

Estudo estrutural do sistema vítreo $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ através de análise térmica, RMN e espectroscopia de Infravermelho e Raman

Silvia H. Santagneli* ^{1,2} (PG), Carla C. de Araújo² (PG), Gael Poirie³ (PQ), Sidney J.L. Ribeiro¹ (PQ), Younes Messaddeq¹ (PQ), Hellmut Eckert².

¹Laboratório de Materiais Fotônicos, Instituto de Química -UNESP Brasil

²Institut für Physikalische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, Germany.

³Departamento de Ciências Exatas - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas-Mg, Brasil

santagneli@iq.unesp.br

Palavras Chave: vidros fosfatos, espectroscopia de RMN no estado sólido, Raman.

Introdução

Vidros fosfatos que contêm metais de transição tem atraído atenção por sua potencialidade para dispositivos eletroquímico, eletrônico e eletro-óptico. As propriedades desses vidros estão diretamente relacionadas com a sua estrutura. Para o entendimento da estrutura desses vidros o objetivo desse trabalho é o estudo estrutural sistemático do sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ em função da composição através da espectroscopia de Raman e RMN. Em particular foram usadas técnicas de simples e dupla ressonância de alta resolução no estado sólido, como MAS, $^{31}\text{P}\{^{23}\text{Na}\}$ e $^{23}\text{Na}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR e $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ J-resolved para o entendimento da evolução estrutural desses vidros em função da concentração de MoO_3 .

Resultados e Discussão

Foram obtidos vidros com até 80mol% de MoO_3 . Os vidros obtidos foram preparados com diferentes concentrações de MoO_3 . Nos espectros Raman, Fig.1a, observa-se o aparecimento de um duplete entre 900-1000 cm^{-1} , característico da vibração Mo=O , indicando que o molibdênio está sendo incorporado na rede de polifosfato como $\text{MoO}_{4/2}$. a partir dessa concentração observa-se uma diminuição da T_g , indicando um decréscimo na conectividade da rede vítrea. Esse comportamento é confirmado nos espectros de Raman, com o aparecimento da banda em 840 cm^{-1} , característico da vibração Mo-O-Mo . A formação de ligações Mo-O-Mo ocorre somente acima de 40% de MoO_3 . ^{31}P -MAS (Fig.1b) e ^{95}Mo -MAS é sustentada pelas técnicas bidimensional $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ J-resolved (Fig.2) permitindo a observação de duas, uma ou zero ligações P-O-P. A incorporação de $\text{MoO}_{4/2}$ na cadeia de polifosfato também é suportada pela diminuição da interação dipolar $^{31}\text{P}/^{23}\text{Na}$. Esta previsão é confirmada pelos resultados da técnica rotacional dupla ressonância (REDOR) $^{31}\text{P}\{^{23}\text{Na}\}$ e $^{23}\text{Na}\{^{31}\text{P}\}$, indicando que a sucessiva adição de MoO_3 diminui significativamente a intensidade da interação dipolar magnética $^{31}\text{P}\text{-}^{23}\text{Na}$.

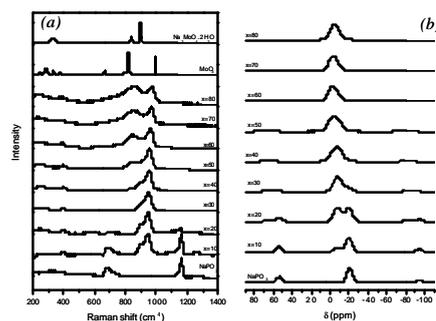


Figura 1. Espectros Raman e ^{31}P -MAS RMN das amostras vítreas.

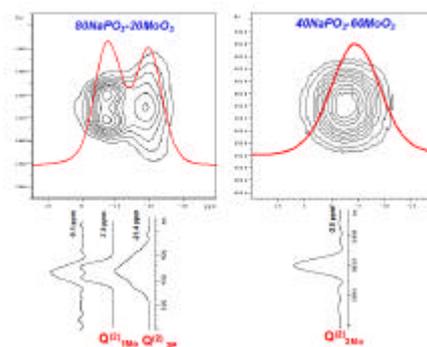


Figura 2. Espectros $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ J-resolved das amostras com 20% e 60% de MoO_3 .

Conclusões

Através das técnicas espectroscópicas de Raman e RMN, foi possível avaliar as mudanças estruturais do sistema vítreo $\text{NaPO}_3\text{-MoO}_3$ em função da composição. As unidades MoO_x são incorporadas nas cadeias polifosfato até 45% de MoO_3 formando ligações P-O-Mo. Acima dessa concentração, observa-se um novo comportamento das unidades MoO_x com o aparecimento de ligações Mo-O-Mo .

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES-DAAD e a FAPESP pelo suporte financeiro.