

ESTUDO TERMOGRAVIMETRICO E DE RESSONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DA HIDRATAÇÃO EM Na-β"-ALUMINA

Pedro Donoso*, Horacio Panepucci*, Yara Galvão Gobato*, Luis Nunes Oliveira* e Dulcina Pinatti Ferreira de Souza**.

* Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, Caixa Postal 369, 13.560 - São Carlos, SP

** Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais - 13.560 - São Carlos, SP

THERMOGRAVIMETRIC AND NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF HYDRATED Na-β"-ALUMINA

We report thermogravimetric and proton spin-lattice relaxation times measurement of hydrated Na-β"-alumina, which yield information about the identification of the sites where the loosely bound water molecules are located in the polycrystalline sample. We examine also the influence of impurities on the motion of the protons.

A Na-β"-alumina é um conhecido condutor superiorônico de Na⁺ ($\sigma = 0.8 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ a 550 K)(1). Ela é também um material consideravelmente higroscópico, sendo que a água absorvida afeta sensivelmente a condutividade causando também uma degradação de suas propriedades mecânicas. Estudos de absorção ótica(2) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)(3,4) mostraram que as moléculas de água difundem translacionalmente através do plano de condução.

Neste trabalho investigou-se as propriedades de hidratação em amostras policristalinas em pó de Na-β"-alumina, com o objetivo de identificar os sítios onde se localizam as moléculas de água. Foi utilizada a análise termogravimétrica e a técnica de RMN, medindo-se os tempos de relaxação longitudinal do núcleo do átomo de hidrogênio (¹H) em função da temperatura.

As amostras policristalinas foram preparadas de uma mistura de carbonato de sódio, carbonato de lítio e alumina α, de composição nominal 8.85% Na₂O + 0.75% Li₂O + 90.4% Al₂O₃. A mistura foi calcinada a 1260 °C por algumas horas. Amostras na forma de pastilha foram finalmente sintetizadas a 1600 °C. Três amostras, com tamanhos de partícula entre 150 e 250 μm, foram selecionadas para as medidas de RMN: uma amostra pura, uma amostra dopada com ferro (500 ppm nominais) e uma amostra dopada com cálcio (1000 ppm nominais). Uma análise de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi realizada para controlar a presença de íons paramagnéticos, indicando que as amostras continham impurezas de Mn(5).

A hidratação foi realizada em amostras previamente secadas a uma temperatura de 500 °C, colocando-as em uma câmara contendo soluções salinas saturadas a temperatura ambiente. A quantidade de água nas amostras foi determinada pelas mudanças de massa antes e depois do processo de hidratação, dando 19% da massa da amostra em pó seca.

A figura 1 mostra a análise termogravimétrica (TGA, Du

Pont, mod. 951) realizada na amostra pura. O resultado sugere a presença de três estágios de remoção de água, associados com a liberação de moléculas localizadas em diferentes regiões. A figura 2 mostra um desenho esquemático das possíveis localizações das moléculas de água absorvidas no policristal. A região A corresponde aos vazios entre as partículas, a região B aos vazios existentes entre os grãos, C à superfície e D ao interior do grão. O desenho referente a figura 2-b mostra os grãos de forma bastante simplificada, baseando-se na microestrutura observada por microscopia eletrônica.

De acordo com o resultado da análise de TGA então, o primeiro estágio de remoção de água, a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, está associado a moléculas de água bastante livres, provavelmente localizadas em A. Neste estágio aproximadamente 39% da água absorvida é removida. O segundo estágio, a $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, é devido a remoção da água entre os grãos internos localizados em B. O terceiro estágio deve estar associado à remoção de moléculas fortemente ligadas na superfície e interior do grão. A porcentagem de água liberada neste estágio, 17%, está de acordo com as observações de Ailion e Hayes (3). Finalmente, a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a massa da amostra se aproxima daquela da amostra seca.

As águas mais livres podem ser diferenciadas facilmente das águas fortemente ligadas, já que esta última precisa altas temperaturas para sua remoção (da ordem de 2% do conteúdo de água) pois penetra na estrutura dos planos de condução. Em contraste, as águas em excesso de 3% podem ser removidas por evaporação em vácuo, em algumas horas.

Medidas da amplitude do sinal de RMN e o tempo de relaxação longitudinal T_1 a temperatura ambiente em amostras hidratadas e desidratadas (após secagem parcial a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) com quase o mesmo resultado sugerem que o sinal de RMN observado está associado basicamente a água absorvida entre os grãos internos (1 - 10 μm de diâmetro).

As medidas de T_1 do ^1H foram realizadas a 24.5 MHz no intervalo de temperatura 255 - 540 K (figura 3). Para a amostra pura, os dados sugerem a presença de dois processos de relaxação longitudinal. Estes seriam originados na modulação da interação dipolar protônica por: (1) rotação molecular e (2) difusão molecular da água, sendo dominantes nas regiões de baixas ($T < 370\text{ K}$) e altas ($T > 370\text{ K}$) temperaturas, respectivamente. Na região de baixas temperaturas, uma energia de ativação para o movimento protônico pode ser extraída da curva $\ln(T_1)$ vs T^{-1} , entre temperatura ambiente e 377 K, dando $E = 0.21\text{ eV}$ (20.36 KJ/mol). Este resultado está de acordo com aquele obtido para ^1H em H_3O^+ - β -alumina na mesma região de temperatura (0.20 eV) (7).

Na região de altas temperaturas parece ter lugar um processo difusivo, dando um mínimo em T_1 na amostra pura.

Os resultados para as amostras dopadas mostram que as impurezas afetam consideravelmente a dependência térmica do tempo de relaxação protônico (figura 3). O efeito da impureza magnética (Ferro) é tão violento que se perde totalmente o comportamento original de T_1 .

Com base em um modelo simples (8) que supõe que o núcleo se move através do campo magnético local de uma geléia paramagnética, pode-se estimar a contribuição dos íons paramagnéticos na relaxação em sistemas hidratados. Como a concentração nominal de íons paramagnéticos é extremamente alta (500 ppm), esperar-se-ia um valor pequeno para T_1 de acordo a este modelo. Porém, isto não é observado, o que sugere que os prótons em cada molécula de água interagem somente com alguns poucos íons

paramagnéticos em um tempo de relaxação.

Referências:

- 1) J. B. Bates et al, em *Fast Ion Transport in Solids*, Eds. J. B. Bates e G.C. Farrington (North Holland, Elsevier, 1981).
- 2) N.J. Dudney et al., *Phys. Rev.* **B24**, 6831 (1981).
- 3) C.E. Hayes, D.C. Ailion, *Solid State Ionics* **5**, 233 (1981) e em *Nuclear and Electron Res. Spec. Appl. Mat. Sc.*, Eds. Kaufman e Shenoy (North Holland, Elsevier, 1981, *Fast Ion Transport in Solids*, Eds. Vashishta, Mundy e Shenoy (1979), pag. 301.
- 4) P.L. Kuhns, L.J. Richter, M.S. Conradi, *J. Chem. Phys.* **76**(1), 6 (1982).
- 5) Y. Gobato, S. Souto, P. Donoso, D.P.F. de Souza, *Anais 33 Congresso Assoc. Bras. Cerâmica*, vol. I, 130-142 (1989).
- 6) D.M. Pinatti Ferreira de Souza: "Preparação e caracterização de cerâmica condutora iônica alumina- β -Na". Tese de Doutorado, USP (1987).
- 7) Y. Furukawa et al., *Solid St. Ionics* **314**, 85 (1981).
- 8) L.J. Lynch, D.S. Webster, *J. Mag. Res.* **40**, 259 (1980); R.C.T. Slade et al, *J. Sol. St. Chem.* **32**, 87 (1980).

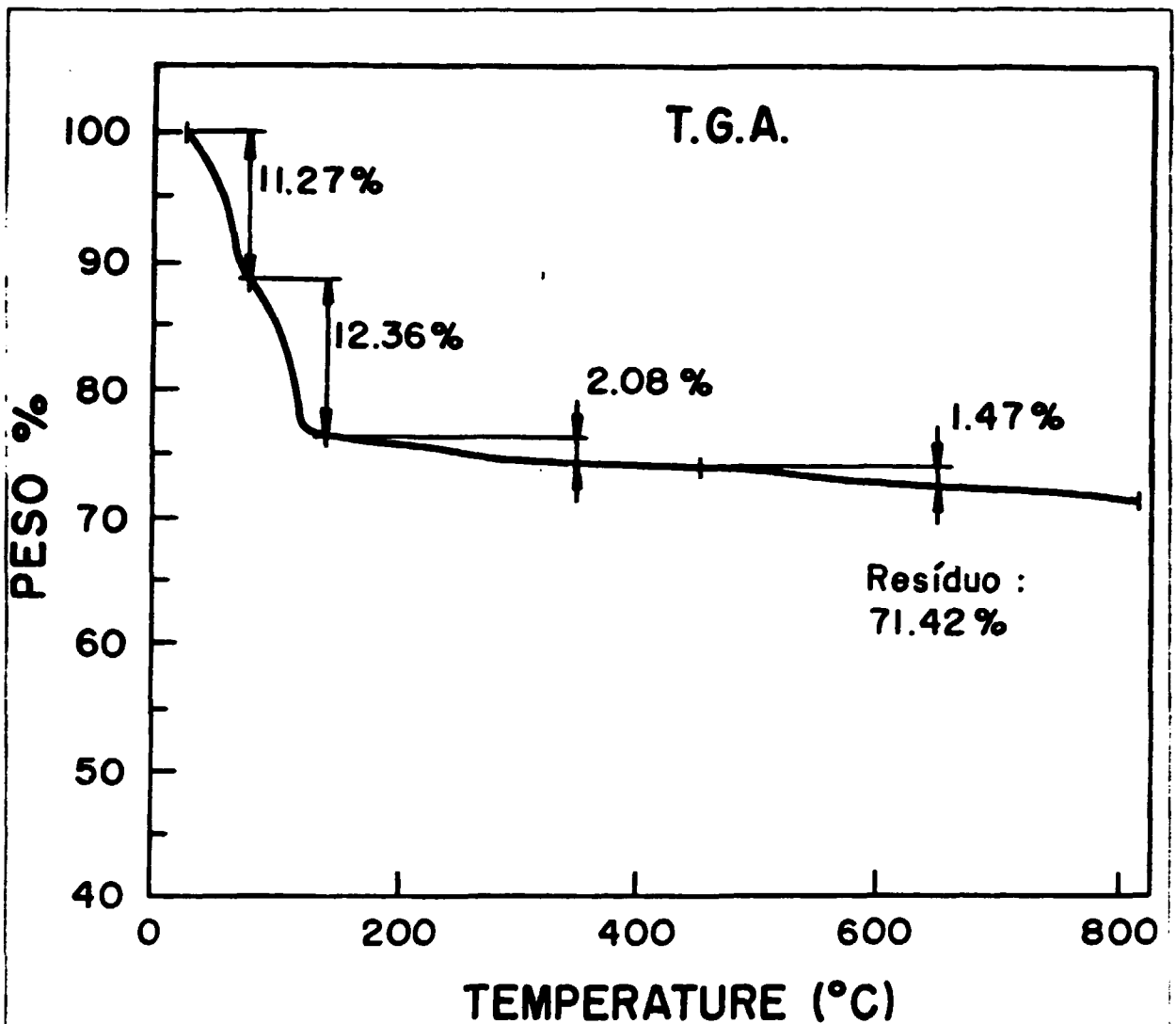


Figura 1: Análise termogravimétrica (TGA) de Na-B''-alumina policristalina em pó, hidratada. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. Massa inicial 18.782 mg. Hidratação 40%

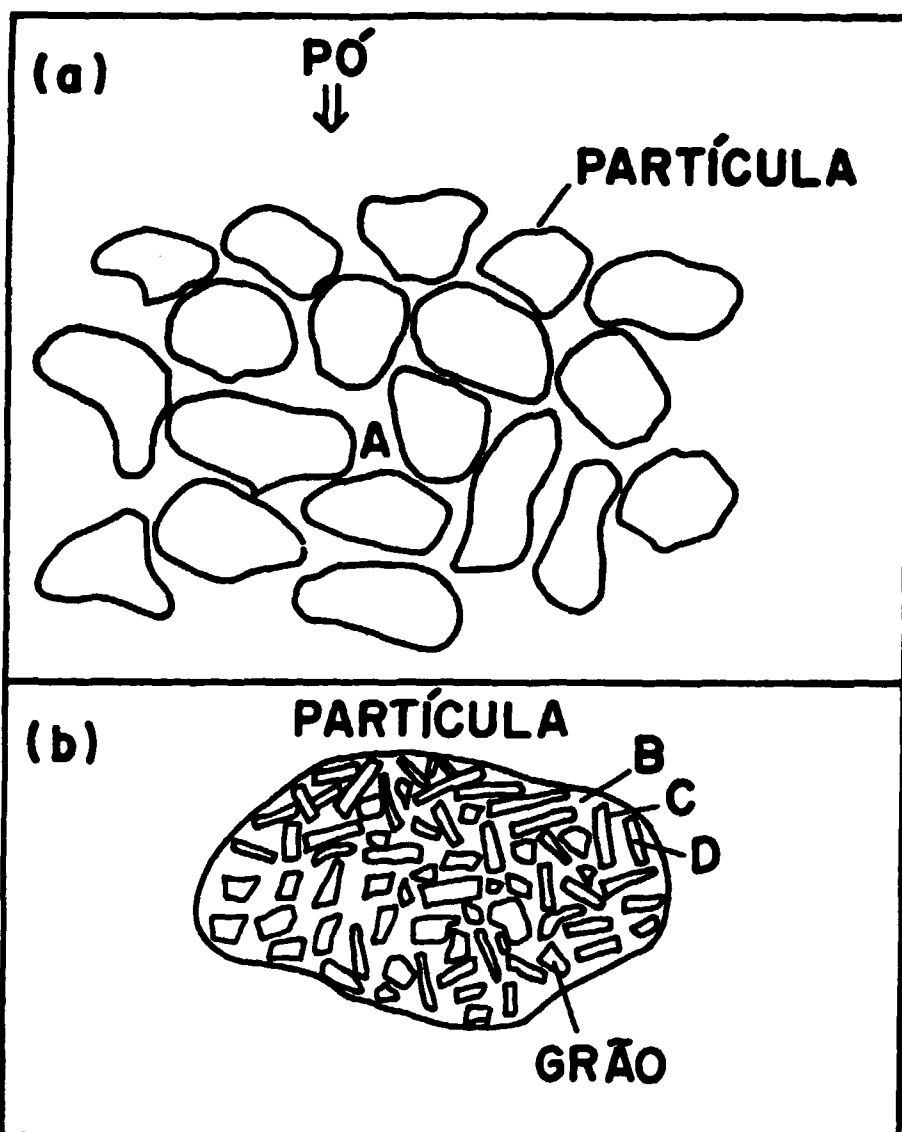


Figura 2: Desenho esquemático das possíveis localizações de moléculas de H_2O absorvidas pelo policristal de $Na-\beta''$ -alumina. (a) Ilustração do pó; (b) Ilustração simplificada dos grãos baseando-se na microestrutura observada por microscopia eletrônica⁽⁶⁾.

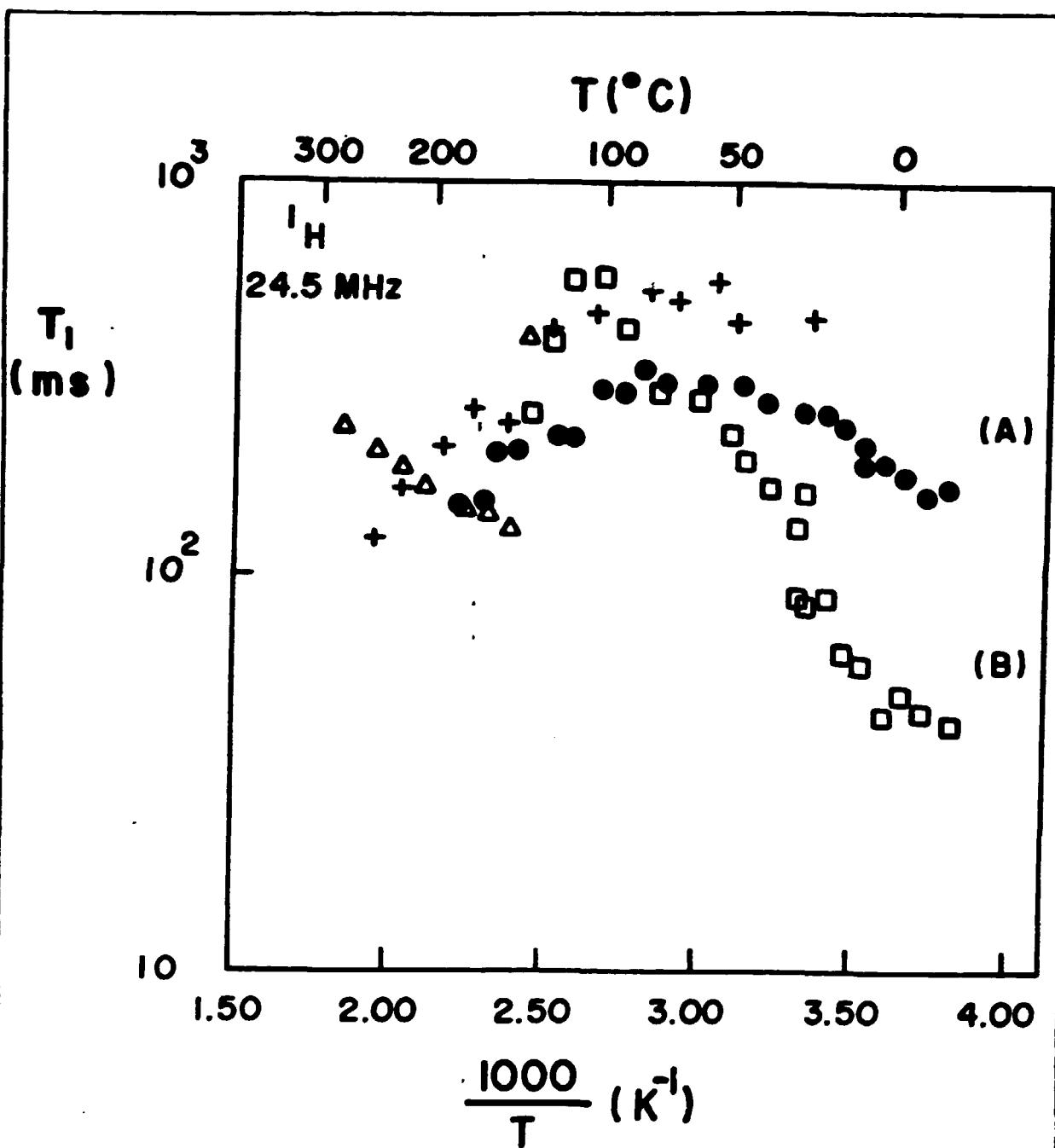


Figura 3: Tempo de relaxação longitudinal do próton (T_1) em função da temperatura para as amostras hidratadas a 19% (\square , \bullet , $+$) e 11% (Δ): Δ \square para amostra pura; \bullet amostra dopada com Fe; $+$ amostra dopada com Ca. (esta última medida a 20.8 MHz).