHM) para a ressonância de ^7Li do material através dos ajustes dos espectros de ^7Li -RMN, mostrando novamente que a estrutura produzida pelo método da MMAE é semelhante à produzida pela fusão-quench. Portanto, os resultados de RMN de ^{31}P e ^7Li mostram que estrutura obtida através da amorfização do cristal de $\text{LiCa}(\text{PO}_3)_3$ é essencialmente a mesma que para o vidro obtido pela fusão-quench, demonstrando a eficiência da vitrificação por MMAE comparado com o método convencional.

4 Conclusão

Os resultados obtidos nas séries de vidros Li-Ca e Li-Na mostraram que a adição de CaO e Na_2O

nas matrizes com a concentração de P_2O_5 fixa, influencia a estrutura de curto e médio alcance. Através da técnica de RMN de alta resolução, confirmou-se que sistemas com dois íons modificadores ainda possuem distribuições binárias de espécies Q^n , qualitativamente de acordo com o modelo para vidros de Van Wazer, ocorrendo apenas alguns desvios sistemáticos para a distribuição na série de Li-Ca. A partir dos espectros de RMN de ^{31}P , foi possível verificar a alteração dos ambientes de ^{31}P , como sua blindagem eletrônica e a magnitude da distribuição de sítios, em função da substituição de Li pelo íon modificador. Os comportamentos observados estão correlacionados com a diferença de potencial iônico entre as espécies de íons modificadores. Essa correlação também define as variações no empacotamento molecular e na mobilidade de grupos moleculares, onde íons com maior potencial iônico aumentam o grau de compactação e a rigidez da estrutura. Verificou-se, também, que maiores concentrações de P_2O_5 tornam as matrizes vítreas menos compactas e com maiores volumes molares. O aumento da T_g revela que as matrizes vítreas tornam-se mais rígidas a medida que a concentração de P_2O_5 aumenta, o que é consistente com a presença de cadeias de fosfatos mais longas, com menor mobilidade. Os experimentos e resultados no estudo da ordem de médio alcance das matrizes vítreas nas séries de Li, Li-Ca e Li-Na mostraram as conectividades existentes para diferentes composições, onde o número de conexões $Q^2 - Q^2$ diminuía e $Q^1 - Q^1$ aumentava a medida que o potencial iônico do modificador crescia. O resultado mostrou, também, que a adição de outro íon à cadeia, no caso o Li, fez com que a quantidade de dímeros se reduzisse, sendo essa a primeira evidência experimental de diferente organização em médio alcance de vidros fosfatos mistos. Por fim, foi demonstrado que é possível obter um estado vítreo a partir da fase cristalina do $LiCa(PO_3)_3$ pelo método de MMAE. Essa amorfização pode ser confirmada tendo em vista o alargamento da linha de Q^2 dos espectros de ^{31}P . Pela comparação dos parâmetros obtidos por RMN de ^{31}P e 7Li , pode-se dizer que a natureza do vidro produzido por MBP é semelhante ao produzido pelo método convencional de fusão-quench. Essa é a primeira evidência da amorfização por métodos mecânicos em temperatura ambiente de um fosfato de lítio com a incorporação de um íon alcalino terroso.

Referências

- 1 N.KAMAYA; et al. A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, v. 10, p. 682–686, 2011. 4
- 2 D.J.MORALE; S.GREENBAUM. Nmr investigations of crystalline and glassy solid electrolytes for lithium batteries: a brief review. *International Journal of Molecular Science*, v. 3402, p. 21, 2020. 4
- 3 C.SHEN; et al. Facile fabrication of compact lifepo₄/c composite with excellent atomically-efficient for high-energy-density li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, v. 496, p. 229759, 2021. 4
- 4 E.D.ZANOTTO; J.C.MAURO. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of NonCrystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 2017. 4
- 5 J.F.SCHNEIDER; G.B.ZINN. Non-random bonding of mono/divalent cations in mixed phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 470, p. 38–46, 2017. 4, 9, 12
- 6 R.K.BROW. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of NonCrystalline Solids*, v. 263, p. 1 – 28, 2000. 4, 5, 9
- 7 WAZER, V. *Phosphorus and its Compounds, vol. 1*. 1. ed. : Interscience, New York, 1964. 4, 9
- 8 A.GUIDA; et al. Preliminary work on the antibacterial effect of strontium in glass ionomer cements. *Journal of Materials Science Letters*, v. 22, p. 1401, 2003. 5
- 9 CADARS, S.; et al. Nmr measurements of scalar-coupling distributions in disordered solids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 92–103, 2007. 5
- 10 GUERRY, P.; et al. 31p mas refocused inadequate spin-echo (reine) nmr spectroscopy revealing j couplinh and chemicalshift two-dimensional correlations in disordered solids. *JACS*, v. 131, p. 11861–11874, 2009. 5, 6, 9
- 11 F.FAYON; et al. Through-space contributions to two-dimensional double-quantum correlation nmr spectra of magic-angle-spinning solids. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 194313, 2005. 5, 9
- 12 C.SURYANARAYANA. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1–184, 2001. 5
- 13 A.W.WEBER; et al. The preparation of amorphous ni-zr alloys by different ball-milling techniques. *physica b+c. Physica B+C*, v. 145, p. 349–452, 1987. 5
- 14 JOYCE a.; et al. Glass transition temperature studies of planetary ball milled glasses: accessing the rapidly cooled glassy state in na₄p₂s₇-xox, 0 x 7, oxy-thio phosphate glasses. *Journal of NonCrystalline Solids*, v. 551, p. 120462, 2021. 5
- 15 JOYCE, A.; et al. Glass formation and structural analysis of na₄p₂s₇-xox, 0x7 sodium oxythiophosphate glasses. *Journal of NonCrystalline Solids*, v. 498, p. 177–189, 2018. 5
- 16 R.D.SHANNON; C.T.PREWITT. Effective ionic radii in oxides and fluorides acta crystallographica. *Acta Crystallographica*, v. 925, 1969. 7
- 17 K.MURUGANANDAM; et al. An x-ray rdf study of li₂o-p₂o₅-licl glasses. *Solid State Ionics*, v. 89, p. 313–319, 1996. 7
- 18 A.K.BHUIYA; E.STANLEY. The refinement of atomic parameters by direct calculation of the minimum residual. *Acta Crystallographica*, v. 16, p. 981, 1963. 7
- 19 HAN, S.; et al. Three new phosphates, cs₈pb₄(p₂o₇)₄, csli₇(p₂o₇)₂ and lica(po₃)₃: structural comparison, characterization and theoretical calculation. *Dalton Transactions*, v. 48, p. 8948, 2019. 8

- 20 GUERRY, P.; et al. P mas refocused inadequate spinecho (reine) nmr spectroscopy: revealing j coupling and chemical shift two-dimensional correlations in disordered solids. *JACS*, v. 131, p. 11861–11874, 2009. 9
- 21 F.FAYON; et al. Characterization of the room-temperature structure of snp2o7 by 31p through-space and through-bond nmr correlation spectroscopy. *Chemical of Materials*, v. 15, p. 2234–2239, 2003. 9
- 22 J.TSUCHIDA; et al. Ionic conductivity and mixed-ion effect in mixed alkali metaphosphate glasses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, p. 6594–6600, 2017. 12, 14
- 23 R.K.BROW; et al. Cation effects on 31p mas nmr chemical shifts of metaphosphate glasses. *Ceram. Soc*, v. 74, p. 12871290, 1991. 12
- 24 R.K.BROW; C.C.PHIFER. Cation effects on 31p mas nmr chemical shifts of metaphosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 1287, 1991. 14