

Título em Português: Preparação e caracterização de vidros fosfatos de íons alcalinos e alcalinos terrosos

Título em Inglês: synthesis and characterization of phosphate glasses with alkaline and alkaline-earth ions.

Autor: Matheus José Ferreira

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: José Fábio Schneider

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora: FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

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

Matheus José Ferreira

Gabriel Felipe Morgueto

José Fábian Schneider

Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP)

mat.mat.jose@usp.br

Objetivos

Foram estudados vidros fosfatos mistos de Li-Ca e Li-Na no sistema $(1-x-y)\text{Li}_2\text{O} - x\text{R} - y\text{P}_2\text{O}_5$, com $\text{R} = \text{CaO}$ ou $\text{R} = \text{Na}_2\text{O}$, com $0,4 \leq y \leq 0,5$ (fração molar), $0 \leq x \leq 0,6$ e razões de substituição $0 \leq [\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Ca}] \leq 1$ e $0 \leq [\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Na}] \leq 1$. O objetivo foi analisar os efeitos na estrutura de curto e médio alcance e nas propriedades macroscópicas desses vidros. A análise foi feita variando-se a substituição de Li pelo íon modificador (Ca ou Na) e a concentração de P_2O_5 sobre a estrutura vítrea. As propriedades macroscópicas analisadas foram temperaturas de transição vítrea e volumes molares. Para analisar a escala de curto alcance utilizou-se a técnica de RMN de alta resolução em núcleos de ^{31}P e ^7Li para a série de Li-Ca. Em ambos os núcleos, 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 medido a distribuição de espécies Q^n e comparado com o modelo binário de Van Wazer [1] pela introdução do modificador divalente (Ca^{+2}) na série Li-Ca. A escala de médio alcance foi analisada aplicando-se a técnica ^{31}P -REINE [2] para determinar a conectividade mútua entre os grupos Q^n em vidros fosfatos de Li-Na.

Métodos e Procedimentos

Foram sintetizados vidros polifosfatos e metafosfatos nos sistemas apresentados através da técnica “melt-quench”, onde a fusão ocorre entre 800°C e 1400°C . A partir de fragmentos dos vidros produzidos, foi feita a análise estrutural por densimetria, ^{31}P -RMN e DSC. A partir dos resultados de RMN da série de Li-Ca foram feitas a quantificações dos Q^n como função da composição e comparadas com o modelo binário de Van Wazer. Além disso, pelos resultados de ^{31}P -REINE da série de Li-Na foram analisadas as conectividade entre as espécies Q^n - Q^m .

Resultados

A Figura 1 mostra os espectros de ^{31}P -RMN da família $0.45\text{P}_2\text{O}_5$, enquanto que a Figura 2 mostra as quantificações feitas de Q^1 e Q^2 .

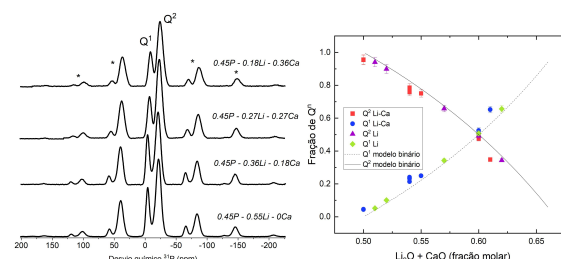


Figura 1: Espectros de ^{31}P -RMN para a série de vidros $0.45\text{P}_2\text{O}_5$.

Figura 2: Populações de Q^n obtidas dos espectros de ^{31}P -RMN.

Através dos espectros, foi possível determinar o $\langle \delta_{iso} \rangle$ e a FWHM (Figura 3). A Figura 4 mostra a evolução da densidade, do volume molar e da fração de empacotamento em função da composição.

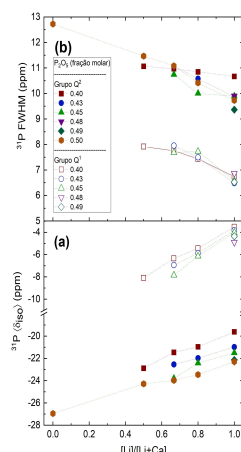


Figura 3: $\langle \delta_{iso} \rangle$ e FWHM em função da composição.

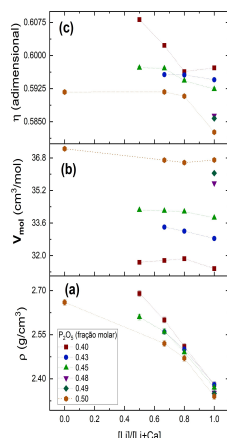


Figura 4: Grandezas de densimetria em função da composição.

A partir das amostras da série Li-Na foram feitos os espectros bidimensionais de ^{31}P -REINE mostrando sinais de dois quanta revelando conexões P-O-P entre espécies Q^1 e Q^2 (Figura 5).

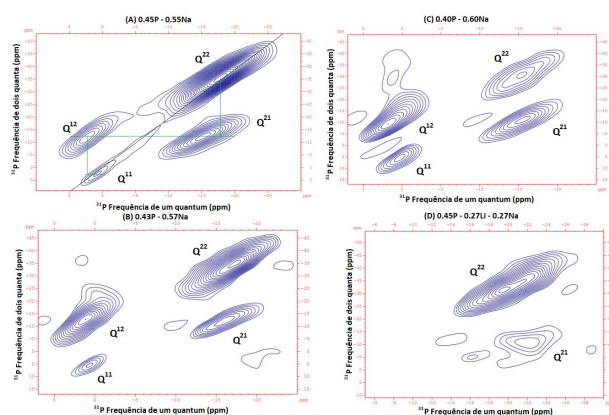


Figura 5: Espectros de ^{31}P -REINE para algumas amostras da série de Li-Na

A Figura 6 mostra as curvas de DSC dos vidros da família $0.45\text{P}_2\text{O}_5$, onde os pontos em vermelho correspondem as T_g . A partir da temperatura de transição vítrea de todas as

amostras, foi possível analisar sua variação como função da densidade de partículas de Lítio N_{Li} (Figura 7).

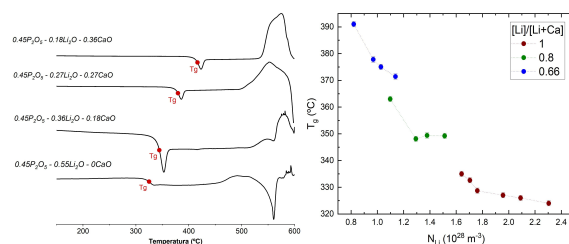


Figura 6: Curvas de DSC para a série de vidros $0.45\text{P}_2\text{O}_5$. Figura 7: T_g como de função da densidade de partículas de Lítio.

Conclusões

Foi verificado grande influência na estrutura de curto e médio alcance pela adição de Ca e pela variação de P_2O_5 nas matrizes vítreas. Ainda, notou-se diferentes proporções de conectividades em função da troca de íons Li-Na comparado com outros sistemas.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo financiamento através do projeto 2022/05132-1, ao Center for Research, Technology and Education in Vitreous Materials 2013/07793-6 e ao Programa Equipamentos Multiusuários 2019/12885-3.

Referências

- [1] J. Waser. Phosphorus and its Compounds., vol. 1. Interscience, New York, 1964.
- [2] Cadar, S.; Lesage, A.; et al. Phys. Chem. Chem. Phys, v. 9, p. 92–103, 2007.

Synthesis and characterization of phosphate glasses with alkaline and alkaline-earth ions

Matheus José Ferreira

Gabriel Felipe Morgueto

José Fábio Schneider

São Carlos Institute of Physics of University of São Paulo (IFSC-USP)

mat.mat.jose@usp.br

Objectives

Mixed Li-Ca and Li-Na phosphate glasses were studied in the system $(1-x-y)\text{Li}_2\text{O} - x\text{R} - y\text{P}_2\text{O}_5$, with $\text{R} = \text{CaO}$ or $\text{R} = \text{Na}_2\text{O}$, with $0,4 \leq y \leq 0,5$ (molar fraction), $0 \leq x \leq 0,6$ and substitution fraction $0 \leq [\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Ca}] \leq 1$ e $0 \leq [\text{Li}]/[\text{Li}+\text{Na}] \leq 1$. The objective was to analyze the effects on the short and medium-range structures and in the macroscopic properties of these glasses. The analyzes was performed by varying the substitution of Li by the modifier ion (Ca or Na) and the concentration of P_2O_5 on the vitreous structure. The macroscopic properties analyzed was glass transition temperature and molar volumes. In order to analyze the short-range scale the high-resolution NMR technique was used in nuclei of ^{31}P and ^7Li for the Li-Ca series. In both nuclei the behavior of the mean isotropic chemical shift ($\langle\delta_{iso}\rangle$) and the full width at half-maximum (FWHM) were studied as a function of composition. Also, the distribution of Q^n species was measured and compared with the binary model of Van Wazer [1] by introducing the divalent modifier (Ca^{+2}) in the Li-Ca series. The medium-range scale were analyzed applying the ^{31}P -REINE technique [2] to determine the mutual connectivity between Q^n groups in phosphate glasses of Li-Na series.

Materials and Methods

Polyphosphate and metaphosphate glasses were synthesized in the systems presented using the “melt-quench” technique, where the melting occur between 800°C and 1400°C . From fragment of the glass produced, was made the structural analysis with densimetry, ^{31}P -RMN and DSC. From the NRM results of the Li-Ca series Q^n quantifications were made as a function of composition and compared with the binary model of Van Wazer. In addition, the ^{31}P -REINE results of the Li-Na series analyzed the connectivity between Q^n - Q^m species.

Results

Figure 1 shows ^{31}P -RMN specters of the family $0.45\text{P}_2\text{O}_5$, while Figure 2 shows the quantification made of Q^1 and Q^2 .

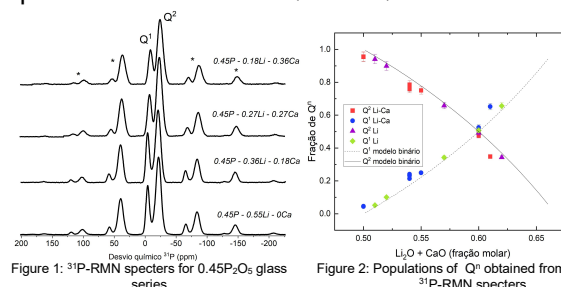


Figure 1: ^{31}P -RMN specters for $0.45\text{P}_2\text{O}_5$ glass series.

Figure 2: Populations of Q^n obtained from ^{31}P -RMN specters.

Through the specters, was possible to determine the $\langle \delta_{iso} \rangle$ and the FWHM (Figure 3). The Figure 4 shows the evolution of the density, the molar volume and the packing fraction as a function of composition.

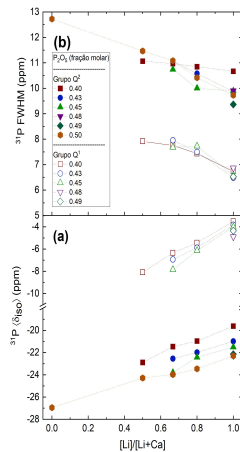


Figure 3: $\langle \delta_{iso} \rangle$ and FWHM as a function of composition.

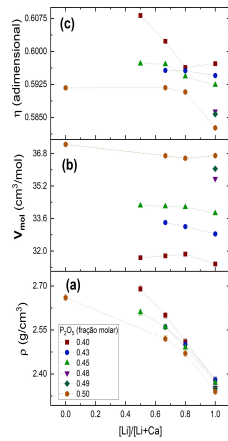


Figure 4: Densimetry quantities as a function of composition.

From the samples of Li-Na series bidimensional ^{31}P -REINE specters were made, showing signs of two quanta revealing P-O-P connections between Q^1 and Q^2 species (Figure 5).

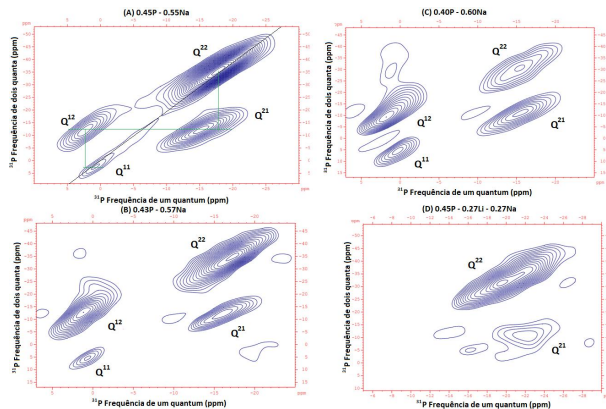


Figure 5: Specters of ^{31}P -REINE of some samples from the Li-Na series.

Figure 6 shows the DSC curves of the $0.45\text{P}_2\text{O}_5$ glass family, where the red dots corresponds to

the glass transition temperature. From the glass transition temperature of all samples, was possible to analyze its variation as a function of Lithium particle density (Figure 7).

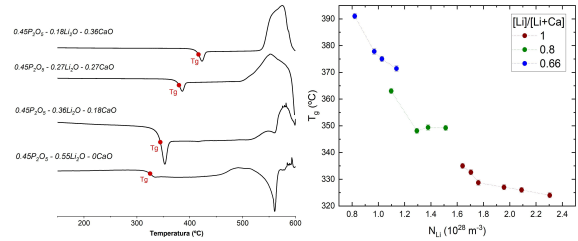


Figure 6: DSC curves for $0.45\text{P}_2\text{O}_5$ glass series.

Figure 7: T_g as a function of Lithium particle density.

Conclusions

Great influence was verified in the short and medium-range structures by the addition of Ca and the variation of P_2O_5 in the vitreous matrices. Furthermore, different proportions of connectivity were noted as a function of Li-Na ion exchange to others systems.

Acknowledgments

We thank FAPESP for founding through the project 2022/05132-1, to the Center for Research, Technology and Education in Vitreous Materials 2013/07793-6 and the Programa Equipamentos Multiusuários 2019/12885-3.

References

- [1]J.Wazer.Phosphorus and its Compounds., vol. 1. Interscience, New York, 1964.
- [2]Cadard, S.; Lesage, A.; et al. Phys. Chem. Chem. Phys, v. 9, p. 92–103, 2007.