

JULIANO ALEXANDRE CHAKER

Correlações entre estrutura e propriedades de condução iônica em materiais híbridos siloxano-poli(propileno óxido), dopados com sais de sódio e potássio

Tese apresentada no Instituto da química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Celso Valentim Santilli
Co-orientador: Karim Dahmouche

Araraquara
2004

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Celso Santilli e Patrick Judeinstein pela confiança, amizade e discussões científicas.

Aos meus pais Nassim e Regina pelo apoio e motivações nos momentos difíceis.

Aos amigos e colegas pela convivência apoio e motivação.

Aos funcionários do IQ-UNESP e UP-sud XI pela ajuda em diversas etapas deste trabalho.

A FAPESP e a CAPES/COFECUB pelo apoio financeiro.

RESUMO

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são materiais bifásicos onde a interpenetração das fases em uma escala nanométrica permite preparar materiais com propriedades inéditas. Este é o caso dos eletrólitos sólidos transparentes siloxano-poli(propileno óxido) estudados neste trabalho de doutorado. Este trabalho visou estabelecer correlações entre as propriedades de condução iônica e as características estruturais destes híbridos que são preparados pelo processo sol-gel. Os objetivos específicos propostos no projeto original incluem os seguintes itens: (a) estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades determinantes da condutividade iônica; (b) analisar a estrutura local do dopante, sua localização no sistema, e assim determinar os sítios de adsorção bem como sua participação na formação da ligação O-Na-O ou O-K-O envolvendo oxigênios tipo éter da cadeia polimérica; (c) determinar o efeito da retração e da formação de domínios com correlação espacial em função dos diferentes sais dopantes estudados sobre as propriedades de condução iônica; (d) comparar as propriedades e estrutura dos híbridos preparados com polímeros de diferentes massas moleculares e concentrações de dopante. Para isto, estudos das propriedades microestruturais, foram realizados através das técnicas de espalhamento de raios X, e análises da estrutura local por absorção de raios X (XANES e EXAFS), e RMN ^{23}Na e ^{19}F , corroborados com as propriedades de condução iônica dos materiais, além de medidas de espectroscopia Raman. Foram estabelecidas diversas correlações entre a estrutura e as propriedades dos materiais. Foi verificado, para amostras dopadas com KCF_3SO_3 , que as amostras mais condutoras são aquelas que possuem um maior número de oxigênios ao redor do potássio. Paralelo a isto, ficou estabelecido seqüências de solubilidade baseado na análise dos espectros XANES. Ficou claro a preferência de coordenação do KI e do NaBF_4 pelos agrupamentos tipo uréia do híbrido.

ABSTRACT

Siloxane-poly(oxi propylene) (PPO) or Siloxane-poly(oxi propylene) hybrid materials prepared by the sol-gel route show increasing scientific and technological interest due to its particular structure in which the polymer chains are grafted to the inorganic nanoparticles. When doped with alkaline salts these hybrids present ionic conductivity similar to that of ionic conductive polymers (10^{-4} S/cm), and both their mechanical and optical properties are improved. However, the nature of the mobile species, are responsible for their conductivity (free ions, ion-pairs, aggregates) is not well established. So that the knowledge of the nature and the local structure around the mobile ions is the challenge to improve the ionic properties. The aim of this work was to establish the correlations between the local structure around the charge carriers (coordination shell, solvation sphere) and the macroscopic conductivity. To reach this objective the local structure was probed by X ray absorption (XANES and EXAFS), Raman and NMR spectroscopy and the results related to that obtained from conductivity measurements.

FICHA CATALOGRÁFICA

C435c Chaker, Juliano Alexandre
Correlações entre estrutura e propriedades de condução iônica em materiais híbridos siloxano-poli (propileno óxido), dopados com sais de sódio e potássio / Juliano Alexandre Chaker. Araraquara : [s.n.], 2004.
160 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química, Universidade Paris XI.

Orientador: Celso Valentim Santilli

Co-orientador: Karim Dahmouche

1. Polímeros condutores. 2. Materiais híbridos. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

Lista de figuras

CAPÍTULO I

- Figura I.1** – Condutividade em função da temperatura para: (a) algumas β -aluminas e outros exemplos de eletrólitos sólidos cristalinos; (b) condutores iônicos vítreos e (c) primeiros eletrólitos sólidos poliméricos estudados.....18
- Figura I.2** – Esquema do movimento dos segmentos do polímero que auxilia na difusão do íon Li^+ na matriz polimérica. Os círculos representam os oxigênios tipo éter.....20
- Figura I.3** – Representação esquemática do modelo de saltos para transporte iônico. O movimento do cation ocorre através do salto do cation entre um par de íons e os oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica em (a) e entre dois pares de íons em (b).20
- Figura I.4** – Dependência da condutividade com a temperatura de eletrólitos sólidos poliméricos de “baixa T_g ” em comparação ao PEO (5) dopados com sais de lítio com $[\text{O}]/[\text{Li}]=25$22
- Figura I.5** – Estruturas químicas dos eletrólitos sólidos poliméricos mostrados na Figura I.3.22
- Figura I.6** – Esquema representativo do sistema superestruturado composto de estruturas lamelares rígidas conectados por uma matriz líquida de poliéter.....24
- Figura I.7** - Esquema representativo das diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânico. (a) classe I e (b) classe II. Na figura O= fase orgânica e I= fase inorgânica.25
- Figura I.8** – Estrutura cristalina do PEO⁴¹.27
- Figura I.9** – Esquema do (a) poli(metileno óxido) e (b) poli(etileno óxido)⁴².27
- Figura I.10** – Estrutura do complexo cristalino $\text{PEO}_6\text{-LiAsF}_6$ com visualização ao longo da cadeia polimérica. A presença de túneis formados por duas cadeias de polímero pode facilitar a condutividade iônica⁴⁴.28
- Figura I.11** – Estrutura das cadeias de PPO e seu arranjo cristalino de uma cela unitária⁴⁸.29
- Figura I.12** – Diagrama composição-temperatura relacionado a curvas de solubilidade do LiClO_4 no PPO (círculos) e no PEO (quadrados). O eixo y, comum aos dois sistemas corresponde ao ponto de fusão do sal⁵⁰30
- Figura I.13** – Representação esquemática dos íons “livres” e pares de íons solvatados em matrizes de PEO (no caso de soluções diluídas). As setas são indicativas das mobilidades relativas dessas espécies.33
- Figura I.14** – Representação dos possíveis sítios de coordenação para sais alcalinos. Nota-se que dependendo do valor de n (numero de monômeros do polímero utilizado na preparação), a proporção relativa para os diferentes sítios variam.35
- Figura I.15** – Resultados dos cálculos de distribuição de cargas para íons (Li^+ e PF_6^-) complexados por PEO em (a) e (b) e por CBMEU em (c) e (d).⁶⁷36
- Figura I.16** – Representação esquemática das ligações cruzadas aniônicas formada em altas contrações de sal.37
- Figura I.17** – Representação de algumas espécies iônicas encontradas em eletrólitos poliméricos: íons livres, par e trios de íons e agregados.38

CAPÍTULO II

- Figura II.1** – Esquema de formação do precursor híbrido.47
- Figura II.2** – Fotografia das amostras preparadas, evidenciando a boa transparência e flexibilidade.47
- Figura II.3** – Representação dos possíveis sítios de coordenação para sais alcalinos. Nota-se que dependendo do valor de n (numero de monômeros do polímero utilizado na preparação), a proporção relativa para os diferentes sítios variam.48
- Figura II.5** - Ilustração do procedimento típico para o tratamento de dados de EXAFS: (a) sinal de EXAFS normalizado, $k^3\chi(k)$ em função de k para híbrido dopado com sal de potássio; (b) transformada de Fourier do sinal $k\chi(k)$; (c) comparação das funções de ajuste com os dados experimentais para o primeiro pico no espaço R.52

CAPÍTULO III

- Figura III.1** – Análises térmicas diferenciais (DSC) de híbridos preparados com PPO2000 e 4000 g/mol e dopados com sais de potássio.54
- Figura III.2** – Difrátogramas de raios X para amostras híbridas siloxano-PPO preparadas com polímeros de massas moleculares de 300 e 4000 g/mol dopadas com diferentes sais de potássio. As curvas estão verticalmente deslocadas para melhor visualização.56
- Figura III.3** – Espectros XANES a temperatura ambiente medidos a borda K do potássio para híbridos siloxano-PPO dopados com diferentes sais de potássio (esquerda) e para diferentes sais usados como referência (direita).57
- Figura III.4** – Transformada de Fourier (TF) para os espectros EXAFS de híbridos preparados com PPO4000 e dopados com KI e KCF_3SO_3 . As TF dos sais referências de KI, KCl e $KClO_4$ também são mostrados58
- Figura III.4** – Espectro EXAFS (a) e partes reais e imaginárias da TF (b) para solução sólida de TEOS e KOH.59
- Figura III.6** – Curvas de DSC para híbridos siloxano-PPO preparados com PPO de massa molecular 2000 e 4000g/mol e dopados com $[O]/[Na] = 4$ e 15 pela adição de $NaClO_4$61
- Figura III.7** – Espectros de RMN-MAS do ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO4000 dopados com $NaClO_4$ com $[O]/[Na] = 4$ e 15. A inserção mostra o espectro RMN-MAS ^{23}Na , medido nas mesmas condições, para os sais policristalinos usados como referência NaCl e $NaClO_4$62
- Figura III.8** – Espectros de RMN-MAS do ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO2000 dopados a partir da adição de $NaClO_4$ com $[O]/[Na] = 4$ e 15.62
- Figura III.9** – Espectros XANES medidos na borda K do sódio (1071 eV), para amostras híbridas siloxano-PPO preparadas a partir de (a) PPO2000, $[O]/[Na] = 4$ e 15 e (b) PPO4000, para os mesmos teores de dopagem. O espectro XANES da referência policristalina de NaCl é mostrado em (b).63
- Figura III.10** – Módulo e parte imaginária da transformada de Fourier do espectro EXAFS da borda K do sódio medidos a temperatura ambiente para híbridos siloxano-PPO preparados com (a) PPO2000, $[O]/[Na] = 4$ e 15 e (b) PPO4000, para as mesmas razões de dopagem. Os espectros do NaCl e do $NaClO_4$ também são mostrados em (a) e (b), respectivamente.64
- Figura III.11** - Espectros de RMN-MAS do ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO2000 dopados a partir da adição de $NaClO_4$ com $[O]/[Na] = 15$ e preparados com diferentes quantidades de HCl como catalizador.66

CAPÍTULO IV

- Figura IV.1** – Espectros de impedância complexa (a) e módulo da impedância em função da frequência (b) para híbridos PPO4000 dopados com KCF_3SO_3 . A inserção permite visualizar a totalidade do espectro de impedância das amostras fortemente dopadas $[O]/[K] = 1, 3, 4$ e 8.69
- Figura IV.3** – Condutividade iônica medida a temperatura ambiente para híbridos preparados com PPO de MM= 2000 e 4000 g/mol em (a) e 300 g/mol em (b) dopados com diferentes sais de sódio ($NaBF_4$, NaI e $NaClO_4$).70
- Figura IV.4** – Condutividade iônica medida a temperatura ambiente para híbridos preparados com PPO de MM= 2000 e 4000 g/mol em (a) e 300 g/mol em (b) dopados com diferentes sais de potássio (KCF_3SO_3 , KCSN e KI)70
- Figura IV.5** – Espectros de impedância complexa medidos em função do tempo do após secagem para híbrido PPO4000, $[O]/[K] = 15$ dopada com KCF_3SO_371
- Figura IV.6** – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b) dopadas com sais de sódio ($NaBF_4$, NaI e $NaClO_4$).74
- Figura IV.7** – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b) dopadas com sais de potássio (KCF_3SO_3 , KCSN e KI)74
- Figura IV.8** - Condutividade versus a T_g dos híbridos PPO2000 dopadas com KCF_3SO_3 , KCSN, NaI e $NaClO_4$ em (a) e $NaBF_4$ e KI em (b). Os números indicados representam a razão $[O]/[M]$ das amostras76

Figura IV.9 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO300 dopados com NaI (a), NaClO ₄ em (b) e NaBF ₄ em (c) em diferentes razões [O]/[Na].....	77
Figura IV.10 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO2000 dopados com NaI (a), NaClO ₄ em (b) e NaBF ₄ em (c) em diferentes razões [O]/[Na].....	78
Figura IV.11 – Curvas DSC sob rotina aquecimento-resfriamento para híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com sais de sódio. Os números indicados no picos mostram representam a fusão e a recristalização do sal dopante.	80
Figura IV.12 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO300 dopados com KI (a), KCSN em (b) e KCF ₃ SO ₃ em (c) em diferentes razões [O]/[Na].....	81
Figura IV.13 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO2000 dopados com KI (a), KCSN em (b) e KCF ₃ SO ₃ em (c) em diferentes razões [O]/[K].	81
Figura IV.14 – Curvas DSC sob rotina aquecimento-resfriamento de híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com sais de potássio. As letras A e B representam a fusão e a recristalização do sal dopante.	83
Figura IV.15 – Difractogramas de raios X de amostras híbridas PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KCSN em diferentes teores. Os picos observados nas figuras indicam a presença do KCSN cristalino.....	83
Figura IV.16 – Difractogramas de raios X de amostras híbridas PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KI em diferentes teores. Os picos indicam a presença do KI cristalino.....	84
Figura IV.17 – Difractogramas de raios X de amostras híbridas PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KCF ₃ SO ₃ em diferentes teores. Observa-se a presença de PPO cristalino nas amostras PPO2000 e PPO4000. É mostrada a difração do KCF ₃ SO ₃ cristalino indicado por um asterisco	85

CAPÍTULO V

Figura V.1 – Representação esquemática da distância de correlação, d_s , e do tamanho dos domínios em correlação, L_c	88
Figura V.2 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, medidos a temperatura ambiente de amostras híbridas dopadas com NaI com diferentes razões [O]/[Na] preparadas com PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).....	89
Figura V.3 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, de híbridos dopados com NaClO ₄ com diferentes razões [O]/[Na] preparadas com PPO de massas moleculares de PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).	90
Figura V.4 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, de híbridos dopados com NaBF ₄ com diferentes razões [O]/[Na] preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 (c) g/mol.....	91
Figura V.6 – Distancia de correlação d_s em função da concentração de dopante para os diferentes sais de sódio e PPOs estudados.	92
Figura V.7 – Valor de d_s em função da T_g para os diferentes sais de sódio e PPOs estudados.	92
Figura V.8 – Tamanho dos domínios em correlação (L_c) de híbridos dopados com NaI, NaClO ₄ e NaBF ₄ preparados com matrizes PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).	93
Figura V.9 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, híbridos dopados com KCF ₃ SO ₃ com diferentes razões [O]/[Na] preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 g/mol (c).....	95
Figura V.10 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, híbridos dopados com KCSN com diferentes razões [O]/[Na] preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 g/mol (c).....	95
Figura V.11 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, medidos a temperatura ambiente de amostras -PPO dopadas com KI com diferentes razões [O]/[Na] preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 (c) g/mol.	96

Figura V.12 – Valor de d_s em função da concentração de dopante para os diferentes sais de potássio e de PPOs estudados	96
Figura V.13 - Valores de d_s em função da T_g para híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b).....	97
Figura V.14 – Tamanho dos domínios em correlação (L_c) de híbridos dopados com KI, KCSN e KCF_3SO_3 preparados com matrizes PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).	98

CAPÍTULO VI

Figura VI.1 – Comparação dos espectros XANES dos híbridos siloxano-PPO e siloxano-PEO dopados com diferentes sais (KCF_3SO_3 , KCSN).	103
Figura VI.2 – Espectros de XANES do sódio PPO300 (a), PPO2000 (b), PPO4000 (c) dopadas com KCF_3SO_3 . A figura inserida (c) mostra o espectro de XANES para o KCl cristalino obtido nas mesmas condições de medida.....	104
Figura VI.4 – Espectros de XANES de híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopados com KCSN. A figura inserida (a) mostra o espectro de XANES para o KCSN cristalino obtido nas mesmas condições de medida.	106
Figura VI.5 – Espectros de XANES de híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopados com KI. A figura inserida (a) mostra o espectro de XANES para o KI cristalino obtido nas mesmas condições de medida.	106
Figura VI.6 – Espectros XANES dos compostos referências: (a) sais cristalinos KI, KCSN e KCF_3SO_3 ; (b) soluções sólidas dos mesmos sais (razão $[O]/[Na]=4$) de PEO, (c) de éter coroa-6 e (d) di(propil uréia).	107
Figura VI.7 – Comparação do sinal EXAFS (a) e da TF (b) do composto referência éter coroa-6 + KI e do híbrido PPO2000 dopado com KI com $[O]/[K]=30$	109
Figura VI.8 - Comparação da TF experimental e teórica do híbrido PPO2000 dopado com KCF_3SO_3 na razão de $[O]/[K]=15$. A seta destaca a distribuição assimétrica de distância encontrada nos híbridos.	110
Figura VI.9 – Espectros de RMN-MAS ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopados com $NaBF_4$	111
Figura VI.11 – Espectros XANES dos compostos referências: $NaBF_4$ cristalino, soluções sólidas do mesmo sal (razão $[O]/[Na]=4$) em PEO, em éter coroa-6, e em di(propil uréia).	112
Figura VI.12 – Espectros XANES de amostra PPO2000 dopadas com $NaBF_4$ com $[O]/[Na]=15$. É destacado a diferença na forma dos espectros devido a raspagens da superfície.	112
Figura VI.13 – Espectros RMN ^{23}Na para compostos referencias preparados a partir de $NaBF_4$ e compostos do tipo éter coroa-6 e di(propil uréia) na razão $[O]/[Na]= 8$ (sendo O a concentração molar de oxigênio, tipo éter ou carnonílico). O espectro do sal cristalino também é mostrado.....	113
Figura VI.14 – Espectros de XANES para amostras híbridas dopadas com NaI (a) e $NaCF_3SO_3$ (b) preparadas com PPO de massa molecular 2000 e/ou 4000g/mol.	114
Figura VI.15 – Espectros de XANES para amostras híbridas dopadas com $NaClO_4$ preparadas com PPO de massa molecular (a) 4000 e (b) 2000 g/mol.....	114
Figura IV.15 – Comparação dos espectros XANES para amostras dopadas com $NaCF_3SO_3$, NaI e $NaClO_4$. A forma característica da absorção é independente da natureza do sal.	115
Figura VI.16 – Espectros de RMN-MAS ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos dopadas com $NaClO_4$ e preparadas com PPO300 (a) e PPO4000(b). Os espectros inseridos em (a) e em (b) são dos compostos cristalinos de NaCl e $NaClO_4$ respectivamente.	115
Figura VI.17 – Espectros de RMN-MAS ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO300 (a), PPO2000(b) e PPO4000(c) dopadas com $NaCF_3SO_3$. O <i>in-set</i> em (b) representa o espectro do sal dopante $NaCF_3SO_3$ adquirido nas mesmas condições de medida.	116
Figura VI.18 – Espectros RMN ^{23}Na para compostos referencias preparados a partir de $NaCF_3SO_3$ e compostos do tipo éter coroa-6 e di(propil uréia) na razão $[O]/[Na]= 8$ (sendo O a concentração molar de oxigênio, tipo éter ou carnonílico). A figura ao lado mostra o espectro RMN do sais cristalino.	117

Figura VI.19 – Compostos referências: sais cristalinos de dopantes (a), das soluções sólidas dos mesmos sais (razão [O]/[Na]=4) de PEO (b), de éter coroa-6 (c) e di(propil uréia) em (d).118

CAPÍTULO VII

Figura VII.4 – Espectro Raman de 1600 a 700 cm^{-1} dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b). Os números indicados na figura se referem às atribuições da Tabela VI.1123

Figura VII.5 – Espectro Raman dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) de 3200 a 2600 cm^{-1} . A inserção na figura mostra o aspecto de todo espectro Raman.125

Figura VII.7 - Espectro Raman das bandas destacadas na figura VI.18 de híbridos PPO300 dopados com KCF_3SO_3127

Figura VII.8 - Espectro Raman das bandas destacadas na figura VI.18 de híbridos PPO2000 dopados com KCF_3SO_3127

Figura VII.9 – Espectros de RMN-MAS ^{19}F registrados a temperatura ambiente para híbridos dopadas com KCF_3SO_3 preparadas com PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c). A figura inserida O in-set mostrado em (c) representa o espectro dos sais dopante KCF_3SO_3 adquirido nas mesmas condições de medida.128

Figura VII.10 – Área e largura a meia altura das bandas de deslocamento químico (em 41ppm) das amostras PPO300, PPO2000 e PPO4000 dopadas com KCF_3SO_3129

Figura VII.11 - Espectro Raman entre 2200 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com KCSN nas razões [O]/[K]= 4, 8, 15, 30, 50 e 80. Os símbolos na figura mostram as bandas relativas aos modo vibracionais do CSN.130

Figura VII.12 – Parte do espectro Raman destacando bandas em 2058 e 748 cm^{-1} observadas nos híbridos PPO300 dopados com KCSN.130

Figura VII.13 – Parte do espectro Raman destacando bandas em 2058 e 748 cm^{-1} observadas nos híbridos PPO2000 dopados com KCSN.131

Figura VII.14 - Espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com NaClO_4 nas razões [O]/[K]= 1,3, 4, 8, 15, 30, 50 e 80.132

Figura VII.15 – Parte do espectro Raman entre 700 e 400 cm^{-1} observadas nos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopados com NaClO_4133

Figura VII.16 - Espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com NaBF_4 nas razões [O]/[K]= 1,3, 4, 8, 15, 30, 50 e 80.135

Figura VII.17 - Espectro Raman da bandas em 783 cm^{-1} relativas a bandas de deformação do ânion BF_4^- de híbridos PPO300 e PPO2000, dopados com NaBF_4135

Figura VII.18 – Proporção relativa das bandas Raman na região do $\delta(\text{BF}_4)$ em função da concentração de NaBF_4 para híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b). As bandas em 783 e 765 cm^{-1} são relativas à espécies iônicas associadas e livres respectivamente.136

Figura VII.19 – Espectros de RMN-MAS ^{19}F registrados a temperatura ambiente para híbridos dopadas com NaBF_4 preparadas com PPO300 (a) e PPO2000 e PPO4000 (b). O in-set mostrado em (b) representa o espectro dos sais dopante NaBF_4 adquirido nas mesmas condições de medida.137

ANEXO I

Figura 1 – Magnetização resultante ao longo do campo magnético B_0 (a) momento magnético, μ_i (b) magnetização resultante, M_0146

Figura 2 – (a) A precessão da magnetização nuclear induz uma voltagem oscilatória em uma bobina ao redor da amostra, (b) voltagem oscilatória e (c) Transformada de Fourier.²147

Figura 3- (a) Relaxação transversal e Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal; (b) FID, (c) Transformada de Fourier148

Figura 4- Representação esquemática de vários tipos de espectros de pó devido a anisotropia do deslocamento químico de um local de simetria: a) cúbica; b) axial ($\sigma_{\perp} < \sigma_{\parallel}$); c) rômica ($\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$)149

Figura 5 – Interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares μ_1 e μ_2149

Figura 6 – Representação esquemática da interação dipolar heteronuclear. Devido a rápida rotação do momento magnético do ^1H , o seu campo magnético dipolar sobre o átomo estudado é em média reduzido a zero.	151
Figura 7 – Rotação da amostra em torno do ângulo mágico, sendo que o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a $54,74^\circ$.152	152
Figura 8 – Espectro de ^{31}P do óxido de trietilfosfina sólido em 34MHz; a) amostra estática; b) MAS, com frequência de rotação (ν_{rot}) de 1,5kHz; c) MAS, $\nu_{\text{rot}} = 3,0\text{kHz}^{-1}$	152
Figura 9 – Representação do fenômeno de espalhamento primário(a) e secundário(b).	153
Figura 10 - Representação de um espectro de absorção de raios X de $\log(I_0/I)$ em função de E no modo de transmissão na borda K do átomo de potássio (que corresponde a ejeção de um elétron 1s do átomo de potássio pela absorção de um fóton de raios X com $E \geq E_K$, onde E_K é a energia da borda de absorção).	154
Figura 11 - Representação da impedância Z no plano complexo.....	157
Figura 12 - Representação de um circuito resistor-capacitor em série (a) e espectro de impedância típico de um circuito resistor-capacitor em série (b).	157
Figura 13 - Representação de um circuito resistor-capacitor em paralelo (a) e espectro de impedância típico de um circuito resistor-capacitor em paralelo (b).	158
Figura 14 - Esquema simplificado do método de medida de impedância	159
Figura 15 – Estrutura de um agregado coloidal representada em cinco escalas de dimensão diferentes a); parâmetros estruturais podem ser determinados a partir das curvas de espalhamento ^{11, 12} ; b) diferentes regiões das curvas de espalhamento...160	160
Figura 16 - Representação esquemática das curvas de SAXS correspondentes aos diversos tipos de amostras com diferentes graus de interação ou correlação espacial ¹⁵	161

Lista de tabelas

Tabela I.I – Solubilidade de sais coordenados em matrizes de poliéter. Principalmente em PEO ⁴³	28
Tabela I.II - Raio iônico r_M , r_X e parâmetros de maciez σ_M , σ_X para cátions M^+ e ânions X^-	32
Tabela I.III – Números de transferência de carga de Tioocianatos alcalinos em copolímeros PPO/PEO ⁷⁴	40
Tabela II.I - Razões [H ₂ O]/[Si], [HCl]/[Si] (rota 1) e [HCl]/[Si] (rota 2) para os diferentes precursores utilizados	47
Tabela II.II : Número de mols de oxigênio tipo éter e de oxigênio carbonílicos para 1g dos diferentes precursores preparados com PPO300, 2000 e 4000.	48
Tabela II.III – Resumo das principais análises que foram realizadas na caracterização das amostras	49
Tabela III.I - Condutividade iônica, temperatura de transição vítrea e parâmetros estruturais EXAFS obtidos para diferentes amostras híbridas siloxano-PPO dopadas com potássio na razão [O]/[K]=20. Os parâmetros estruturais para sais cristalinos também são reportados	55
Tabela III.II – Deslocamentos químicos, área normalizada, proporção das áreas dos picos de RMN ²³ Na, condutividade e temperatura de transição vítrea (T_g) para híbridos siloxano-PPO dopados com NaClO ₄	62
Tabela IV.I – Picos endotérmicos que ocorrem de híbridos dopados com sódio e seus respectivos calores de fusão ¹⁰	79
Tabela IV.II – Características físicas de alguns dos sais utilizados na dopagem do híbridos ¹⁰	79
Tabela IV.III – Picos endotérmicos que ocorrem de híbridos dopados com potássio e seus respectivos calores de fusão ¹⁰	82
Tabela IV.IV – Características físicas de alguns dos sais utilizados na dopagem do híbridos ¹⁰	82
Tabela VII.I – Atribuições das bandas Raman relativas a híbridos siloxano-PPO2000/PPO300. Os números indicados na tabela se referem aos numero mostrados na fig.V.1	123
Tabela VII.II - Sumário as das possíveis espécies e modos vibracionais do triflato de soluções eletrolíticas poliéter-MCF ₃ SO ₃	126

Sumário

CAPÍTULO I	16
1. Condutores iônicos – aspectos gerais	17
2. Eletrólitos sólidos poliméricos	18
2.1 Mobilidade iônica	19
2.1.1 Modelo do volume livre	20
2.2 Copolímeros e híbridos	21
2.3 Híbridos condutores iônicos	24
2.4 PEO x PPO	27
2.5 Interações polímero-sal	30
2.5.1 Ânions	33
2.5.2 Sítios de coordenação de cátions e ânions	34
2.6 Formação de complexos e espécies iônicas agregadas	36
2.6.1 Precipitação e cristalização de sais	39
2.7 Números de transferência de carga	40
3. Justificativa e motivação e objetivo do trabalho	41
4. Considerações finais do capítulo	41
Referências do capítulo	42
CAPÍTULO II	45
1. Materiais e métodos	46
1.1 Síntese dos híbridos de classe II	46
1.2 Compostos Referência	48
2. Métodos experimentais	49
2.1 Espectroscopia de Impedância (condutividade)	49
2.2 Difração de raios-X (DRX)	50
2.3 Análise térmica (DSC)	50
2.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	50
2.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	50
2.6 Absorção de raios X (XANES e EXAFS)	51
2.7 Espectroscopia Raman	52
3. Referências do capítulo	52

<i>CAPÍTULO III</i>	53
1. <i>Híbridos dopados com sais de potássio</i>	54
2. <i>Dopagem com sais de sódio</i>	60
2.1. <i>Formação de NaCl x Teor de HCl catalisador</i>	65
3. <i>Conclusões parciais do capítulo</i>	66
<i>Referências do capítulo</i>	66
<i>CAPÍTULO IV</i>	67
1. <i>Condutividade iônica em híbridos</i>	68
1.1 <i>Condução iônica – Sódio x Potássio</i>	71
1.2 <i>Efeito da MM do polímero na condutividade</i>	72
2. <i>Temperatura de transição vítrea das amostras híbridas</i>	74
3. <i>Formação de fases cristalinas nos híbridos dopados com sais de sódio</i>	77
3. <i>Formação de fases cristalinas nos híbridos dopados com sais de potássio</i>	81
4. <i>Conclusões parciais do capítulo</i>	85
<i>Referências do capítulo</i>	86
<i>CAPÍTULO V</i>	87
1. <i>Nano-estrutura de híbridos dopados com sais de sódio</i>	88
2. <i>Nano-estrutura de híbridos dopados com sais de potássio</i>	94
3. <i>Conclusões parciais do capítulo</i>	99
<i>Referências do capítulo</i>	100
<i>CAPÍTULO VI</i>	101
1. <i>Estrutura local do potássio em híbridos de diferentes MM</i>	102
1.1 <i>Similaridade dos espectros XANES – solvatação por oxigênios éter</i>	102
1.2 <i>Efeito da massa molecular do híbrido</i>	103
1.3 <i>Análise EXAFS da borda K do potássio</i>	108
2. <i>Estrutura local do sódio nos híbridos siloxano-PPO</i>	110
2.1 <i>Efeito da massa molecular do PPO</i>	110
2.2 <i>Dopagens com NaClO₄, NaI e NaCF₃SO₃ – similaridades de solvatação</i>	113

3. Conclusões parciais do capítulo	118
4. Referências do capítulo	119
CAPÍTULO VII	120
1 Atribuição das bandas dos Híbridos siloxano-PPO sem dopante	122
2. Dopagens com KCF_3SO_3 – Espécies livres	125
3. Híbridos dopados com $KCSN$ e $NaClO_4$ – Espécies agregadas à altos teores de dopante	129
4. Híbridos dopados com $NaBF_4$ – Espécies agregadas em amostras diluídas ..	133
5. Conclusões parciais do capítulo	137
Referências do capítulo	137
CAPÍTULO VIII	139
1. Conclusões	140
Anexo I	144
1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ¹	145
1.2 Interação de deslocamento químico	148
1.3 Interação dipolar magnética	149
1.4 Interação quadrupolar elétrica	150
2. RMN de sólidos ¹	150
2.1 Desacoplamento Heteronuclear em Alta Potencia	151
2.2 Rotação da Amostra em Torno do Angulo Mágico (MAS)	151
3 Absorção de raios X (XANES e EXAFS)	152
4 Espectroscopia de Impedância ⁷	156
4.1 Descrição do equipamento e aquisição de dados	159
5. Espalhamento e radiação a baixo ângulo	159
5.1 Sistema diluído de partículas	161
5.2 Sistema concentrado de partículas	163
Referências	163

CAPÍTULO I

Revisão da literatura

1. Condutores iônicos – aspectos gerais

Condutores iônicos **sólidos** exibem inúmeras vantagens em relação aos líquidos condutores iônicos. As principais desvantagens dos líquidos condutores iônicos estão relacionados à vazamentos, dificuldade de produção de estruturas miniaturizadas, tempos de vida reduzido e às temperaturas de operação. São estes aspectos que tornam os eletrólitos sólidos particularmente atrativos.

A busca de novos materiais com alta mobilidade iônica se intensificou nos anos 1960 e 1970 devido ao desenvolvimento de sólidos cristalinos com alta condutividade à temperatura ambiente. Dentre esses materiais destacou-se compostos do tipo $M\text{Ag}_4\text{I}_5$ ($M = \text{Rb}, \text{K}, \text{etc}$) chamados de condutores íon-prata e também a β -alumina, condutor íon-sódio. Por outro lado à crise do petróleo no começo dos anos 70 motivou a busca de combustíveis renováveis e de substitutos para os motores a combustão. Como consequência surgiram os primeiros protótipos de veículos automotivos movidos a tração elétrica e iniciou-se o desenvolvimento das baterias e células combustíveis para este propósito.

O uso de materiais poliméricos é relativamente recente no campo de condutores iônicos do estado sólido. O grande desafio no emprego desses materiais é a competição com outros materiais do estado sólido de comprovada qualidade boas propriedades de transporte e excelente estabilidade química. Por outro lado, uma das principais motivações da pesquisa dessa família de condutor iônico, está relacionado a necessidade de desenvolver novos materiais para eletrodos. Os eletrólitos poliméricos são particularmente indicados na fabricação de células e dispositivos multicamadas devido à flexibilidade inerente aos polímeros que permite acomodar pequenas alterações de volume o que mantém a integridade do contato elétrico durante o processo de produção das células eletrolíticas. Por esta razão, ficou estabelecido em meados da década de 1970 que filmes finos poliméricos são potencialmente viáveis para a produção de uma célula eletroquímica totalmente no estado sólido¹.

A Figura I.1 a, b e c permitem comparar os valores de condutividade em função da temperatura (gráfico do tipo Arrhenius) para condutores iônicos cristalinos, vítreos e poliméricos, respectivamente. Observa-se na figura que a condutividade dos eletrólitos poliméricos a temperatura ambiente é praticamente 100 a 1000 vezes inferior que a exibida pelos melhores eletrólitos vítreos ou cerâmico². Este fato tem motivado um esforço crescente na busca de eletrólitos sólidos poliméricos com altos valores de condutividade.

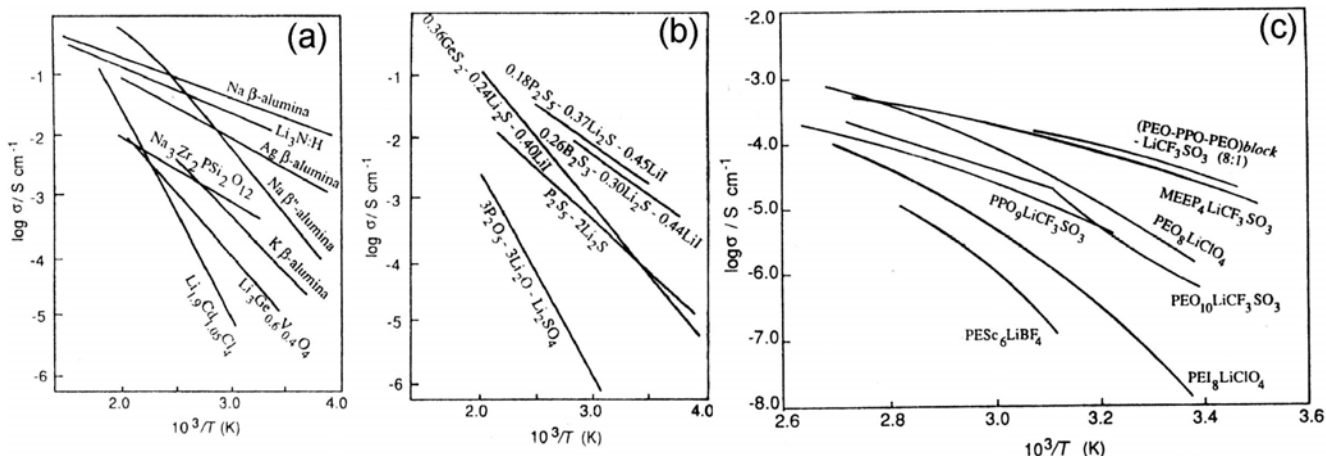


Figura 1.1 – Condutividade em função da temperatura para: (a) algumas β -aluminas e outros exemplos de eletrólitos sólidos cristalinos; (b) condutores iônicos vítreos e (c) primeiros eletrólitos sólidos poliméricos estudados.

2. Eletrólitos sólidos poliméricos

Na realidade a condutividade iônica em materiais a base de poli(propileno óxido) (PEO) complexado com sais de metais alcalinos foi descoberta por P.V. Wright em 1973³. Cinco anos mais tarde mostrou-se a viabilidade da utilização desses novos materiais em baterias por combinar as vantagens de uma cela eletrolítica do estado sólido com a facilidade de processamento inerente aos plásticos⁴. Eletrólitos poliméricos são soluções sólidas formadas pela dissolução de sais de metais alcalinos em polímeros. Esses materiais não devem ser confundidos com polieletrólitos, nos quais os cátions ou os ânions são covalentemente ligados a unidade monomérica de polímero. A partir desta época o número de contribuições no campo dos eletrólitos sólidos poliméricos cresceu enormemente, refletindo em progressos no entendimento dos processos de transportes iônico e no estabelecimento de correlações entre a arquitetura molecular e supramolecular e a condutividade.

Inicialmente acreditava-se que os domínios cristalinos eram os responsáveis pelo transporte iônico, permitindo a locomoção dos íons pelos canais formados pelas hélices das moléculas de PEO. Entretanto ficou claramente estabelecido que a presença de fases amorfas favorece o transporte iônico⁵.

A utilização de polímeros constituídos de unidades monoméricas tipo éter é um pré-requisito para boa solubilização de sais alcalinos. Poliéters de cadeias lineares bem como os éters cíclicos (éters coroa) tem uma excelente capacidade de complexar metais⁶, o que facilita a dissolução dos sais metálicos. A dissolução de sais inorgânicos em matrizes poliméricas é facilitada quando a energia de rede do sal é baixa e a constante dielétrica (ϵ) do polímero é alta. Conseqüentemente, a condutividade iônica de misturas de sais de lítio com poli(propileno óxido)

(PPO) amorfo é consideravelmente menor quando essa mesma solução é preparada com PEO, devido ao menor valor da constante dielétrica, resultante da presença do agrupamento metila que induz um efeito estérico sobre a complexação do Li^+ . Por outro lado, matrizes poliméricas de alta constante dielétrica podem induzir a imobilização dos íons devido a maior tendência a formação dos complexos.

A condutividade iônica é geralmente expressa por $\sigma = Z \cdot \eta \cdot e \cdot \mu$ onde Z , η , e e μ são a carga efetiva do íon, o número de íons móveis, a carga elétrica elementar e a mobilidade do íon respectivamente. A fração de íons livres que podem ser transportados é um parâmetro importante, deste modo, o uso de sais com um alto grau de dissociação no polímero é um pré-requisito para preparar materiais com alta condutividade. O grau de dissociação de um sal em uma matriz polimérica depende da natureza da matriz, do sal e da sua concentração. Geralmente, o grau de dissociação do sal diminui com o aumento da concentração. Como consequência, a fração de íons livres exibe um máximo a uma dada concentração de sal, que para o caso dos sais de lítio, é observado em $[\text{O}]/[\text{Li}]=25$ (razão molar entre oxigênio éter do polímero e lítio).

Enquanto que nos eletrólitos poliméricos, a mobilidade do cátion como do ânion podem contribuir à condutividade, nos polieletrólitos catiônicos os ânions estão fixos às cadeias do polímero sendo chamados de condutores iônicos simples. Vários tipos de condutores iônicos simples têm sido propostos, entretanto a condutividade nesses sistemas atinge apenas 1% dos valores de condutividade encontrados nos eletrólitos poliméricos convencionais. Este efeito é atribuído a dificuldade de dissociação dos íons nesses materiais⁷. Até o momento não se encontram na literatura condutores iônicos poliméricos tipo simples, com valores de condutividade suficientemente grandes para aplicação em baterias de Li, por exemplo⁸.

2.1 Mobilidade iônica

Devido a natureza amorfa dos melhores condutores iônicos poliméricos não se conhece com detalhes os aspectos estruturais relacionados à coordenação dos cátions dopantes com as matrizes poliméricas. Simulações de dinâmica molecular sugerem que os íons lítio estão complexados com o PEO com aproximadamente 5 oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica e que a mobilidade do cátion diminui consideravelmente devido a essa complexação⁹. Conseqüentemente, assume-se que a mobilidade dos íons lítio está relacionada com os movimentos dos segmentos complexados da cadeia de PEO. Neste caso o movimento das espécies catiônicas, entre os sítios de complexação é assistido pelos movimentos dos segmentos da matriz amorfa de PEO conforme ilustrado na Figura I.2.

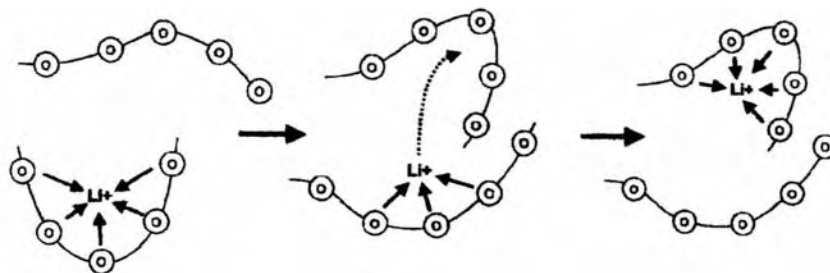


Figura I.2 – Esquema do movimento dos segmentos do polímero que auxilia na difusão do íon Li^+ na matriz polimérica. Os círculos representam os oxigênios tipo éter.

Um outro mecanismo de mobilidade iônica, ilustrado na Figura I.3, supõe que o movimento do cátion ocorre através do salto entre um par de íons e os oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica em (a) ou entre dois pares de íons coordenados ao oxigênio éter, em (b).

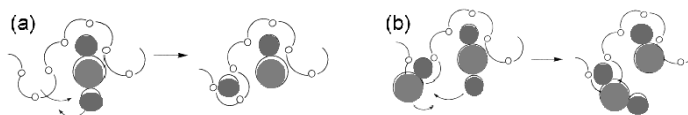


Figura I.3 – Representação esquemática do modelo de saltos para transporte iônico. O movimento do cation ocorre através do salto do cation entre um par de íons e os oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica em (a) e entre dois pares de íons em (b).

2.1.1 Modelo do volume livre

Nos eletrólitos poliméricos (mesmo naqueles com uma fração cristalina), a maioria dos íons são transportados através do movimento das regiões amorfas. A condução iônica depende das propriedades viscoelásticas da matriz polimérica podendo ser descrita por modelos análogos ao do transporte de íons em líquidos, que incluem o "modelo de volume livre". O formalismo desse modelo assume que as flutuações térmicas no sistema fazem abrir ocasionalmente "volumes livres" na cadeia polimérica através dos quais as espécies iônicas (ou outras espécies) podem migrar. Para eletrólitos líquidos clássicos, o volume livre por molécula, v_f , é definida por:

$$v_f = v - v_0 \quad (1)$$

onde v é o volume médio por molécula no líquido e v_0 é o volume de Van der Waals. No caso dos materiais poliméricos, o volume livre, v_f , é função da T_g :

$$v_f = v_g [k + \alpha(T - T_g)] \quad (2)$$

onde v_g é o volume por molécula na temperatura de transição vítrea (T_g), α é o coeficiente de expansão térmica do polímero, e k é uma constante.

A dependência da temperatura na condução iônica de eletrólitos poliméricos sólidos esta intimamente relacionada com a dependência da temperatura dos movimentos dos segmentos do polímero e assim com a temperatura de transição vítrea (T_g). Deste modo, da condutividade iônica nesses materiais é geralmente discutida em termos do “modelo do volume livre” e pode ser descrito pela equação WLF (Williams-Landel-Ferry)¹⁰.

O efeito da dissolução de sais metálicos no aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) de poliéteres tem motivado a busca de eletrólitos poliméricos de alta condutividade. Isto se deve a dependência da condutividade com a mobilidade dos segmentos das cadeias que torna-se mais rígida abaixo das T_g . Esta dependência da condutividade com a temperatura e com a T_g pode ser prevista pela relação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)¹¹,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-B/(T - T_0)\right] \quad (3)$$

onde σ_0 , B e T_0 são constantes empíricas. A equação (3) mostra que para aumentar a condutividade σ deve-se maximizar σ_0 (relacionado com o número de transportadores de carga) e minimizar B (proporcional a energia de ativação da condução) e T_0 . Dependendo do modelo adotado, do volume livre ou do modelo da entropia configuracional, o parâmetro T_0 (temperatura de transição vítrea ideal) é definido como a temperatura na qual o volume livre do sistema atinge um mínimo ou a temperatura no qual a entropia configuracional tende a zero. Geralmente os valores de T_0 situam-se entre 35 a 40 K abaixo da T_g . Sendo assim, um polímero ideal para aplicação como eletrólito, deve apresentar uma alta permeabilidade para permitir a dissociação do sal, um baixo valor de T_g , e talvez mais importante que isto, uma baixa dependência da T_g com a concentração. Não é evidente essa combinação de propriedades, porque, em geral, um aumento do grau de dissociação do sal tende a aumentar as interações íon-polímero e assim produzir um aumento da T_g .

2.2 Copolímeros e híbridos

A correlação observada entre o movimento segmentado da matriz polimérica e a eficiência no transporte iônico levou a busca de matrizes poliméricas com baixos valores de T_g o que levaria ao aumento da condução iônica à temperatura ambiente. Alguns exemplos de propriedades de condução e da novas unidades poliméricas são apresentadas nas Figuras I.4 e I.5.

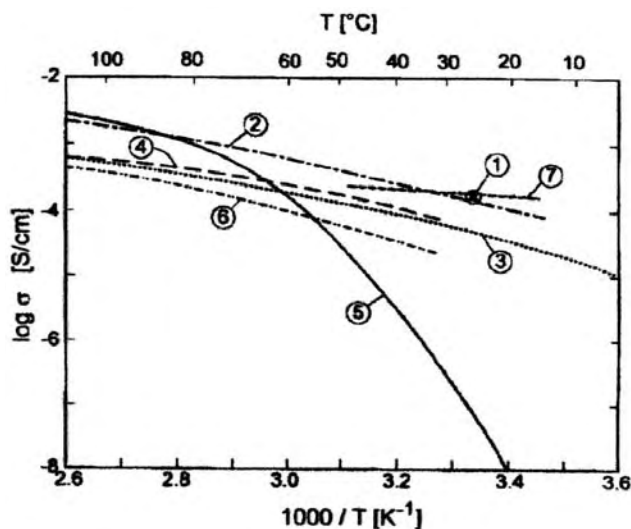


Figura 1.4 – Dependência da condutividade com a temperatura de eletrólitos sólidos poliméricos de “baixa T_g ” em comparação ao PEO (5) dopados com sais de lítio com $[O]/[Li]=25$.

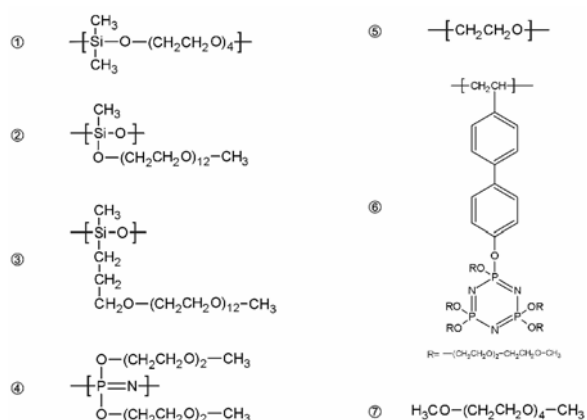


Figura 1.5 – Estruturas químicas dos eletrólitos sólidos poliméricos mostrados na Figura 1.3.

Uma estratégia muito usada é a combinação de dimetilsiloxano (DMS) com segmentos de PEO a fim de formar um co-polímero de cadeia linear (1)¹², foi verificado que a adição de DMS leva a diminuição da T_g dos co-polímeros sem necessariamente diminuir a solubilidade dos sais de lítio. Este material dopado com $LiClO_4$ na razão $[O]/[Li]=25$ (1) tem uma T_g em $-80^\circ C$ e condutividade de $1,6 \times 10^{-4}$ S/cm próxima à temperatura ambiente.

Poli-siloxanos com cadeias laterais de PEO foram sintetizados pela primeira vez por Hall et al.¹³ e Smid e co-autores¹⁴. Posteriormente sistemas similares foram investigados por Spindler e Shriver (2)¹⁵. Entretanto, a estabilidade química desses compostos é comprometida pela presença da ligação Si-O-C que conecta o radical siloxano à cadeia de polímero. Smid e co-autores aumentaram a estabilidade química através da substituição dos conectores por Si-C (3)¹⁶. Shriver e co-autores estudaram sistemas baseados em unidades de fosfatos e cadeias de PEO, que são completamente amorfos e apresenta transição vítrea em $-80^\circ C$. Entretanto, a condutividade a temperatura ambiente com dopagem com sal de $LiCF_3SO_3$ ($[O]/[Li]=25$) não excedeu 10^{-5} S/cm (4)¹⁷.

Por outro lado, em alguns casos a busca de matrizes poliméricas de baixa T_g resultou em progressos na melhoria das propriedades de transporte em relação a solução eletrolítica de PEO (5). A condutividade desses novos materiais poliméricos são comparáveis a aquelas de eletrólitos líquidos de baixa massa molecular, como nas formadas com o TEGDME (tetraetilenoglicol dimetil éter, (7)). Entretanto, as limitações desses novos materiais estão relacionadas com complexidade da química

envolvida e a questão da estabilidade mecânica. Por outro lado, quando co-polímeros de menor mobilidade iônica como o poli-metacrilato ou poli-estirenos estão conectados à cadeias longas de PEO via espaçadores os valores de condutividade observados são da mesma ordem de grandeza da solução eletrolítica de PEO puro. Por exemplo, Inoue et al. mostram que derivados de poli-estireno com cadeias laterais de PEO conectadas via espaçadores de fosfazenos exibem condutividades de aproximadamente 10^{-5} S/cm à temperatura ambiente, quando dopados com LiClO_4 na razão de $[\text{O}]/[\text{Li}]=25$ (6)¹⁸.

A Figura I.4 mostra a condutividade em função da temperatura para eletrólitos sólidos híbridos de baixa T_g comparados com a solução eletrolítica de LiClO_4 com PEO e um líquido análogo de baixa massa molecular. Entretanto, é importante destacar que os valores de condutividade encontrados para a solução sólida de PEO variam consideravelmente de um estudo a outro. Este fato deve-se ao comportamento complexo das diferentes fases da mistura do PEO com o sal de lítio e pode ser acentuado pelas diferentes estratégias adotadas para prevenir a cristalização do PEO. Deste modo estes materiais e seus dados geralmente não podem ser diretamente comparados. Enquanto Takeoda et al. reportaram uma diminuição significativa da condutividade com a diminuição da temperatura da solução sólida amorfa PEO- LiCF_3SO_3 (5)⁷, Nicholas et al. descreveram que a condutividade do oximetileno conectados ao PEO- LiCF_3SO_3 possui uma dependência menor da condutividade com a temperatura (3)¹⁹. Vários autores descrevem preparação desses materiais em detalhes na literatura^{7,20,21}.

Cadeias de eletrólitos poliméricos interconectados via agrupamentos orgânicos ou espécies organo-metálicas, podem formar uma rede que além de prevenir a cristalização contribui na estabilidade mecânica dos materiais finais, o que os torna particularmente atrativos no uso em filmes finos e membranas²². Alguns materiais híbridos têm sido preparados pela mistura de fases com interação físicas entre elas, apesar desses materiais serem de fácil processamento, eles têm como desvantagem a existência de grandes volumes livres devido à separação das fases o que resulta em uma baixa condutividade. Deste modo redes de eletrólitos poliméricos nas quais as ligações entre as cadeias do polímero ocupam uma fração pequena do volume total parecem ser uma boa alternativa na otimização da condutividade e também das propriedades mecânicas resultantes. Uma variedade de materiais têm sido investigados e são baseados em redes de poliéters com terminações hidroxiladas interconectadas via di- ou triisocianatos²², hidrosiloxanos^{23,24}.



Figura I.6 – Esquema representativo do sistema superestruturado composto de estruturas lamelares rígidas conectados por uma matriz líquida de poliéter.

Uma outra vertente no desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos inclui o desenvolvimento de arquiteturas moleculares auto organizadas²⁵ como a mostrada na Figura I.6, no qual as duas fases estão dispostas separadamente a nível molecular. Lauter et al. usaram o poli(*p*-feneleno) (PPP) de estrutura rígida conectados com cadeias de oligo(etileno óxido) (EO) formando uma matriz tipo líquida na qual sais de lítio solubilizados podem migrar via um canal. Através de análises térmicas e análises de difração de raios X foi confirmada a auto organização em uma superestrutura na qual os blocos de PPP estão arranjados em camadas separadas por unidades “líquidas” de EO. A distância entre as camadas de PPP, assim como o volume da matriz de poliéter aumenta com o comprimento da cadeia polimérica. Quando filmes de PPP(EO) são obtidos a partir de uma solução as camadas de PPP são orientadas preferencialmente paralelas ao plano do filme. Entretanto, como esta estruturas em camadas existe apenas em um domínio nanométrico a orientação preferencial das camadas não contribui no comportamento anisotrópico da condutividade macroscópica²⁶.

2.3 Híbridos condutores iônicos

Apesar da condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos (10^{-5} a 10^{-4} $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ser inferior a dos outros eletrólitos sólidos ($\sim 10^{-2}$ $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) eles podem ser empregados em temperaturas próximas da ambiente quando a T_g é inferior a 0°C . Além disso, como eles não contém solvente, a condutividade é bastante estável ao longo do tempo. Outras características interessantes desses materiais são a grande estabilidade química (especialmente os da família dos poliéteres) plasticidade e a baixa expansão térmica. Essa última característica é importante em aplicações que envolvem variações consideráveis de temperatura, como é o caso das baterias e das janelas electrocrômicas. Entretanto, os eletrólitos poliméricos apresentam como inconvenientes a baixa resistência mecânica à ruptura²⁷ e a falta de transparência à luz visível. O ideal seria sintetizar materiais que, além de ter boa condutividade iônica, apresentassem propriedades mecânicas e transparência superiores a dos polímeros. Uma solução para este problema é a síntese de materiais híbridos a base de siloxanos e poliéteres (híbridos orgânico-inorgânicos)²⁸. Esses materiais tem módulo de elasticidade ($\sim 10^{10}$ Pa) próximo ao dos vidros e são transparentes, o que é indispensável para a utilização do

eletrólito sólido em certos dispositivos eletroquímicos. Além disso como mostrado anteriormente, os poliéteres solubilizam facilmente os sais alcalinos conferindo boa condutividade iônica ao compósito.

Na realidade os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são nanocompósitos onde há uma interpenetração das fases em uma escala nanométrica. A natureza da interface orgânica-inorgânica é utilizada para definir duas classes de materiais híbridos²⁹: a classe I onde as fases são interligadas por ligações fracas (pontes de hidrogênio, van der Waals, etc) e a classe II onde há formação de ligações primárias (covalentes ou ionocovalentes) entre as fases. A Figura I.7 abaixo mostra um esquema representativo das diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânico.

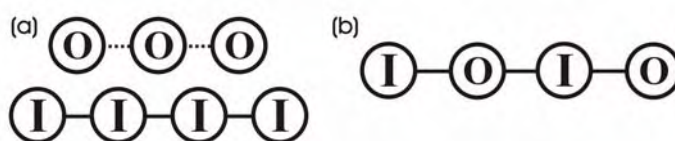


Figura I.7 - Esquema representativo das diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânico. (a) classe I e (b) classe II. Na figura O= fase orgânica e I= fase inorgânica.

Dentre os trabalhos sobre híbridos condutores iônicos relatados na literatura destaca-se o de Judeinstein et al.²⁸ (1994), que investigam híbridos de classe I dopados com lítio. Neste trabalho fica clara a importância das condições de síntese no controle das propriedades de condução iônica.

A partir de 1997 K. Dahmouche et al.³⁰⁻³³, estudaram as propriedades de condução iônica em híbridos (dopados com lítio) de classe I e de classe II preparados com diferentes concentrações de lítio, com poliéteres de várias massas moleculares e várias razões sílica/polímero. Nos materiais híbridos de classe II observou-se um máximo de condutividade iônica nas amostras preparadas com $[O]/[Li] = 15$ (sendo O o oxigênio do tipo éter da cadeia polimérica). O mesmo comportamento foi observado para híbridos de classe I, porém com o máximo de condutividade ocorrendo em $[O]/[Li] = 8$, o que é similar ao observado na maioria dos eletrólitos poliméricos clássicos. Acima deste limite o decaimento na condutividade diminui com o aumento da dopagem, o que foi atribuído à redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido à interação com os íons de Li^+ . A condução iônica dos híbridos de classe II aumenta com o comprimento da cadeia, enquanto que nos materiais de classe I observou-se o efeito contrário. Os autores sugerem que nos híbridos de classe II a mobilidade das cadeias curtas é menor devido à presença dos domínios silicosos nas extremidades. No caso dos híbridos de classe I, devido à ausência de ligações químicas entre as fases orgânicas e inorgânicas, o polímero assume um comportamento tipo líquido, conferindo maior mobilidade às amostras preparadas com cadeias menores. Esse mesmo argumento também foi usado para explicar a maior condutividade

dos híbridos de classe I em relação aos de classe II. Com respeito ao efeito da concentração de polímero, observou-se um aumento da condutividade iônica com a concentração de polímero.

São poucos os estudos dedicados aos aspectos estruturais de híbridos condutores iônicos. Amostras de siloxano-poli(etilenoglicol) contendo diferentes quantidades de dopante ($4 \leq [\text{O}]/[\text{Li}] \leq 80$) foram estudadas recentemente³¹ por espalhamento de raios X a baixo ângulo, SAXS. Observou-se para $[\text{O}]/[\text{Li}] \geq 20$ uma invariância da distância entre os agregados de siloxano (2,8 nm), enquanto a diferença de densidade eletrônica entre as fases diminui. Este comportamento foi atribuído ao preenchimento progressivo dos espaços vazios entre as cadeias do polímero pelo lítio. Para níveis intermediários de dopagem ($15 \leq [\text{O}]/[\text{Li}] \leq 20$) verificou-se que a distância entre os agregados de siloxano diminui com o aumento da quantidade de lítio. Esta contração da matriz polimérica foi atribuído a formação de ligações cruzadas O-Li-O entre as cadeias do polímero. Apesar desta hipótese ser consistente com diminuição da condutividade iônica com o teor de dopagem (para $[\text{O}]/[\text{Li}] < 15$) não existem evidências conclusivas sobre a formação de ligações O-Li-O.

Alguns trabalhos relatam o efeito do tamanho da cadeia polimérica sobre aspectos estruturais dos nanocompósitos. Rodrigues et al.³⁴ estudaram por SAXS amostras de híbridos de classe I preparadas com tetraetoxissilano (TEOS) e poli(tetra metileno) (PTMO) de massas moleculares 2900, 2000, 1000 e 650 g/mol. Eles observam um pico nas curvas de SAXS cuja intensidade aumenta com o comprimento da cadeia polimérica, que é atribuído a efeitos de interferência entre as partículas espalhadoras. Os autores atribuem também o aumento na intensidade do pico de interferência com o aumento do comprimento do polímero ao aumento do contraste de densidade eletrônica. A medida que se diminui o comprimento aumenta-se a miscibilidade do sistema diminuindo a intensidade.

K. Damouche et al.³² estudaram por SAXS o efeito do comprimento da cadeia polimérica em híbridos de classe II preparados com 3-isocianato(propil)triétoxissilano, PPO e PEO de diversas massas moleculares (PPO de MM=130, 300, 2000 e 4000g/mol e PEO de MM= 200, 500, 800 e 1900g/mol). Em ambos os casos, os espectros apresentam um pico que se desloca para valores menores de q com o aumento do comprimento da cadeia polimérica. Eles sugerem que este efeito resulta do aumento da distância média entre as partículas espalhadoras localizadas na extremidade da cadeia polimérica.

2.4 PEO x PPO

A estrutura cristalina para o PEO é mostrada na Figura I.8 foi determinada a partir de análises de difração de raios X realizadas por Tadokoro et al.³⁵. A cela unitária é composta por 7/2 de hélice, formadas por 7 unidades de etileno óxido. Os parâmetros da cela são $a = 0,805$ nm, $b = 1,304$ nm e $\beta = 125,4^\circ$, e o grupo espacial mais provável é $P2_{1/a}-C_{2h}$. A primeira simetria proposta para o PEO revelou-se isomorfa de grupo pontual D_7 , porém uma análise mais detalhada mostrou a existência considerável de distorções na simetria helicoidal³⁶ como resultado da influencia de forças intramoleculares. Este efeito e a capacidade de se orientar sob a ação tração mecânica³⁷ refletem o alto grau de flexibilidade das cadeias de PEO. As vibrações do PEO cristalino têm sido usadas como base em diversos estudos de infra-vermelho e Raman^{35, 38-40}. Um modelo do esqueleto polimérico é dado na Figura I.9, o esqueleto do poli(metileno óxido) também é mostrado.

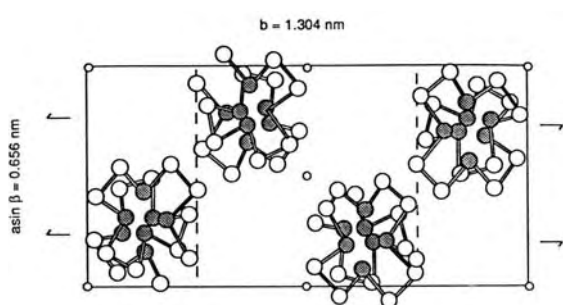


Figura I.8 – Estrutura cristalina do PEO⁴¹.

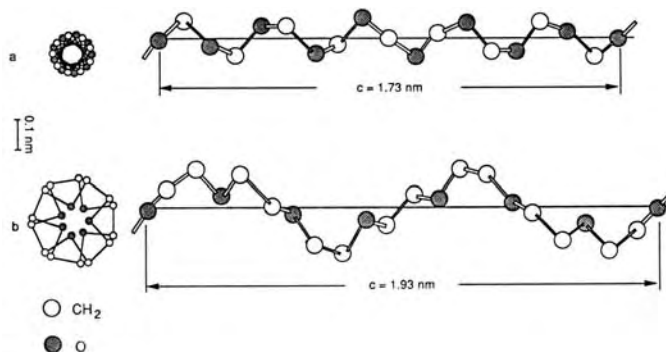


Figura I.9 – Esquema do (a) poli(metileno óxido) e (b) poli(etileno óxido)⁴².

O PEO é o poliéter mais comumente utilizado no processamento de eletrólitos poliméricos, o polímero por si próprio apresenta condutividade à temperatura ambiente da ordem de 10^{-9} S cm⁻¹. Esta condutividade deve-se a presença de cations Ca^{2+} e Mg^{2+} residuais do processo de catálise usados na formação do polímero. Este fato leva a dificuldade nas análises de soluções de sais em baixas concentrações de dopante. A Tabela I.I mostra os principais sais, formados por mono ou polications, que podem formar soluções sólidas com o PEO⁴³.

Abaixo do ponto de fusão poliéters do tipo PEO com altas massas moleculares coexistem em uma mistura de fases cristalinas e fases amorfas. A dissolução de sais em uma matriz desse tipo pode levar a formação de complexos cristalinos⁴⁴⁻⁴⁶ nos quais o cátion se encontra disposto no centro da hélices do PEO sendo que seu transporte ocorre no interior dos canais resultantes, Figura I.10⁴⁴. Entretanto, a etapa limitante nesse processo de transporte iônico é a transferência dos cátions entre os diferentes canais. Assim, a organização das cadeias poliméricas em uma forma mais alinhada facilitaria

o transporte dos íons entre as cadeias aumentando a condução iônica. Alguns estudos⁴⁶ recentes evidenciaram um aumento da condutividade pelo movimento dos cations no centro da cadeia de PEO, o resultado do estiramento mecânico é o conseqüente alinhamento dos complexos poliméricos cristalinos, aumentando a condutividade.

Tabela I.I – Solubilidade de sais coordenados em matrizes de poliéter. Principalmente em PEO⁴³.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
Cl ⁻	+ ^a	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	+	+	+	+	+	
Br ⁻	+	+	-	-	-	-	-		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
I ⁻	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+			+	+	+	+	+	
SCN ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+		
ClO ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+		+
NO ₃ ⁻		+																
BF ₄ ⁻	+	+																
BPh ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+				+							
AsF ₆ ⁻	+	+																
PF ₆ ⁻	+																	
H ₂ PO ₄ ⁻	+																	

→ a+, complexo conhecido ou espera-se formar a partir de; - não se espera a formação do complexo com o respectivo sal.

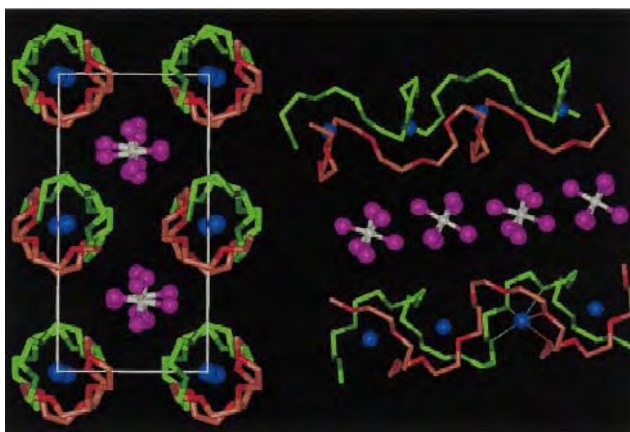


Figura I.10 – Estrutura do complexo cristalino PEO₆-LiAsF₆ com visualização ao longo da cadeia polimérica. A presença de túneis formados por duas cadeias de polímero pode facilitar a condutividade iônica⁴⁴.

Na realidade a principal questão no estudo desses sistemas é saber se a estrutura de hélices com o cátion central, presente em um ambiente cristalino é mantida no caso do material amorfo. A maioria das informações sobre o ambiente químico do cátion dopante são embasados em medidas de infra-vermelho a 25°C, e no ponto de fusão desses complexos, a 179°C. Com base nas vibrações do estiramento simétrico do -SO₃ (de amostras PEO/LiCF₃SO₃) e do -CF₃ bem como nos modos associados com a cadeia de PEO, foi possível concluir⁴⁴ que a estrutura local é mantida após a passagem do estado cristalino para o estado amorfo. Os resultados sugerem que a cadeia de PEO matem sua conformação helicoidal com os cátions dispostos no centro das hélices.

Neste trabalho de tese optou-se pelo uso do PPO no processamento dos eletrólitos polímeros, que ao invés do PEO, não encontra-se extensivamente descrito na literatura. A Figura I.11 mostra a cadeia de PPO com seu arranjo na cela unitária. A estrutura cristalina do PPO⁴⁷⁻⁴⁸ apresenta uma conformação em zig-zag com uma pequena distorção tipo “S” na direção do eixo *a* causada pela presença da metila com o CH₂. Os grupos metila estão a 0,4 nm do oxigênio éter e a 0,95 nm dos agrupamentos metila da próxima unidade monomérica.

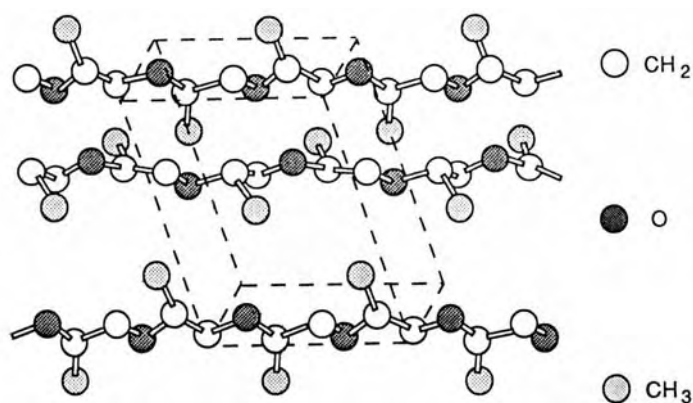


Figura I.11 – Estrutura das cadeias de PPO e seu arranjo cristalino de uma cela unitária⁴⁸.

Os argumentos que justificam a utilização do PPO na elaboração de eletrólitos sólidos são relacionados as suas características físicas. Devido à constante dielétrica do PPO ser menor quando comparada ao PEO ($\epsilon_{\text{PPO}} = 1,5$, e $\epsilon_{\text{PEO}} = 2,2-2,5$) a interação dos cátions com os oxigênios tipo éter solvatados pelo PPO são menores, resultando em maior mobilidade iônica. A natureza mais amorfa do PPO induz a formação de uma menor fração de complexos cristalinos polímero/sal quando comparado ao PEO. Adicionalmente, a presença de complexos cristalinos formando túneis por onde os cátions podem migrar pode aumentar consideravelmente a condutividade iônica uma vez que estes túneis estejam alinhados, caso contrário a natureza desordenada dos domínios cristalinos não contribui de maneira significativa na condução iônica total. Nesta ótica, umas das perspectivas da utilização do PPO como matriz no processamento de eletrólitos poliméricos inclui o processamento de nanoestruturas auto-organizadas formando túneis por onde os cátions podem migrar.

A comparação entre PPO e PEO pode ficar mais evidente analisando o comportamento da solubilidade⁴⁹ do LiClO₄ nas diferentes matrizes. A Figura I.12 mostra a comparação em termos de molaridade das curvas de solubilidade de soluções eletrolíticas de LiClO₄ em PPO e PEO. Pode-se observar no diagrama de fases que a temperatura necessária para solubilizar uma mesma concentração

de soluto é maior no caso do PPO quando comparado com o PEO, indicando uma maior capacidade de dissolução por esta matriz.

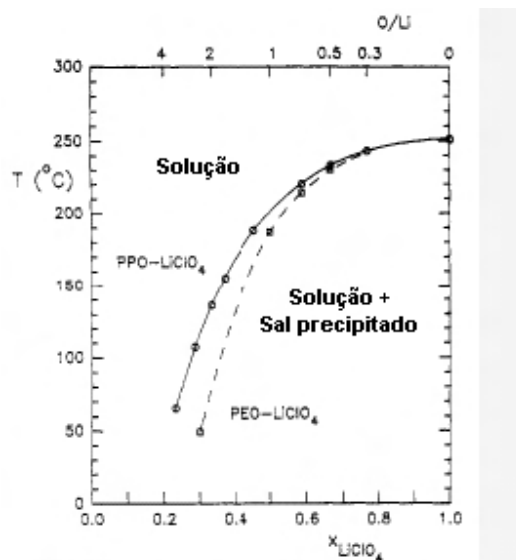


Figura I.12 – Diagrama composição-temperatura relacionado a curvas de solubilidade do LiClO₄ no PPO (círculos) e no PEO (quadrados). O eixo y, comum aos dois sistemas corresponde ao ponto de fusão do sal⁵⁰

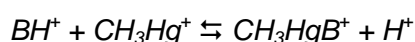
Essas correlações mostram que a magnitude das duas interações, entalpia (favorece a mistura) e entropia (desfavorece a mistura) são menores no PPO que no PEO⁵⁰. As interpretações para esses resultados, são postuladas levando em conta dois efeitos distintos porém opostos na entalpia de interação. O primeiro deles, no qual é dominante, é relativo à contribuição exotérmica resultado da energia da interação entre o cátion e o oxigênio éter do polímero. Já o segundo está relacionado com a energia Coulombiana das interações íon-íon. Sendo que o poliéter contribui no aumento da distância média entre os íons, este efeito é necessariamente exotérmico, além disso para uma dada razão de [O]/[Li] próximo a saturação este efeito desfavorável deve ser maior no PPO pois esse polímero tem menor densidade de átomos oxigênio por volume que no PEO (φ_p é maior para o PPO que para o PEO). Por esse motivo, a esta concentração de soluto fica difícil distinguir interações de baixa energia, efeitos Columbianas ou ambos como causa da baixa entalpia de interação relacionada com o PPO.

2.5 Interações polímero-sal

A presença de agrupamentos polares em polieters é um aspecto comum desses polímeros que lhes confere as características de solventes polares capazes de solubilizar sais e formar complexos estáveis íon-polímero. Do ponto de vista termodinâmico, um sal solubiliza-se em um dado solvente

apenas se as mudanças associadas a entalpia e a entropia produzam uma redução global na energia livre do sistema. Isto ocorre quando a interação entre as espécies iônicas e os grupos coordenantes das cadeias poliméricas compensam a perda de energia de rede do sal⁵⁰. Quando solubiliza-se um sal no polímero observa-se um aumento da entropia associada a destruição da rede cristalina do sal e também pela deformação causada na estrutura polimérica. Por outro lado, pode-se observar uma diminuição da entropia pelo ordenamento do hospedeiro polimérico nas vizinhanças dos íons. A entalpia de solvatação é essencialmente resultado de interações eletrostáticas entre o cátion positivo e os grupos eletronegativos dos agrupamentos dipolares do polímero, ou também pelo compartilhamento parcial de um par de elétrons do átomo coordenante sob o polímero levando a formação de uma ligação coordenada. Os efeitos da energia de rede podem ser compensados por alguns fatores como o baixo valor de densidade de energia coesiva e a formação de vacâncias, esses que por sua vez são favorecidos pela baixa *Tg*, interações ácido-base de Lewis entre os sítios coordenantes nos íons e nos polímeros e também pelas interações eletrostáticas de longo alcance como as energias de interações cátion-anion. Adicionalmente, a distância dos grupos coordenantes e a habilidade do polímero em adotar conformações que permitam coordenações inter e intra-molecular são importantes. Por exemplo, o PPO é conhecido por formar sistemas íon-polímero menos estáveis que o PEO devido a presença do agrupamento metila que produz um efeito estérico pronunciado. Por outro lado, a mobilidade das espécies diminui em sistemas com maiores energias de formação.

O conceito *ácido duro-mole, base duro-mole* (HSAB – “hard-soft acid-base”) foi sugerido por Pearson^{51, 52} com a finalidade de prever a estabilidade dos complexos formados entre ácidos e bases de Lewis. Dentre esses ácidos, aqueles de pequeno raio iônico e alta eletronegatividade, tem baixa polarizabilidade sendo difíceis de oxidar. Por isso, são denominados *duros*, isto é, tendem a aprisionar seus elétrons firmemente. Ácidos *moles* geralmente possuem grande raio iônico, possuem baixa eletronegatividade e são altamente polarizáveis, se oxidando facilmente e aprisionando seus elétrons de valência fracamente. De maneira geral observa-se a tendência em formar complexos entre ácidos e bases duros ou ácidos e bases moles. Por outro lado, pode-se classificar ácidos e bases duros ou ácidos e bases moles levando em conta as propriedades de átomo doador e pela sua preferência aos ambientes solvatantes duros ou moles. Por exemplo, a base B pode ser classificada como doador pelo seu comportamento de acordo com o equilíbrio:



Nesta competição entre o ácido duro (H^+) e o ácido mole (CH_3Hg^+), uma base dura causaria um deslocamento da reação para a esquerda, enquanto que uma base mole causaria um deslocamento para a direita. Moléculas como éteres e alguns tipos de aminas com grupos doadores, alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade são bases duras. Conseqüentemente polímeros como PEO e PPO devem ser considerados bases duras. Por outro lado, tioéteres como poli(etileno sulfóxido) são bases moles. O caráter mole ou duro de ácidos ou bases podem ser quantificados através do parâmetro de moleza σ_M definido como a capacidade do íon se complexar segundo o HSAB. A Tabela I.II lista alguns cátions e ânions e seus respectivos raios iônicos e seus parâmetros de maciez. Os parâmetros mostrados sugerem que, por exemplo, o Mg^+ (duro) forma complexos muito estáveis com bases duras, enquanto o Hg^+ (mole) tem a tendência de formar complexos com interações fracas com bases moles. Nos dois casos observa-se a formação de complexos com o PEO, entretanto, medidas do número de transferência de carga demonstraram que os íons Mg^+ são imóveis⁵³ enquanto íons Hg^+ são móveis⁵⁴.

Tabela I.II - Raio iônico r_M , r_X e parâmetros de maciez σ_M , σ_X para cátions M^+ e ânions X^- .

MZ^+	r_M (nm)	σ_M	XZ^-	r_X (nm)	σ_X
H ⁺		0.00	F ⁻	0.136	-0.71
Li ⁺	0.060	-0.95	Cl ⁻	0.181	-0.16
Na ⁺	0.095	-0.75	Br ⁻	0.195	0.10
K ⁺	0.133	-0.53	I ⁻	0.216	0.40
Rb ⁺	0.148	-0.49	OH ⁻	0.140	0.00
Cs ⁺	0.169	-0.46	SH ⁻	0.195	0.63
Cu ⁺	0.096	0.26	CN ⁻	0.182, 0.191	0.48
Ag ⁺	0.126	0.18	SCN ⁻	0.195, 0.213	0.84
Au ⁺		0.45	N ₃ ⁻	0.195	0.78
Tl ⁺	0.144	0.09	BF ₄ ⁻	0.232	
NH ₄ ⁺	0.148		NO ₂ ⁻	0.155	-0.24
Be ²⁺	0.031	-0.41	NO ₃ ⁻	0.189	-0.41
Mg ²⁺	0.065	-0.37	ClO ₃ ⁻	0.200	0.14
Ca ²⁺	0.099	-0.65	BrO ₃ ⁻	0.191	
Sr ²⁺	0.113	-0.59	IO ₃ ⁻	0.182	
Ba ²⁺	0.135	-0.60	ClO ₄ ⁻	0.236	0.00
Mn ²⁺	0.080	-0.11	MnO ₄ ⁻	0.229	
Fe ²⁺	0.075	-0.06	HCO ₂ ⁻	0.158	-0.44
Co ²⁺	0.072	-0.18	CH ₃ CO ₂ ⁻	0.159	-0.48
Ni ²⁺	0.070	-0.11	HCO ₃ ⁻	0.156	
Cu ²⁺	0.070	0.39	B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	0.421	6.86
Zn ²⁺	0.074	0.37	S ²⁻	0.184	1.02
Cd ²⁺	0.097	0.59	Se ²⁻	0.209	
Hg ²⁺	0.110	1.28	CO ₃ ²⁻	0.185	-0.37
Sn ²⁺	0.093	0.31	SO ₄ ²⁻	0.230	-0.31
Pb ²⁺	0.132	0.58	SeO ₄ ²⁻	0.249	
Al ³⁺	0.050	-0.25	CrO ₄ ²⁻	0.256	
Sc ³⁺	0.075	-0.51			
Y ³⁺	0.093	-0.68			
La ³⁺	0.115	-0.65			
Gd ³⁺	0.094	-0.56			
Lu ³⁺	0.086	-0.67			
Pu ³⁺	0.101	-0.62			
Cr ³⁺	0.062	-0.06			
Fe ³⁺	0.060	0.22			
Ga ³⁺	0.062	0.29			
In ³⁺	0.081	0.44			
Tl ³⁺	0.095	0.92			
Bi ³⁺	0.102	0.61			
Ce ⁴⁺	0.080	-0.54			
Th ⁴⁺	0.099	-0.55			
U ⁴⁺	0.097	-0.38			

Para ácidos duros incluindo os alcalinos e alcalinos terrosos, o melhor doador de elétrons do grupo segue a seqüência de estabilidade com $O > NR, NH \gg S$, o que foi confirmado através de medidas de constantes de estabilidades em complexos de poliéters cíclicos⁵⁵. Para cátions moles com orbitais *d* parcialmente preenchidos existe uma preferência pela coordenação por agrupamentos de nitrogênio secundário (ocorre o impedimento estérico no caso de sítios formados por nitrogênio ternários) revelando a seguinte seqüência⁵⁶ de estabilidade $NH > S > O$.

2.5.1 Ânions

Em solventes polares como a água ou metanol a ligação de hidrogênio é bastante importante para a solvatação de um ânion específico, no entanto, líquidos apróticos e polímeros solvatantes, possuem energias negligenciáveis para a estabilização do ânion. A energia de solvatação do ânion depende da constante dielétrica dos solventes, de maneira que a diminuição da polaridade deste último diminui a estabilidade desta interação. Esta desestabilização é maior à medida que a densidade de carga e basicidade do íon⁵⁷ diminuem:



No caso de polímeros apróticos de baixa constante dielétrica dipolar os melhores ânions são os que estão a direita da seqüência. Estes ânions (bases muito fracas) são grandes, com cargas delocalizadas e possuem baixas energias de estabilização íon-dipolo. Adicionalmente as energias de rede são relativamente baixas e assim esses ânions possuem baixas tendências em formar pares de íons. Esses pares de íons em particular podem ser moles (I^-) ou duros (ClO_4^-).

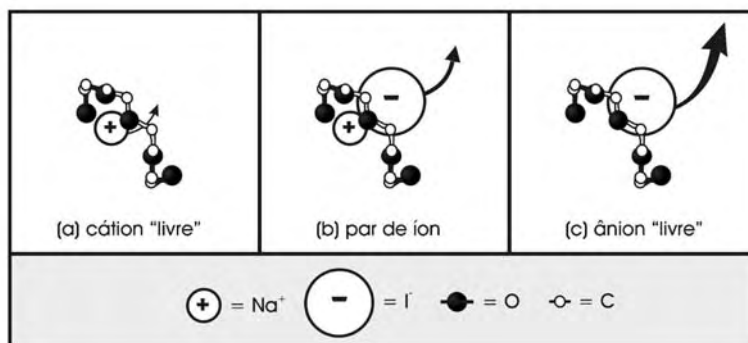


Figura I.13 – Representação esquemática dos íons "livres" e pares de íons solvatados em matrizes de PEO (no caso de soluções diluídas). As setas são indicativas das mobilidades relativas dessas espécies.

De maneira geral a formação de eletrólitos poliméricos é controlada pela energia de solvatação do cátion em oposição à energia de rede do sal. Isto permite compreender porque os íons

fortemente solvatados como o Li^+ podem ser complexados com o PEO, mesmo quando o contra íon for pequeno, como o Cl^- , formando assim uma rede com alta energia. Com um ânion maior, I^- , a tendência da formação do complexo ocorre somente com um cátion menos solvatado como o K^+ . Cátions divalentes ou trivalentes possuem energias de solvatação suficientemente grandes para induzir a formação de complexos mesmo com o menor ânion, Br^- . Adicionalmente, sais formados por cátions ou ânions moles, como o AgI por exemplo, não são complexados pelos oxigênios tipo éter.

A interação fraca duro-mole leva à competição entre o ânion e o polímero complexante resultando diferentes mobilidades para cátions e ânions dependendo do sal utilizado. Um exemplo ilustrativo deste conceito⁵⁸ é mostrado na Figura I.13 para o caso das espécies formadas a partir da dopagem do PEO com NaI . As setas mostradas na figura são indicativas das diferentes mobilidades dessas espécies, sendo menor para aos cátions e maior para os anions. Os pares de íons ocupam uma posição intermediária no que diz respeito a mobilidade. Este fenômeno deve-se ao aumento da interação cátion – polímero pela repulsão eletrostática do anion e então o par de íons assume um papel menos solvatado. As migrações dessas espécies neutras não contribuem para a condutividade, ou não influenciam o numero de transporte de carga.

2.5.2 Sítios de coordenação de cátions e ânions

Polímeros PPO e PEO comerciais possuem grupo hidroxila terminal, que podem interagir tanto com cátions como com ânions afetando a formação do complexo polímero-sal⁵⁹. Este efeito é comprovado pela forte dependência do número dos ânions solvatados com a massa molecular do polímero utilizado em sistemas $\text{PPO-NaCF}_3\text{SO}_3$ ⁵⁹. Foi mostrado que a troca do agrupamento polar OH por grupos não polar CH_3 em sistemas $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ e $\text{PEO-Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ reduz significativamente o número de ânions solvatados⁶⁰, o que foi atribuído a exclusão da solvatação do anion pelos grupos hidroxilas terminais.

Da mesma maneira que os grupos hidroxila terminal afetam a coordenação dos ânions eles também podem afetar a solvatação dos cátions^{61, 62}. Os átomos de oxigênio dos OH terminais são mais básicos que os oxigênios tipo éter da cadeia polimérica, o que favorece a interação mais forte desses grupos terminais com os cátions. Estudos espectroscópicos de complexos PPO-sal mostram que os grupos OH terminais atuam como sítios de coordenação preferenciais para os cátions e para os ânions^{60, 63, 64}. A solvatação do LiCF_3SO_3 pelo PPO contendo OH e CH_3 terminais (MM=4000) foi

estudada por espectroscopia Raman⁶⁵, que revelou diferenças marcantes nas propriedades entre os dois tipos de polímeros.

Um efeito importante relativo à coordenação de cátions e ânions em sistemas PPO-NaCF₃SO₃ também foi verificado por Ericson e colaboradores⁶⁶. Eles mostram que os agrupamentos hidroxila terminais agem como sítios de coordenação preferenciais em polímeros de baixa massa molecular (MM=400). Por outro lado, a influência dos agrupamentos terminais em polímeros com MM≥4000 e [O]/[Na]≤15 podem ser negligenciados.

Em híbridos orgânico-inorgânicos condutores iônicos a quantidade de possíveis sítios de coordenação é aumentada quando comparada com eletrólitos poliméricos devido à presença de grupos uréia e silanóis remanescentes da hidrólise, deste modo as análises e interpretações dos resultados é mais complexa. A Figura I.14 abaixo mostra a fórmula estrutural genérica de um precursor híbrido e seus possíveis sítios de coordenação para cátions e ânions. Observa-se que o precursor híbrido que foi estudado é constituído de uma unidade central formada de unidades monoméricas do tipo propileno óxido que são conectadas a agrupamentos siloxano via uma ponte de uréia (discutido com mais detalhes na seção do procedimento experimental no capítulo II). As indicações das setas de I a III mostram os oxigênios com maior probabilidade para se coordenar aos cátions dopantes, é claro que a preferência da coordenação está ligada com a basicidade de cada oxigênio e aumenta de I<II<III.

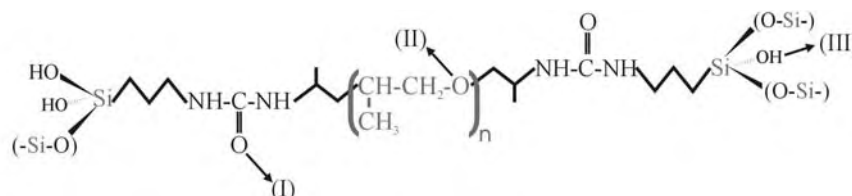


Figura I.14 – Representação dos possíveis sítios de coordenação para sais alcalinos. Nota-se que dependendo do valor de n (numero de monômeros do polímero utilizado na preparação), a proporção relativa para os diferentes sítios variam.

Com relação aos ânions, como descrito no tópico anterior as ligações de hidrogênio tem grande importância na estabilização do ânion⁵⁷, entretanto alguns estudos sugerem que o agrupamento uréia pode se coordenar aos cátions e aos ânions devido ao seu caráter ácido e básico^{67,68}. Diferentemente dos eletrólitos poliméricos que contém apenas o PEO como polímero solvatante, os polímeros baseados em unidades monoméricas tipo uréia, que contém um oxigênio carbonílico, atraem fortemente os cátions alterando sua mobilidade. Por outro lado, os hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio promovem a estabilização dos ânions, e este efeito de atração mútua dos cátions e ânions é responsável pelo alto grau de dissociação dos sais encontrado nesses materiais⁶⁷. A Figura

I.15 compara o arranjo estrutural encontrado nas soluções sólidas de LiPF_6 , em PEO (a) e (b) e (c) e (d) para CBMEU (polímero contendo agrupamento uréia). As cargas parciais e a distâncias interatômicas na coordenação foram determinadas através de cálculos de dinâmica molecular. Pode-se notar que para um mesmo ânion, o polímero que contém o agrupamento uréia (d) assume menores distâncias de coordenação quando comparado com o PEO (b). Como consequência, a estabilidade dos complexos formados com os agrupamentos uréia e com os oxigênios éter no CBMEU é maior, resultando em materiais de baixa condutividade.

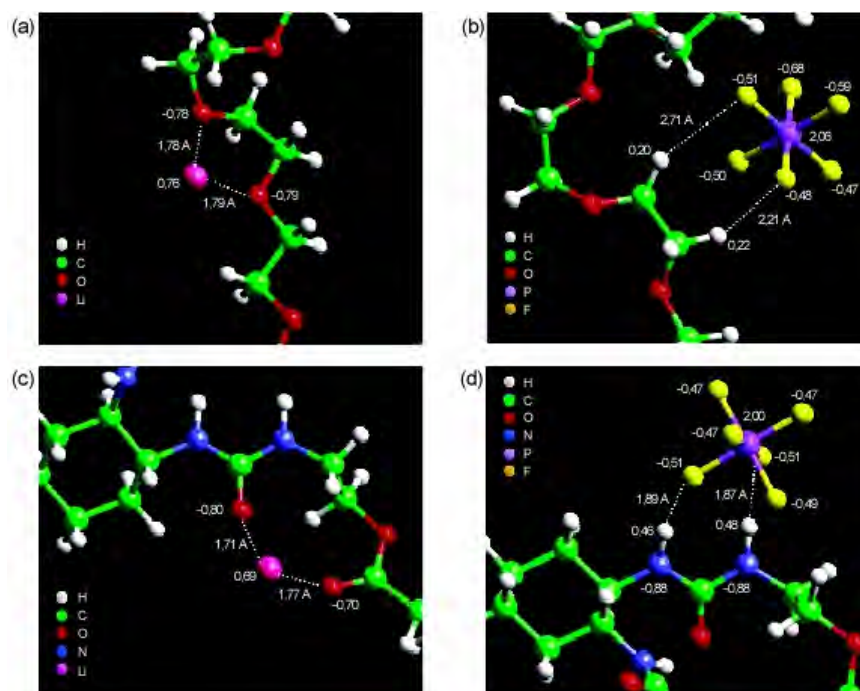


Figura 1.15 – Resultados dos cálculos de distribuição de cargas para íons (Li^+ e PF_6^-) complexados por PEO em (a) e (b) e por CBMEU em (c) e (d).⁶⁷

2.6 Formação de complexos e espécies iônicas agregadas

O termo complexo tende a ser utilizado de uma maneira mais ampla quando refere-se a eletrólitos poliméricos. Em temperaturas elevadas ou em sistemas onde a cristalização é evitada, os íons são solvatados pelos polímeros para formar uma solução homogênea polímero-sal. Entretanto com poliéters de altas massas moleculares, os sistemas cristalizam formando compostos de estequiometria bem definidas. Esses “complexos cristalinos” são geralmente caracterizados pelos seus pontos de fusão que não vão além de 100°C , as porções amorfas do material também podem formar complexos polímero-sal. O utilização do PPO como matriz desses sais evita a formação desses complexos cristalinos devido ao caráter mais amorfo do hospedeiro.

Como bem estabelecido muito sais podem se solubilizar em éteres poliméricos de altas massas moleculares formando condutores iônicos, entretanto espécies imóveis, no senso macroscópico, exercem uma influencia direta na condutividade alterando a flexibilidade local da cadeia do polímero. Várias questões sobre o tipo de espécies iônicas envolvidas no transporte de carga permanecem sem resposta.

Quando um sal é solubilizado em uma matriz polimérica, a condutividade σ aumenta como resultado do aumento do transportadores de carga, no entanto quando a concentração de sal aumenta de $[O]/[M]=100$ para $[O]/[M]=50$ os valores atingem um máximo e então diminuem. Este efeito de diminuição após o máximo é atribuído à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas reduzindo a mobilidade das mesmas. A perda acentuada da mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas para soluções mais **concentradas** de PEO e PPO ocorre próximo a $[O]/[M]=20$. A Figura I.16 mostra como a perda da mobilidade pode ocorrer a partir da formação de ligações cruzadas aniônicas no qual somente o caráter eletrostático atua. Nota-se que a interação cátion – ânion – cátion mostrado na figura não implica na formação de um trio de íons e nem parte de um agregado de íons maior. No caso em que estas interações dos íons com o polímero não forem fortes não é fácil de se entender como a micro dinâmica do sistema pode ser fortemente afetada. Por outro lado, é plausível de se imaginar que os processos das ligações cruzadas e de agregações formando complexos polímero–sal façam parte do mesmo fenômeno global de formação de complexos cristalinos. Em soluções mais concentradas de sal a formação de espécies agregadas imóveis contribui também para a queda da condutividade.

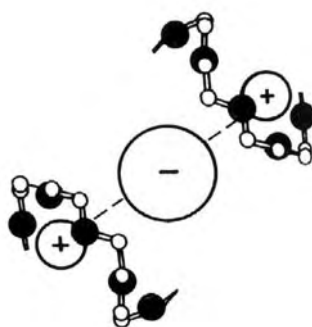


Figura I.16 – Representação esquemática das ligações cruzadas aniônicas formadas em altas concentrações de sal.

Em uma solução iônica a proximidade dos íons é um comportamento influenciado pelas vibrações térmicas que tornam randômicas a distribuição iônica a fim de minimizar o potencial de energia. O conceito de **par de íons** foi introduzido por Bjerrum em 1926. Ele propõe que, quando a

distância que separa dois íons de cargas opostas decai abaixo de um dado valor arbitrário mínimo, onde a energia de potencial eletrostático de atração é maior que a do movimento térmico, os íons podem ser considerados como espécies separadas, formando um par de íons. Essa definição de associação iônica é limitada pela diluição, quando a concentração de sal em uma solução aumenta, a distância interiônica diminui e as interações íon – íon se tornam progressivamente mais significativas. Fuoss⁶⁹ realizou uma análise mais detalhada da formação de pares de íons e mostrou que acima de uma dada concentração crítica, as interações de longo alcance e as atrações coulombianas são suficientemente alteradas permitindo distinguir entre espécies livres e íons associados. Pettit e Bruckenstein⁷⁰ mostraram que agregados de três, quatro e seis íons podem ser termicamente estáveis. Pares de íons podem ser definidos como espécies em contato ou separadas por solvente, esta última forma é verificada quando uma molécula de solvente é primeiro vizinho entre os íons substituindo o íon de carga oposta.

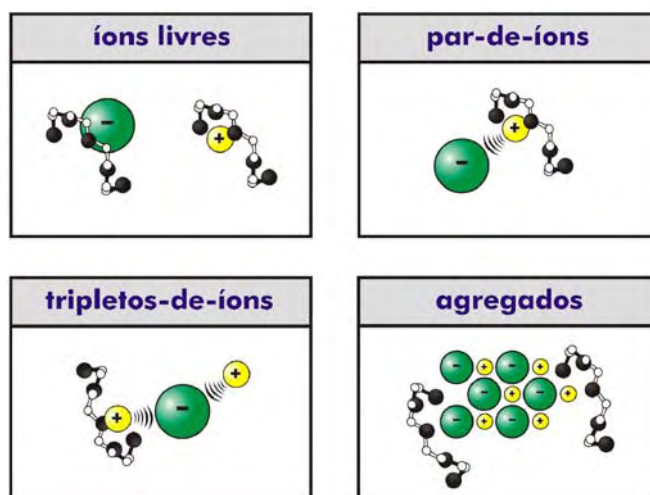


Figura I.17 – Representação de algumas espécies iônicas encontradas em eletrólitos poliméricos: íons livres, par e trios de íons e agregados.

Desta maneira os modelos de transporte iônico em eletrólitos poliméricos amorfos devem levar em conta a concentração do eletrólito. Em sistemas de concentração salina muito **baixa**, a condutividade depende exclusivamente do número de transportadores de carga, e pois as espécies envolvidas são predominantemente livres e a condutividade iônica molar é independente da concentração. Em uma situação oposta, em **concentrações elevadas**, as interações íon – íons estão presentes e o eletrólito polimérico pode ser melhor definido como um “fluido coulômbico”, análogos aos sais fundidos. Entre esses dois extremos, em concentrações de aproximadamente 1 mol/dm^3 , a agregação de íons parece provável levando à formação de pares de íons e agregados maiores que

umentam em número com a concentração de sal^{71,72}.Bhattacharja⁷³ estimou que 82% dos íons provenientes de LiCF_3SO_3 em soluções de PEO se encontram na forma de pares de íons a 165°C , MacCallum e autores⁷¹ calcularam que aproximadamente 77% do íons estão na forma de pares e 21% na forma de tripletos a temperatura ambiente para soluções PEO- LiCF_3SO_3 . A Figura I.17 mostra a representação de algumas espécies iônicas discutidas acima e encontradas nos eletrólitos poliméricos.

2.6.1 Precipitação e cristalização de sais

Teeters and Frech descrevem⁷⁵ que uma solução de NaCSN em PPO (MM=2000 e $[\text{O}]/[\text{Na}]=7$, sendo O o oxigênio do tipo éter da cadeia polimérica) se torna instável a temperaturas inferiores à 165°C devido a precipitação de NaCSN cristalino. Em um trabalho mais recente sobre soluções de tiocianato de metais alcalinos em PPO (MM=2000 g/mol e $[\text{O}]/[\text{Na}]\sim 12$), Sandahl e colaboradores verificaram o mesmo fenômeno através de medidas de espalhamento⁷⁶ de luz. Microdomínios de cristais de KCSN aparecem abaixo de 177°C e aumentam rapidamente em número e tamanho. O limite de solubilidade da temperatura é dependente da concentração do sal no sistema. J.L. Harvie e colaboradores também observaram a precipitação de sal de uma solução 0,5 M de KI em copolímeros 50/50 PEO/PPO⁷⁸. A análise de DSC da solução eletrolítica revelou um pico exotérmico em 120°C associado à precipitação de KI. Chiang e colaboradores⁷⁹ verificaram a cristalização de NaI em matrises de PPO em 195°C . Posteriormente Greenbaum e colaboradores⁸⁰ publicaram um estudo em sistemas PPO-NaI. A análise calorimétrica diferencial do sistema dopado com $[\text{O}]/[\text{Na}]=8$ mostrou uma temperatura de transição vítrea (T_g) em 6°C e um pico exotérmico em 100°C durante o resfriamento, associado à cristalização do sal. Para o mesmo tipo de estudo realizado com sal de potássio (KI) a uma razão de dopagem $[\text{O}]/[\text{K}]=8$ a precipitação ocorreu a uma temperatura mais baixa, 60°C .

Outro aspecto da solvatação do sal em matriz de PPO é revelado por estudos de DSC⁸¹. Além do fenômeno do aumento da T_g com o aumento da concentração de sal na matriz de PPO, um efeito também notado é o caráter difuso da transição vítrea. Este fenômeno foi atribuído a uma microseparação de fases no qual são formadas regiões ricas em sais e regiões livre de sais, formando microdomínios de PPO-sal. Similarmente, um estudo de espalhamento dinâmico de luz de sistemas PPO-Na⁸² demonstra a presença de dois diferentes processos de relaxação. O processo de relaxação mais lento foi atribuído a regiões ricas em sais no qual o movimento segmentado do polímero é impedido

devido à presença de ligações cruzadas intracadeias. Por outro lado, a relaxação mais rápida foi atribuída a mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas que não solvatam o sal.

2.7 Números de transferência de carga

Número de transferência de carga T_i é definido⁷⁴ em função do número de Faraday que considera a quantidade de íons i em direção ao catodo ou ânodo na passagem de 1 Faraday de carga através da cela eletroquímica. T_i e t_i (números de transferência de carga individual do íon i) são iguais apenas quando o sal eletrólito se dissocia em duas espécies iônicas. Para um sistema onde apenas as espécies M^+ , X^- , MX , M_2X^+ e MX_2^- estão presentes, o número de transferência de X , T_X , pode ser relacionado com o número de transporte individual t pela relação:

$$T_x = (t_x + 2t_{MX_2^-} - t_{M_2X^+}) \quad (6)$$

Uma equação similar pode ser escrita para o número de transferência do cátion, T_M , sendo que $T_M + T_X = 1$. Assumindo que os cátions e ânions em polímeros eletrólitos são espécies móveis que coexistem com espécies associadas móveis se torna mais apropriado calcular o número de transporte quando a análise dos dados não assume a completa dissociação do sal. Entretanto, analisando os valores de número de transferência de carga (t) praticamente iguais mostrados na Tabela I.III, para soluções de NaCSN, KCSN e LiCSN em diferentes concentrações, pode-se indicar dois pontos principais com relação ao movimento das diferentes espécies: (i) a imobilização dos cátions como resultado da solvatação pelos oxigênios do polímero ou (ii) Na^+ livres e $Na(CSN)_2^-$ tendo iguais contribuições (mais opostas) na condutividade total. Devido aos números de transferência de carga não variarem significativamente com a concentração do sal, os autores^{75,76} atribuem implausíveis os efeitos envolvendo espécies complexas de tripletos de íons.

Tabela I.III – Números de transferência de carga de Tiocianatos alcalinos em copolímeros PPO/PEO⁷⁴

Sal	Concentração (mols/l)	Valores de t ($\pm 0,05$)
LiCSN	0,36	0,98
NaCSN	0,06	1,00
NaCSN	0,47	0,95
NaCSN	1,17	0,98
KCSN	0,42	0,91

3. Justificativa e motivação e objetivo do trabalho

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo de híbridos siloxano-polipropilenóxido preparados pelo processo sol-gel e dopados com sais de sódio e de potássio. O estudo de híbridos condutores iônicos se insere no campo de eletrólitos sólidos poliméricos com algumas vantagens já mencionadas na introdução. Híbridos condutores iônicos são mais estáveis quimicamente e possuem alta transparência no visível quando comparados com eletrólitos poliméricos convencionais, fatores limitantes para diversas aplicações em dispositivos eletroquímicos ou fotoquímicos.

Por outro lado, ao que diz respeito às espécies condutoras existem questões ainda não estabelecidas, como o papel do cátion no transporte iônico. Há controvérsias se o ânion também exerce uma contribuição no transporte iônico, ou se até mesmo em certos casos o ânion se torna a espécie mais condutora. A fim de levantar esse questionamento, clássico no campo de eletrólitos poliméricos, e na tentativa de elucidar o papel das espécies iônicas no transporte iônico, utilizou-se neste trabalho, diferentes sais dopantes contendo um mesmo cátion (sódio ou potássio). Outro objetivo específico para este trabalho é o esclarecimento do papel das extremidades silicosas das cadeias dos materiais híbridos. Sabe-se que as extremidades são fundamentais para o aumento do módulo de rigidez nos materiais finais, entretanto, a influência que estas extremidades exercem sobre a condutividade iônica ainda é desconhecida. Por fim, este trabalho visa estabelecer uma correlação entre as características estruturais e as propriedades de condução iônica, deste modo, os ajustes das condições de síntese nos permitiram otimizar as características dos condutores iônicos finais.

Neste trabalho de tese optou-se pelo uso do PPO no processamento dos eletrólitos polímeros que, ao invés do PEO, não encontra-se extensivamente descrito na literatura.

4. Considerações finais do capítulo

Os conceitos apresentados neste capítulo inicial são muito úteis no entendimento e interpretação dos resultados apresentados nesta tese. Veremos que os resultados de condutividade para diferentes cátions (sódio e potássio) estão diretamente ligados ao parâmetro de maciez para os diferentes cátions. Por outro lado, os aspectos que envolvem a solvatação de diferentes sais devem ser considerados no entendimento dos fenômenos envolvidos, uma vez que foram estudados eletrólitos híbridos contendo diferentes sais dopantes. Adicionalmente, foi mostrado que a utilização do PPO como hospedeiro para sais metálicos evita a formação de espécies associadas, como veremos adiante, neste trabalho foram preparados eletrólitos contendo diferentes concentrações de sais, englobando

desde concentrações extremas à sistemas bem diluídos e pode-se confirmar que com a utilização do PPO como matriz, a tendência de formação de espécies acopladas é insignificante em razões de dopagem $[O]/[M] \geq 30$. Além disso a revisão da literatura deixa claro que a maioria dos trabalhos relacionados à eletrolitos poliméricos analisa as propriedades de condução iônica de polímeros dopados com sais de lítio. Neste estudo optou-se pelo estudo de amostras dopadas com sais de potássio e de sódio devido as propriedades espectroscópicas desses cátions que permitem a análise da estrutura local ou do ambiente químico a partir de medidas de RMN do ^{23}Na e de espectroscopia de absorção de raio X (XANES e EXAFS) na borda K do sódio e do potássio.

Referências do capítulo

1 WHAT ARE POLYMER ELECTROLYTES?

2 WHAT ARE POLYMER ELECTROLYTES?

- 3 FENTOFN, D.E., PARKER, J.M., WRIGHT, P.V., **Polymer**, n. 14, p. 589 1973.
- 4 ARMAND M., **Solid State Ionics**, n. 69, p. 309, 1994
- 5 BERTHIER, C. et al., **Solid State Ionics**, n. 11, p. 91 1983.
- 6 VOGTLE, F., WEBER, E., In: **Crown Ethers and Analogs** (Ed.). PATAI, S., RAPPOPORT, Z., New York: Wiley, 1989, cap. 4.
- 7 TAKEOKA, S., OHNO, H., TSUCHIDA, E., **Poly. Advan. Technol.**, n. 4, p. 53, 1993.
- 8 PAPKE, B.L., RATNER, M.A., RATNER, D.F., SHRIVER, D.F., **J. Electrochem. Soc.**, n. 129, p.1694, 1982
- 9 MULLER-PLATHE, F., VAN GUNSTEREN, W.F., **J. Chem. Phys.**, n.103, p. 4745, 1995
- 10 RATNER, M.A., In **Polymer Electrolyte Reviews-1**, (Ed.). MACCALLUM, J.R., VINCENT, C.A., New York: Elsevier Applied Science, 1987, cap. 7.
- 11 CAMERON, G.G., INGRAM, M.D., SORRIE, G.A., **J. Electroanal. Chem.**, n. 198, p. 205, 1986.
- 12 NAGAOKA, K., NARUSE, H., SHINOHARA, I., WATANABE, M., **J. Polym. Sci., Poly. Lett.**, n. 22, p. 659 1984.
- 13 HALL, P.G., et al., **Polym. Commun.**, n. 27, p. 98 ,1986.
- 14 FISH, D., KHAN, I.M., SMID, J., **Macromol. Chem. Rapid. Commun.**, n. 7, p. 115, 1986.
- 15 SPINDLER, R., SHRIVER, D.F., **J. Am. Soc.**, n. 10, p. 3036 1988.
- 16 FISH, D., KHAN, I. M., SMID, J., **Br. Polym. J.**, n. 20, p. 281, 1988.
- 17 BLONSKY, P.M., SHRIVER, D.F., AUSTIN, P., ALLCOCK, H.R., **J. Am. Chem. Soc.**, n.106, p. 6854, 1984.
- 18 INOUE, K., NISHIKAWA, Y., TANIGAKI, T., **Macromolecules**, n. 24, p. 3464, 1991.
- 19 NICHOLAS, C.V., WILSON, D.J., BOOTH, C., GILES, J.R.M., **Br. Polym. J.**, n. 20, p. 289, 1988.
- 20 ARMAND, M.B., **Solid State Ionics**, n. 69, p. 309, 1994.
- 21 ARMAND, M.B., et al., In: **Electrochemistry of Novel Materials** (Ed.). LIPKOWSKI, J., ROSS, P.N., Weinhein: VCH, 1994, cap. 2.6.
- 22 LeNEST, J.F, GANDINI, A., CHERADAME, H., **Br. Polym. J.**, n. 20, p. 253, 1988.
- 23 LESTEL, L., BOILEAU, S., CHERADAME, H., In : **Proc. 2nd Int. Symp. On Polymer Eletrolytes** (Ed.). SCROSATI, B., New York: Elsevier Applied Science, 1990, p.143.
- 24 KONO, M., FURUTA, K., MORI, S., WATANABE, M., OGATA, N., **Polym. Adv. Technol.**, n. 4, p. 85, 1993.
- 25 LAUTER, U., MEYER, W.H., WEGNER, G., **Macromolecules**, n. 30, p. 2092, 1997.
- 26 LAUTER, U, **Ph.D. Thesis**, University of Mainz, 1997.

- 27 ANGELL, C.N, LIU, C., SANCHEZ, E., **Nature**, n. 362, p. 137, 1993.
- 28 JUDEINSTEIN, P., TIMAN, J., STAMM, M., SCHMIDT, H., **Chem. Mater.**, n. 6, p.127, 1994.
- 29 SANCHEZ, C., RIBOT, F., **New. J. Chem**, n. 18, p. 1007, 1994.
- 30 DAHMOUCHE, K., et al., **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, n. 8, p. 711-715, 1997.
- 31 DAHMOUCHE, K., et al., **J. Non.-Cryst. Solids**, n. 247 p.108-113, 1999.
- 32 DAHMOUCHE, K., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H. , **J. Phys. Chem. B**, n. 103, p. 4937-4942, 1999.
- 33 Dahmouche, K., et al., **Solar Energy Materials and Solar Cells**, n. 54, p.1-8, 1998.
- 34 RODRIGUES, D.E., et al., **Chem. Mater.**, n. 4, p. 1437-1446, 1992.
- 35 TADOKORO, H., CHATANI, Y., YOSHIHARA, T., Tahara, S., MURAHASHI, S., **Makromol. Chem.**, n. 73, p. 109, 1964.
- 36 TAKAHASHI, T., TADOKORO, H., **Makromol. Chem.**, n. 6, p. 672, 1973.
- 37 BAILEY, F.E., KOLESKE, J.V., In: **Poly(ethylene oxide)**, New York: Academic Press, 1973.
- 38 MAXFIELD, J., SHEPHERD, I.W., **Polymer**, n. 16, p. 505, 1975.
- 39 KOENIG, J.L., ANGOOD, A.C., **J.Polym. Sci. A2**, n. 8, p.1787, 1970.
- 40 LIU, K.J., PARSONS, J.L., **Macromolecules**, n. 2, p. 529, 1969.
- 41 TAKAHASHI, Y., TADOKORO, H., **Macromolecules**, n. 6, p. 672, 1973.
- 42 TADOKORO, H., **J. Polym. Science**, n. 15, p. 1, 1966
- 43 GRAY, F.M., In: **Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and technological applications I**. New York: VCH Publishers, Inc., 1991
- 44 ANDREEV, Y.G., BRUCE, P.G., **Electrochimica Acta**, n. 45, p. 1417-1423, 2000.
- 45 GADJOUROVA, Z., ANDREEV, Y. G., BRUCE, P.G., **Chem. Mater.**, n.13, p. 1282, 2001.
- 46 GOLODNITSKY, D., PELED, E., **Electrochim. Acta.**, in press.
- 47 NATTA, G., **Angew Chem.**, n. 68, p. 393, 1956.
- 48 STANLEY, E., LITT, M., **J. Poly. Sci.** n. 43, p. 453, 1956.
- 49 VACHON, C., VASCO, M., PERRIER, M., PRUD'HOMME, J., **Macromolecules**, n. 26, p. 4023, 1993.
- 50 VINCENT, C.A., **Prog. Solid State Chem.**, n. 17, p. 145, 1987.
- 51 PEARSON, R.G., **J. Am. Chem. Soc.**, n. 85, p. 3533, 1963.
- 52 PEARSON, R.G., **J. Chem. Ed.**, n. 45, p. 643, 1968.
- 53 YANG, L.L., MCGHIE, A.R., FARRINGTON, G., **J. Electrochem. Soc.** , n. 133, p. 1380, 1986.
- 54 BRUCE, P.G., KROK, F., VINCENT, C.A., **Solid State Ionics**, n. 89, p. 3187, 1993.
- 55 FRENSDOFF, H.K., **J. Am. Chem. Soc.** n. 93, p. 600, 1971.
- 56 LOTZ, J.R., BLOCK, P.B., FERMELIUS, W.C., **J. Phys. Chem.**, n. 63, p. 541, 1959.
- 57 MARCUS, Y., In: **Ion Solvation**, Chichester: Wiley, 1985.
- 58 CHATANI, Y., OKAMURA, S., **Polymer**, n. 28, p. 1815, 1987.
- 59 SCHANTZ, S., TORELL, L.M., STEVENS, J.R., **J. Chem. Phys.**, n. 94, p. 6862, 1991.
- 60 PETERSON, G., et al., **Solid State Ionics**, n. 60, p. 55, 1993.
- 61 FRECH, R., MANNING, J., BLACK, B., **Polymer**, n. 60, p. 1785, 1989.
- 62 BRODIN, A., MATTSSON, B., NILSSON, K., TORELL, L.M. , HAMARA, J., **Solid State Ionics**, n. 85, p. 111, 1996.
- 63 BERSON, A., LINDGREN, J., **Polymer**, n. 35, p. 4842, 1994.
- 64 BERSON, A., LINDGREN, J., **Polymer**, n. 35, p. 4848, 1994.
- 65 FERRY, A., **J. Phys. Chem. B**, n. 101, p. 150, 1997.
- 66 ERICSON, H., et al., **Electrochimica Acta**, n. 43, v. 10-11, p. 1401, 1998.
- 67 SAITO, Y., et al., **J. Phys. Chem. B**, n. 107, p. 8805, 2003.
- 68 LIANG, H., LI, H., WANG, Z., WU, F., CHEN, L., HUANG, X., **J. Phys. Chem. B**, n. 105, p. 9966, 2001.

- 69 FUOSS, R.M., **J. Am. Chem. Soc.**, n. 57, p. 2604, 1988.
- 70 PETTIT, L.D., BRUCKENSTEIN, S., **J. Am. Chem. Soc.**, n. 88, p. 4783, 1966.
- 71 MACCALLUM, J.R., TOMLIM, A.S., VINCENT, C.A., **Eur. Polym. J.**, n. 22, p. 787, 1986.
- 72 TORRELL, L.M., SCHANTZ, S., In: **Polymer Electrolyte Reviews-2**, (Ed.). MACCALLUM, J.R., VINCENT, C.A., London: Elsevier Applied Science, 1989, cap. 1.
- 73 BHATTACHARJA, S., **Diss Abst. Int B.**, n. 48, p. 3076, 1988.
- 74 SPIRO, M., In: **Techniques of Chemistry**, (Ed.). WEISSBERGER, A., ROSSITER, B.W., New York: Wiley, 1970, v.1.
- 75 ANGELL, C.A., **Solid State Ionics**, n. 9-10, p. 3, 1983.
- 76 ANGELL, C.A., **Solid State Ionics**, n. 18-9, p. 72, 1986.
- 74 CAMERON, G.G., HARVIE, L.J., INGRAM, M.D., SORRIE, G.A. , **Brit. Polym J.**, n. 20, p. 199, 1988.
- 75 TEETERS, D., FRECH, R., **Solid State Ionics**, n. 18-19, p. 271, 1986.
- 76 SANDAHL, J., SCHANTZ, S., TORELL, L.M., FRENCH, R., **Solid State Ionics**, n. 28-30, p. 458, 1998.
- 78 CAMERON, G.G., HARVIE, L.J., INGRAM, M.D., unpublished work
- 79 G.K. Chiang, G.T. Davis, C.A. Harding and J. Aarons, *Solid State Ionics*, 9/10, 1121 (1983).
- 80 WINTERGILL, M.G., FONTANELLA, J.J., GREENBAUM, S.G., ADAMIC, K.J., **Brit. Polym. J.**, n. 20, p. 195, 1988.
- 81 VACHON, C., et al., **Macromolecules**, n. 28, p. 5585, 1995.
- 82 BERGMAN, R., BORJESSON, L., FYTAS, G., TORELL, L.M., **J. Non-Cryst. Sol.**, n. 172, p. 830, 1995.

CAPÍTULO II

Procedimiento experimental

1. Materiais e métodos

A seguir é apresentado o procedimento experimental detalhado da preparação híbridos de classe II dopados com diferentes quantidades de sódio e potássio adicionados a partir de diversos sais metálicos aos precursores híbridos constituídos por PPO com os seguintes valores de massa molecular do polímero: 300, 2000 e 4000 g/mol. É apresentado também as descrições das condições usadas na caracterização das amostras e dos modelos empregados nos tratamentos dos dados. Os fundamentos das técnicas de caracterização são apresentados no Anexo I.

1.1 Síntese dos híbridos

Foram preparadas e caracterizadas amostras híbridas siloxano-poli(propileno óxido) dopadas com sais de sódio (NaCF₃SO₃, NaBF₄, NaI, NaClO₄) e potássio (KCF₃SO₃, KCSN, KI) preparadas a partir de precursores híbridos de massa molecular 300, 2000 e 4000 g/mol. Foram utilizadas dois procedimentos distintos na preparação das amostras. Inicialmente empregou-se uma solução alcoólica de HCl como catalisador hidrolítico (denominado rota 1) o que levava a formação de precipitados de NaCl e KCl nos produtos finais. Para evitar esse problema as condições de síntese foram modificadas (denominado rota 2) de modo a eliminar a formação dos precipitados nas amostras finais.

As amostras híbridas siloxano-poli(propileno óxido) foram preparadas a partir da hidrólise e condensação de precursores híbridos formados por um alcoóxido de silício modificado (3-isocianatopropiltrióxido de silício (IsoTrEOS)) e um poli(propileno óxido) (PPO) contendo nas extremidades da cadeia agrupamentos amino (NH₂-PPO-NH₂). A Figura II.1 ilustra o esquema da reação de formação do precursor híbrido. Os precursores, preparados com diferentes massas moleculares (MM= 300, 2000 e 4000 g/mol e sendo n o número de monômeros por molécula de precursor, temos $n= 5, 34$ e 69 respectivamente), foram obtidos sob refluxo à 80°C em tetrahidrofurano (THF) por aproximadamente 20 horas. Após a eliminação do THF sob aquecimento e pressão reduzida (rota vapor), cada precursor foi submetido a reações de hidrólise e condensação, resultando na formação do sol.

Foram preparadas amostras contendo diferentes quantidades de sais nas razões [O]/[X] = 1,3; 4; 8; 15; 20; 30; 50 e 80 (sendo O oxigênio do tipo éter da cadeia polimérica e X= Na ou K). A fim de melhorar a homogeneidade dos géis, os sais de sódio (NaCF₃SO₃, NaBF₄, NaI, NaClO₄) e os de

potássio (KClO_4 , KI , KCF_3SO_3 e KNO_2) foram solubilizados na água de hidrólise que em seguida foi misturada a solução etanólica contendo o precursor híbrido. A quantidade de líquidos voláteis (água e álcool) foi mantida constante em 60% da massa total. Esse procedimento foi adotado para PPO de massa molecular 300, 2000 e 4000 g/mol. As quantidades de precursor, solução aquosa e catalizador adicionados foram 1,0g, 0,3ml e 1,2ml respectivamente, esses foram misturados à temperatura ambiente e submetido a agitação mecânica. Dependendo da amostra preparada o tempo de gel varia de alguns minutos a várias semanas. A Tabela II.I mostra as razões $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$, $[\text{HCl}]/[\text{Si}]$ (rota 1) e $[\text{HCl}]/[\text{Si}]$ (rota 2) para os diferentes precursores utilizados. A Figura II.2 ilustra o aspecto físico das amostras, evidenciando a boa transparência e flexibilidade dos materiais obtidos.

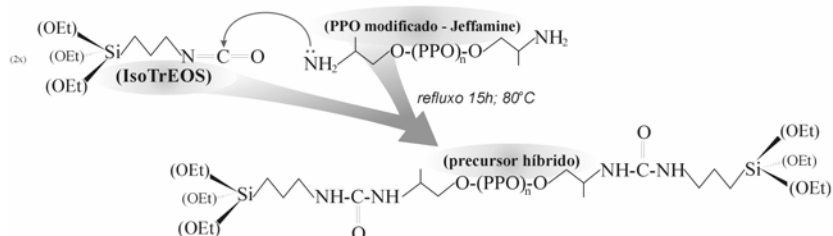


Figura II.1 – Esquema de formação do precursor híbrido.

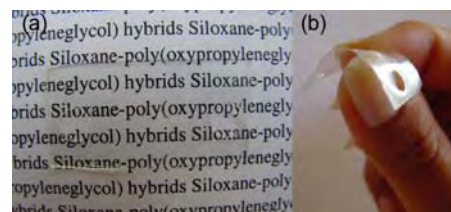


Figura II.2 – Fotografia das amostras preparadas, evidenciando a boa transparência e flexibilidade.

A adição de sais metálicos em um sistema complexo deste tipo leva à formação de diferentes espécies químicas dependendo do sal utilizado e da massa molecular do polímero utilizado na preparação do precursor. Isso se deve aos possíveis sítios de coordenação dos sais alcalinos e suas respectivas afinidades com esses diferentes sítios. Como representado na Figura II.3 os possíveis sítios de coordenação no sistema híbrido são: (I) oxigênios da carbonila da extremidade da cadeia polimérica, (II) oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica e (III) agrupamentos hidroxila remanescentes da hidrólise. É válido ressaltar que para uma mesma massa de amostra, dependendo do valor de n , as proporções entre os possíveis sítios de coordenação variam. O número de oxigênios tipo éter e carbonílicos contidos em 1g dos diferentes precursores é mostrado na Tabela II.II.

Tabela II.I - Razões $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$, $[\text{HCl}]/[\text{Si}]$ (rota 1) e $[\text{HCl}]/[\text{Si}]$ (rota 2) para os diferentes precursores utilizados

	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]$	$[\text{HCl}]/[\text{Si}]$ (rota 1)	$[\text{HCl}]/[\text{Si}]$ (rota 2)
PPO4000	33	0,34	0,0027
PPO2000	21	0,19	0,0015
PPO300	7,2	0,06	0,00054

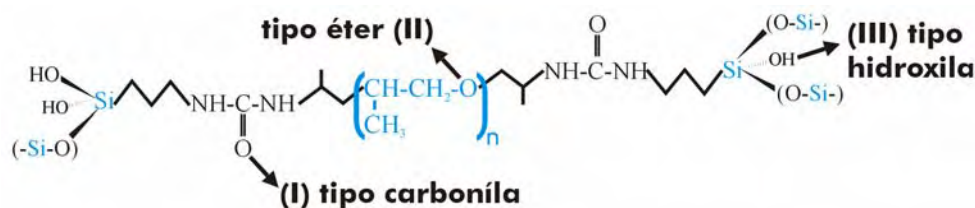


Figura II.3 – Representação dos possíveis sítios de coordenação para sais alcalinos. Nota-se que dependendo do valor de n (numero de monômeros do polímero utilizado na preparação), a proporção relativa para os diferentes sítios variam.

Tabela II.II: Número de mols de oxigênio tipo éter e de oxigênio carbonílicos para 1g dos diferentes precursores preparados com PPO300, 2000 e 4000.

n° de mols ($\times 10^4$) p/ 1g	PPO300	PPO2000	PPO4000
OXIGÊNIO tipo éter	56,7	148,1	159,4
OXIGÊNIO carbonílico	33,4	9,26	4,76

1.2 Compostos Referência

A fim de simular os diferentes ambientes químicos encontrados nos híbridos foram preparados alguns compostos de referência. Como visto na seção anterior, os principais sítios de coordenação para o cátion encontrado nos híbridos estudados são: oxigênio tipo éter, oxigênio tipo carbonílico (uréia). Para o primeiro caso empregou-se o PEO (MM= 20.000 g/mol) e um éter coroa-6 (Figura II.4) como compostos de referências para o tratamento dos resultados experimentais de EXAFS.

Os sais alcalinos de sódio e de potássio foram dissolvidos a quente em PEO (~200°C) de massa molecular 20.000g/mol, e o resfriamento a temperatura ambiente levou à formação de uma solução sólida PEO/sal. Por outro lado, o éter coroa-6 foi solubilizado em álcool juntamente com o sal alcalino desejado em proporção estequiométrica. Em seguida, com o auxílio de um evaporado rotatório sob vácuo, realizou-se a extração do solvente. O material final obtido foi um pó branco depositado na parede do balão de extração. Como os dados cristalográficos para compostos do tipo éter coroa – 6 complexados com sais metálicos encontram-se descritos^{1,2}, utilizou-se estes dados como base da extração das fases e amplitudes experimentais

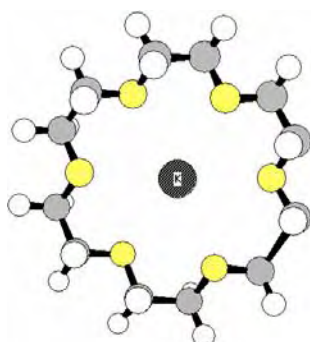


Figura II.4 – Arranjo estrutural formado entre o éter coroa – 6 e o K⁺. Sendo o oxigênio representado por esferas amarelas, carbono pelas cinzas, hidrogênio pelas brancas e ao centro o átomo de potássio.

nas simulações de EXAFS. O arranjo da estrutural formado entre o éter coroa – 6 com o potássio é mostrado na Figura II.4.

2. Métodos experimentais

A Tabela II.III abaixo sumariza as diferentes análises que foram efetuadas nas diferentes séries de amostras dopadas com os sais de sódio e de potássio e preparadas com os híbridos de massa molecular MM= 300, 2000 e 4000 g/mol. Cada série de amostra marcada com X representa amostras preparadas em pelo menos 3 das razões de [O]/[X] diferentes. O significado de cada sigla utilizadas na tabela é definido a seguir.

Tabela II.III – Resumo das principais análises que foram realizadas na caracterização das amostras.

	MM	Condutividade	DSC	SAXS	DRX	Raman	RMN Na ²³	RMN F ¹⁹	EXAFS	XANES
NaCF ₃ SO ₃	300	x	x	x		x	x	x		
	2000	x	x	x		x	x	x	x	x
	4000	x		x			x	x	x	x
NaClO ₄	300	x	x	x		x				
	2000	x	x	x		x			x	x
	4000	x		x			x		x	x
NaBF ₄	300	x	x	x		x	x	x		
	2000	x	x	x		x	x	x	x	x
	4000	x		x			x	x	x	x
NaI	300	x	x	x	x	x	x			
	2000	x	x	x	x	x	x		x	x
	4000	x			x		x		x	x
KCF ₃ SO ₃	300	x	x	x	x	x		x	x	x
	2000	x	x	x	x	x		x	x	x
	4000	x		x	x			x	x	x
KCSN	300	x	x	x	x	x			x	x
	2000	x	x	x	x	x			x	x
	4000	x		x	x				x	x
KI	300	x	x	x	x	x			x	x
	2000	x	x	x	x	x			x	x
	4000	x		x	x				x	x

2.1 Espectroscopia de Impedância (condutividade)

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com auxílio de um equipamento Solartron modelo 1260, que permite realizar medidas de impedância complexa em um intervalo de frequência entre 1Hz e 32MHz. Para realização das análises as amostras foram secas a 70°C sob vácuo por 24 horas. Os valores de condutividade obtidos foram normalizados em função da espessura da amostra e pela área do eletrodo que permaneceu a mesma para todas as medidas (0,19 cm²). Os espectros de impedância das amostras preparadas com diferentes razões de sódio e potássio e com híbridos de diferentes massas moleculares foram medidos em temperatura ambiente (25°C). A diferença de potencial aplicado para a realização dessas medidas foi de 1,0 V.

2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras monolíticas foram obtidos a temperatura ambiente com um equipamento SIEMENS D5000 usando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) monocromatizada por um cristal curvo de grafite.

2.3 Análise térmica (DSC)

Para as amostras híbridas preparadas com PPO300 e 2000 g/mol, foram realizadas análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) entre -80°C a 350°C usando um equipamento TA (DSC) modelo Q100. A velocidade do aquecimento utilizado foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio. Para algumas amostras foram realizados ciclos de aquecimento-resfriamento para verificar o caráter termo-reversíveis dos processos. As temperaturas de transições vítreas foram obtidas a partir do ponto de inflexão dos termogramas.

2.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Nas amostras dopadas com sais de sódio foram realizadas medidas de ressonância magnética nuclear de sólidos do ^{23}Na efetuadas à temperatura ambiente no sentido de estabelecer uma correlação entre as condições de preparação dos compósitos e o ambiente químico do dopante e as propriedades de condução iônica. Os espectros RMN-MAS (rotação em torno do ângulo mágico) em estado sólido foram registrados em um equipamento Varian operando em 300 MHz e 7,05T. A frequência de Larmor para o ^{23}Na é 79,34MHz em 7,05T. O espectro de ressonância foi obtido através da transformada de Fourier após 2s do decaimento da excitação simples de $\pi/2$. O desacoplamento protônico foi utilizado durante toda a aquisição para todas as amostras. Os valores de deslocamento químicos são relativos ao $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ 1M usado como referência. Para amostras dopadas com NaCF_3SO_3 e NaBF_4 foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear na frequência de Larmor do ^{19}F a fim de avaliar o ambiente químico relacionado ao ânion. Os valores de deslocamento químicos são relativos ao $\text{NaF}/\text{H}_2\text{O}$ 1M. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente.

2.5 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram realizadas na linha de SAXS do LNLS em Campinas. A linha de SAXS é equipada com um conjunto de fendas assimétricas e um

monocromador de silício (111), permitindo a obtenção de um feixe monocromático de $\lambda = 1,608\text{\AA}$ e seção transversal de aproximadamente $1,6\text{mm}^2$. Um detector de raios X sensível à posição e um analisador multicanal foram usados para monitorar a intensidade do feixe espalhado, $I(q)$, em função do módulo do vetor de espalhamento. A distância amostra-detector utilizada foi de 674.2 mm e a intensidade espalhada foi normalizada pela espessura e pela atenuação da amostra. As medidas foram realizadas sob temperatura e pressão ambiente.

2.6 Absorção de raios X (XANES e EXAFS)

Todos os espectros de absorção de raios X apresentados neste trabalho foram coletados nos anéis de armazenamento DCI (1,85 GeV e 300 mA) e Super-ACO (800 MeV e 350 mA) do LURE em Orsay, França, usando o modo de transmissão para a borda K dos átomos de potássio (3607 eV) e de detecção de elétrons para a borda K dos átomos de sódio (1070.8 eV). A estação experimental D44 no anel de armazenamento do DCI, onde parte dos experimentos foi realizada, é equipada com um monocromador com dois cristais de Si (111) (XANES) e Ge (111) (EXAFS). A intensidade do feixe antes e após atravessar a amostra foi medida com uma câmara de ionização preenchida com uma mistura de gases hélio. Os espectros de absorção foram coletados em um intervalo de energia de 500eV com passo de 2eV (0,15 eV, no caso de XANES)/ 2s por passo. Devido a uma baixa homogeneidade das amostras a medição da borda K do potássio, revelou uma forte contribuição de harmônicos no espectro de absorção. Para minimizar essas contribuições foram utilizados como monocromador cristais de germânio (111) e espelhos focalizadores. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente sob vácuo primário.

As análises na borda K do sódio foram realizadas na linha de luz SA32 do anel do Super-Aco usando como monocromador dois cristais de berílio (10 $\bar{1}$ 0). Os espectros de EXAFS (XANES) foram registrados com um passo em energia de 1eV (0,15eV) e um tempo de contagem de 2s. As amostras foram medidas a temperatura ambiente sob alto vácuo, usando um detector de perda total de elétrons (TEY).

Para o tratamento dos dados foi usado um conjunto de programas "EXAFS pour le Mac" desenvolvido por Michalowicz³. Os principais passos desse procedimento encontram-se esquematizados na Figura II.5.

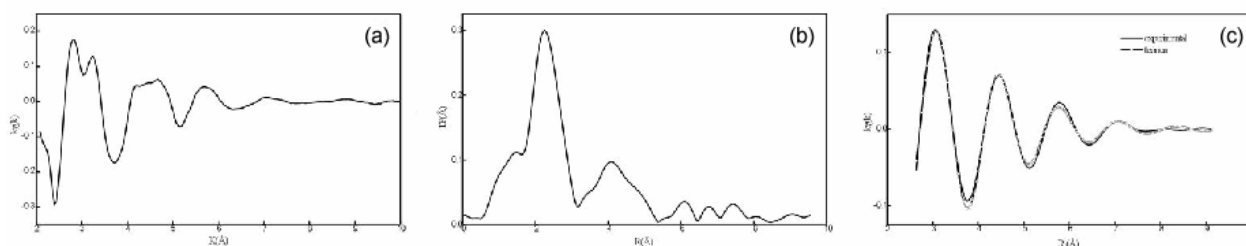


Figura II.5 - Ilustração do procedimento típico para o tratamento de dados de EXAFS: (a) sinal de EXAFS normalizado, $k^3\chi(k)$ em função de k para híbrido dopado com sal de potássio; (b) transformada de Fourier do sinal $k\chi(k)$; (c) comparação das funções de ajuste com os dados experimentais para o primeiro pico no espaço R .

Após sua obtenção, o sinal de EXAFS (Figura II.5 (a)) é ponderado em $k^3\chi(k)$. Efetua-se então o cálculo da função de distribuição pseudo-radial (PFDR) dos átomos que compõem as diferentes esferas de coordenação no espaço R de distância, por meio de uma transformada de Fourier. A janela de apodisação utilizada foi do tipo Kaiser ($\tau=4$) para todas as amostras estudadas num intervalo de $k=6,68 \text{ \AA}^{-1}$ (entre $2,60$ a $9,28\text{\AA}^{-1}$). As contribuições das várias esferas de coordenação foram extraídas por meio de uma transformada de Fourier inversa efetuada sobre a PFDR (Figura II.5 (c)). O primeiro pico foi filtrado entre $1,60$ e $3,14\text{\AA}$ para isolar a contribuição dos átomos de oxigênio que compõem a primeira esfera de coordenação do dopante.

Os parâmetros estruturais N_i , R_i e o fator de Debye-Waller (σ_i) para as amostras, foram determinados a partir do ajuste da curva experimental, pelo método dos mínimos quadrados. Utilizou-se como referência padrão para primeira esfera de coordenação (K-O), o composto cristalino tipo éter coroa, contendo 6 átomos de oxigênio, dopado com o sal metálico de KI.

2.7 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro de rede holográfica equipado de um laser de estado sólido (785 nm), de um detector CCD e de uma sonda de fibra ótica utilizada tanto para o envio da radiação do laser e para coleta do sinal Raman.

3.Referências do capítulo

- 1 TOSSELL, J.A., *J. Phys. Chem. B.*, n. 105, p. 11060, 2001.
- 2 WONG, A., WU, G., *J. Phys. Chem. A*, n. 104, p. 11844, 2000.
- 3 MICHALOWICS, A., In: *Logiciels pour la chimie*. Paris: Societé Française de Chimie, 1991. p.102-110.

CAPÍTULO III

resultados e discussão

sais precipitados nos híbridos

Neste capítulo serão apresentados resultados relativos aos de híbridos dopados com sais potássio e de sódio preparados em condições de catálise ácida em larga quantidade ($[HCl]/[Si]>0,06$) usando HCl (rota 1). A preparação de eletrólitos híbridos com este teor de HCl induz a precipitação de fases cristalinas secundárias de baixa entalpia de formação, reduzindo o número de espécies transportadoras de carga nos produtos finais. Deste modo ao final do capítulo são apresentados espectros RMN ^{23}Na mostrando a supressão dessas fases deletérias e a otimização das condições de preparação dos eletrólitos sólidos.

1. Híbridos dopados com sais de potássio

A estrutura e as propriedades de condução iônica de híbridos siloxano-PPO dopados com diferentes sais de potássio KX (X = CF_3SO_3 , I, ClO_4 e NO_2) foi analisada para amostras preparadas com PPO de massas moleculares 300 e 4000 g/mol (que serão denominados PPO300 e PPO4000). O teor de dopagem utilizado em todas as amostras, relativo ao oxigênio tipo éter da matriz polimérica, foi mantido constante e igual a $[O]/[K] = 20$.

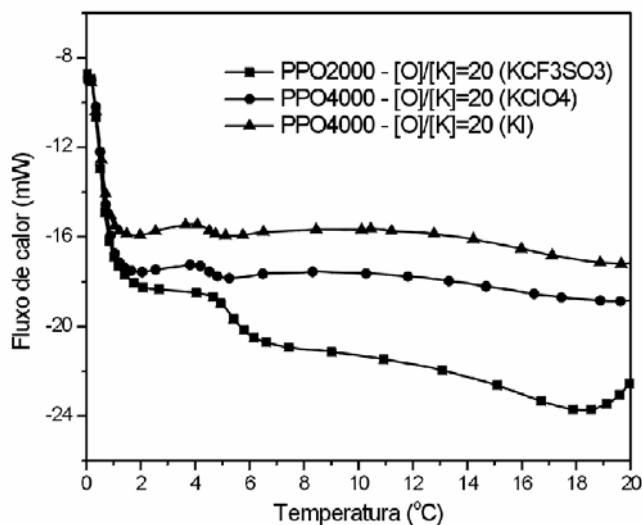


Figura III.1 – Análises térmicas diferenciais (DSC) de híbridos preparados com PPO2000 e 4000 g/mol e dopados com sais de potássio.

A Tabela III.I mostra as temperaturas de transição vítrea e os respectivos valores de condutividade para amostras híbridas preparadas com PPO300 e PPO4000 dopadas com diferentes sais de potássio. A Figura III.1 mostra o aspecto das curvas DSC para amostras híbridas preparadas com PPO2000 e 4000 g/mol e dopadas com diferentes sais de potássio. Para uma dada massa molecular a temperatura de transição vítrea é independente do sal dopante, indicando que a mobilidade das cadeias poliméricas não é afetada pela natureza do dopante. Conseqüentemente as variações na condutividade

iônica, encontrada nas amostras, deve ser atribuída a quantidade de cátions potássio moveis na matriz polimérica.

Tabela III.I - Condutividade iônica, temperatura de transição vítrea e parâmetros estruturais EXAFS obtidos para diferentes amostras híbridas siloxano-PPO dopadas com potássio na razão [O]/[K]=20. Os parâmetros estruturais para sais cristalinos também são reportados.

<i>Dopagem /Referências</i>	<i>PPO MM (g/mol)</i>	<i>Tg (K)</i>	$\sigma (10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	<i>N</i>	<i>R(Å)</i>
<i>KClO₄</i>	300	260	0.7	-----	-----
	4000	209	0.2	-----	-----
<i>KNO₂</i>	300	267	0.4	-----	-----
	4000	205	0.7	-----	-----
<i>KI</i>	300	264	40	5.2 O 3.6 Cl	2.79 3.16
	4000	209	45	5.0 O 3.3 I	2.82 3.41
<i>KCF₃SO₃</i>	300	254	0.3	3.4 O 5.1 Cl	2.76 3.14
	4000	211	400	8.0 O 2.6 S	2.79 3.36
<i>KI ref.</i>	-----	-----	-----	6.0 I	3.45
<i>KCl ref.</i>	-----	-----	-----	6.0 Cl	3.15
<i>KClO₄ ref.</i>	-----	-----	-----	6.0 O	2.84

As amostras dopadas com KNO₂ e KClO₄, independente da massa molecular do polímero, apresentaram um baixo valor de condutividade e verifica-se um aumento de um fator 100 para amostras dopadas com iodeto de potássio. Nota-se que a amostra preparada com PPO 4000 dopada com KCF₃SO₃ (triflato de potássio) é a mais condutora ($4 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Os difratogramas de raios X para os híbridos PPO300 e PPO4000 dopados com KX (X= CF₃SO₃, ClO₄, I e NO₂) são mostrados na Figura III.2 Para todas as amostras um pico difuso centrado em aproximadamente 20° característico de domínios siloxano amorfo é observado. Além disso, nas amostras PPO300 observa-se os picos de difração dos planos mais compactos (020) e (220) do KCl. Picos de difração característicos dos sais precursores são verificados nas amostras PPO4000 dopadas com KI ((200) e (022)) e de PPO300 dopadas com KNO₂ ((012)), evidenciando a re-precipitação ou a solubilização parcial destes sais. Adicionalmente, as amostras dopadas com KClO₄ apresentam vários picos de difração relativos a estrutura cristalina do KClO₄, evidenciando a baixa solubilidade desse sal na matriz polimérica. Entretanto, nenhuma difração relativa a compostos de potássio foi observada para o híbrido PPO4000 dopado com KCF₃SO₃. O difratograma de raios X dessa amostra apresenta apenas dois picos alargados mal resolvidos em $2\theta \leq 20^\circ$. Esses picos também foram encontrados em amostras não dopadas e resultam da cristalização parcial da matriz polimérica.

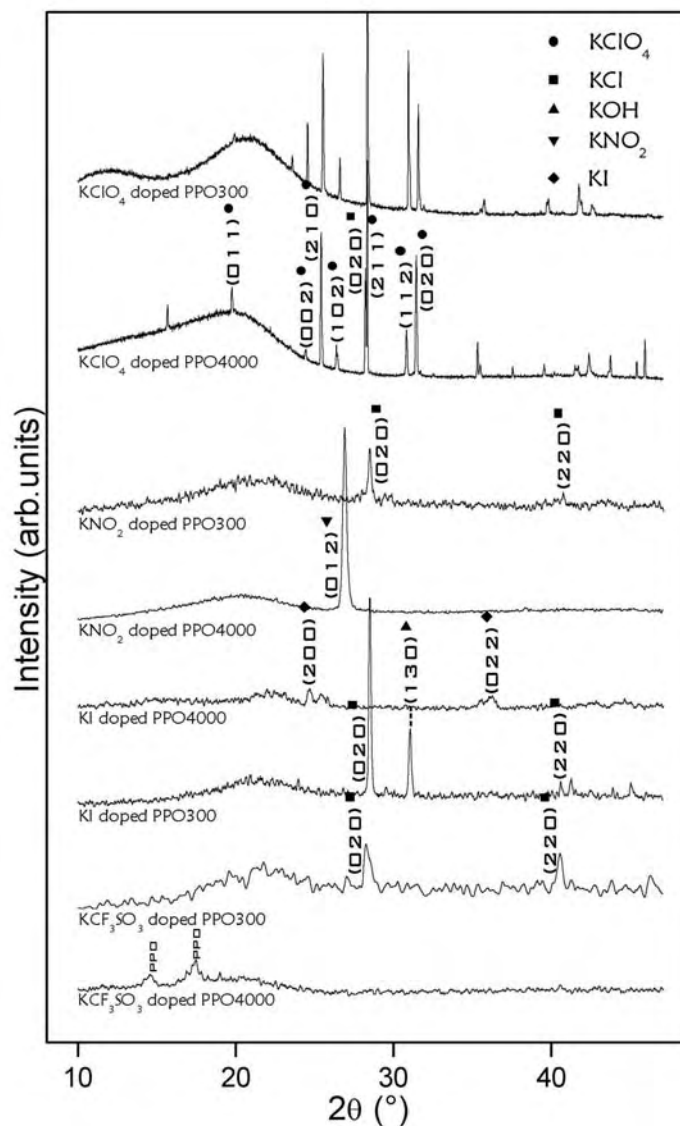


Figura III.2 – Difratogramas de raios X para amostras híbridas siloxano-PPO preparadas com polímeros de massas moleculares de 300 e 4000 g/mol dopadas com diferentes sais de potássio. As curvas estão verticalmente deslocadas para melhor visualização.

De uma maneira geral os resultados obtidos mostram que as amostras que apresentam fases cristalinas dos sais precursores usados na dopagem com KClO_4 e KNO_2 e KCF_3SO_3 são as menos condutoras. Este comportamento é compreensível já que os cátions dos compostos cristalinos não contribuem para o transporte de carga. Por outro lado, a amostra mais condutora – PPO4000 dopada com KCF_3SO_3 – não apresenta indicações de fases cristalizadas na matriz polimérica. Entretanto, as amostras dopadas com KI que têm valores intermediários de condução iônica não apresenta uma correlação clara entre a presença de fases cristalinas e as propriedades de transporte.

Os espectros XANES das amostras dopadas com diferentes sais de potássio, KCF_3SO_3 , KI , KNO_2 e KCl são mostrados na Figura III.3. Independente da natureza do sal usado na dopagem, os espectros XANES das amostras PPO300 possuem uma forma similar. Deste modo, apenas o espectro da amostra com PPO300 dopada com KCF_3SO_3 é mostrado como representativo da série PPO300 dopado com KX. A estruturação destacada pelas letras A, B e C é também observada no espectro do KCl cristalino. Este resultado, em concordância com os dados obtidos por difração de raios X, evidencia que a precipitação do KCl na matriz polimérica é um fenômeno comum e dominante em híbridos preparados com PPO de massa molecular igual a 300 g/mol.

Este fenômeno foi observado nas amostras PPO300 dopadas com diferentes sais e pode resultar da formação de cloretos devido a utilização de HCl como catalisador ácido. Os espectros das amostras preparadas com PPO4000 apresentam formas diferentes dependendo do sal utilizado. Todos apresentam duas ressonâncias alargadas no intervalo entre 3607eV – 3620eV. A largura dessas ressonâncias e daquela observada em valores de energia inferiores a 3620eV mudam com o composto utilizado na dopagem. Não pode-se extrair informações conclusivas com respeito da forma dos espectros das amostras mais condutoras, preparadas com PPO4000 e dopadas a partir do KCF_3SO_3 e KI . Entretanto, para o híbrido PPO4000 dopado com KI a ressonâncias em 3615eV e 3634eV está em fase com aquelas do espectro do KI policristalino, sugerindo a presença de iodo na primeira esfera de coordenação do potássio. Este resultado esta de acordo com os obtidos por difração de raios X.

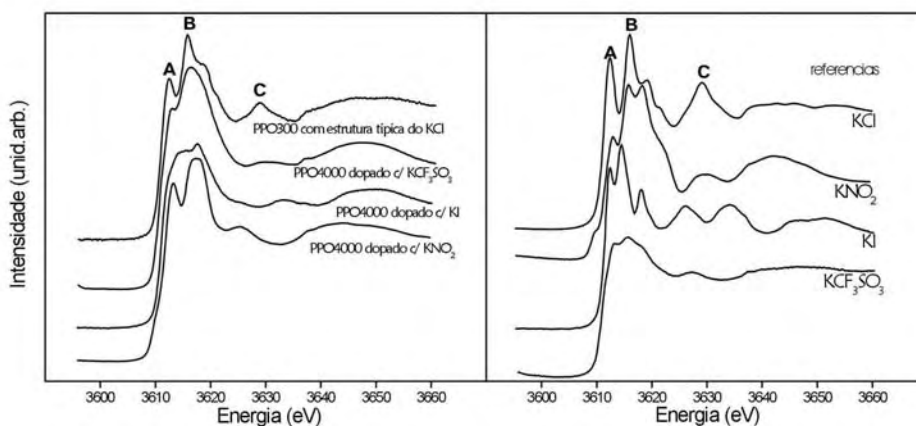


Figura III.3 – Espectros XANES a temperatura ambiente medidos a borda K do potássio para híbridos siloxano-PPO dopados com diferentes sais de potássio (esquerda) e para diferentes sais usados como referencia (direita).

A Figura III.4 mostra a transformada de Fourier (TF) dos espectros EXAFS dos híbridos PPO4000 dopados com KI e KCF_3SO_3 bem como dos sais policristalinos usados como referencias KI , KCl e KClO_4 . A posição do primeiro pico da TF das referencias muda de um sal para outro, indicando

mudanças nas distâncias de ligação do potássio com os ligantes presentes na primeira esfera de coordenação. Os números de coordenação e as distâncias para a primeira esfera de coordenação são mostrados na Tabela I.I. Os fatores de Debye-Waller obtidos para as amostras são grandes e tem a mesma ordem de grandeza dos observados nos sais policristalinos usados como referências (entre 0,13 e 0,17). A forma alargada dos picos da TF das amostras híbridas indica a presença de potássio em diferentes ambientes químicos.

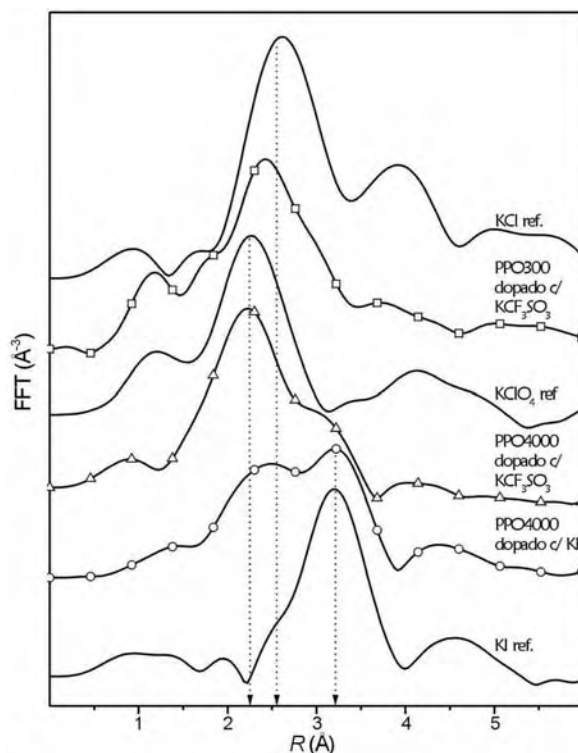


Figura III.4 - Transformada de Fourier (TF) para os espectros EXAFS de híbridos preparados com PPO4000 e dopados com KI e KCF_3SO_3 . As TF dos sais referências de KI, KCl e KClO_4 também são mostrados

Para as amostras pouco condutoras, como por exemplo as preparadas com PPO300 dopadas com KCF_3SO_3 , a posição do primeiro pico da TF encontra-se quase na mesma posição do observado no KCl policristalino com distância média K-Cl de 3,14 Å. Além disso, observou-se distâncias de ligação K-O de 2,76 Å. Aparentemente, a quantidade de KCl precipitado em algumas amostras é limitada pela quantidade de HCl utilizado como catalisador e pelo limite de solubilidade dos sais dopantes na matriz. Os átomos de oxigênio encontrados na primeira esfera de coordenação do potássio podem resultar de interações entre o dopante e o oxigênio do tipo éter das cadeias poliméricas ou com os grupos siloxanos presentes nas extremidades das cadeias. A segunda hipótese parece pouco provável pois verificamos que durante a gelatinização de TEOS (tetraetilortosilicato) na presença de

KOH (hidróxido de potássio) ocorre a formação de ligações Si-O-K caracterizadas em EXAFS pela distância média K-O de 2,69 Å, conforme mostrados na Figura III.5. Este valor é menor que a distância média K-O encontrada nos híbridos ($2,76 \pm 0,02 \text{Å}$).

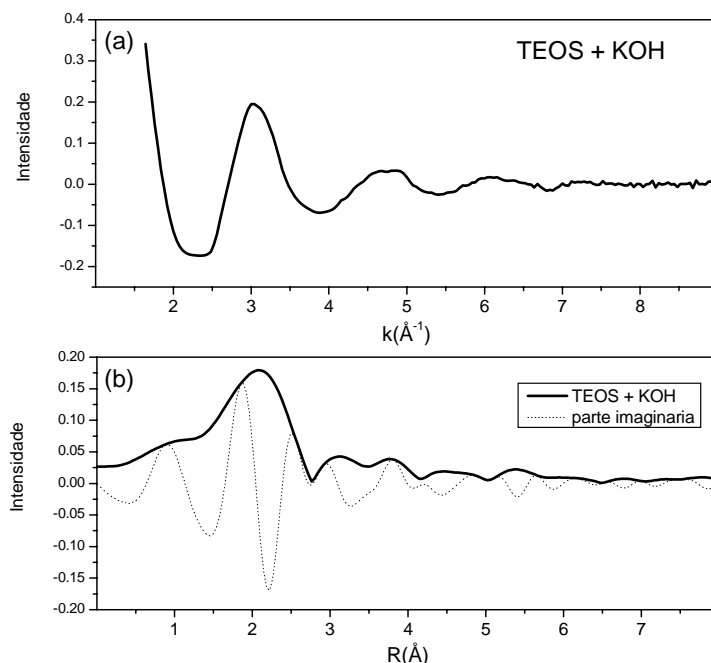


Figura III.4 – Espectro EXAFS (a) e partes reais e imaginárias da TF (b) para solução sólida de TEOS e KOH.

Na amostra com valores intermediários de condutividade, i.e. PPO4000 dopada com KI, o primeiro pico da TF apresenta dois máximos. O primeiro deles, característico da coordenação com átomos de oxigênios, e o segundo, característico da distancia de ligação K-I do iodeto de precipitado (veja parâmetros estruturais na tabela I.I). A comparação entre a condutividade iônica e o número de átomos oxigênio na primeira esfera de coordenação do potássio mostram que para altos valores de condutividade temos um número maior de oxigênios coordenados ao potássio. Como as amostras apresentam uma mistura de fases de compostos a base e potássio o número de coordenação médio depende da proporção relativa entre as diferentes fases. Assim sendo, o aumento do numero de átomos de oxigênio coordenados ao potássio resulta do aumento da quantidade de íons potássio interagindo com os oxigênios tipo éter da cadeia polimérica e que contribuem efetivamente na condutividade iônica. Essa correlação entre N e a condutividade, verificada para todas as amostras, sugere que nos materiais dopados a partir do KI a razão entre a quantidade de átomos de potássio, na forma de precipitados do tipo KX (Cl ou I), e a quantidade de átomos envolvidos na interação K-O não muda com a massa molecular do polímero. Esse resultado, associado com os mostrados na Fig.III.1 para a

amostra PPO4000 dopada a partir do KI sugere a formação de precipitados de KI amorfos ou a formação de nanocristalitos de KI que não podem ser detectados pela difração de raios X.

Na amostra mais condutora, *i.e.* PPO4000 dopada com KCF_3SO_3 , observa-se um primeiro pico na TF que está relacionado às interações do potássio com os oxigênios tipo éter e um pico largo em distâncias maiores. Esses picos podem ser reproduzidos satisfatoriamente supondo 8,0 oxigênios a 2,78 Å e 2,7 átomos de enxofre a 3,36 Å. A presença de enxofre na esfera de coordenação do potássio evidencia interações entre K^+ e os anions CF_3SO_3^- . O número de enxofre ao redor do átomo de potássio (2,7) sugere a formação de agregados triflato ao longo das cadeias de PPO com a estrutura semelhante a proposta para o sistema PEO-LiCF₃SO₃¹.

2. Dopagem com sais de sódio

Espectroscopias sensíveis à ordem local também foram utilizadas para elucidar o ambiente químico de espécies iônicas Na^+ em híbridos condutores iônicos siloxano-PPO, visando estabelecer correlações entre a estrutura e a condutividade iônica nesses materiais. A espectroscopia de RMN ²³Na é bastante sensível a variações nos ambientes químicos porém não permite a identificação direta dos ligantes. Por outro lado, as espectroscopias de absorção de raios X (EXAFS e XANES) nos fornece a informação direta a respeito das distâncias e da natureza química dos primeiros vizinhos do sódio.

Inicialmente realizou-se medidas de análise térmica diferencial em amostras híbridas dopadas com perclorato de sódio (NaClO_4). A Figura III.6 mostra as curvas de DSC para amostras preparadas com híbridos de massas moleculares iguais a 2000 e 4000 g/mol com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 4$ e 15. A forma das curvas de DSC segue o comportamento típico relatado previamente² para amostras similares não dopadas. Nenhum pico exotérmico característico de processos de fusão é observado, indicando que a fase polimérica encontra-se no estado amorfo. A transição de segunda ordem (transição vítrea) para os híbridos PPO2000 e PPO4000 ocorrem praticamente na mesma temperatura. Nota-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) aumenta de -36°C para -5°C (para o PPO4000) com a diminuição da razão $[\text{O}]/[\text{Na}]$ de 15 a 4, indicando o aumento da rigidez das cadeias poliméricas com o teor de dopante.

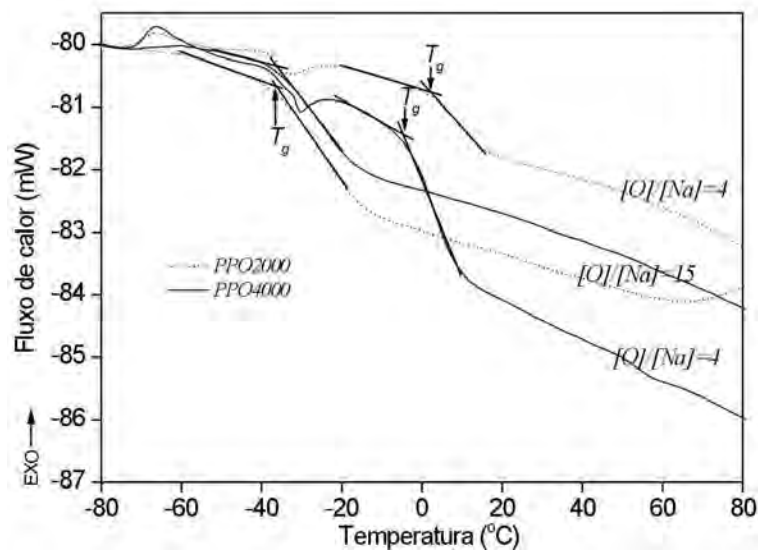


Figura III.6 – Curvas de DSC para híbridos siloxano-PPO preparados com PPO de massa molecular 2000 e 4000g/mol e dopados com $[O]/[Na]=4$ e 15 pela adição de $NaClO_4$.

Análises de ressonância magnética nuclear ^{23}Na foram realizadas acima da T_g dessas amostras (temperatura ambiente). As Figuras III.7 e III.8 mostram os espectros de ^{23}Na RMN dos híbridos PPO4000 e PPO2000 respectivamente. Os espectros mostram a presença de três espécies diferentes de sódio nesses materiais: *espécie 1* associada a banda larga centrada em -20 ppm e *espécies 2 e 3* caracterizada por picos finos em -5.0 ppm e $6.8-7.0$ ppm, respectivamente. A ressonância do Na^+ , referente a *espécie 1*, foi observada¹⁰ para eletrólitos sólidos do tipo siloxano dopados com NaX ($X=ClO_4, I, CF_3SO_3$) e é atribuída ao sódio “móvel” presente no condutor iônico. A comparação com os espectros de RMN ^{23}Na dos sais policristalinos $NaCl$ e $NaClO_4$, apresentados na inserção da Figura III.6, sugere que o pico em $6,8-7,0$ ppm, *espécie 3*, deve-se à presença de cations Na^+ imóveis na forma de precipitados de $NaCl$. Esta atribuição foi confirmada por medidas de difração de raios X e por EXAFS/XANES apresentadas a seguir. A *espécie 2*, não é de fácil atribuição pois não corresponde ao deslocamento químico de compostos simples como o $NaCl$ e o $NaClO_4$. Alguns autores sugerem que este sinal ^{23}Na pode estar relacionado a presença de íons Na^+ na forma de par de íons ou tripletos³.

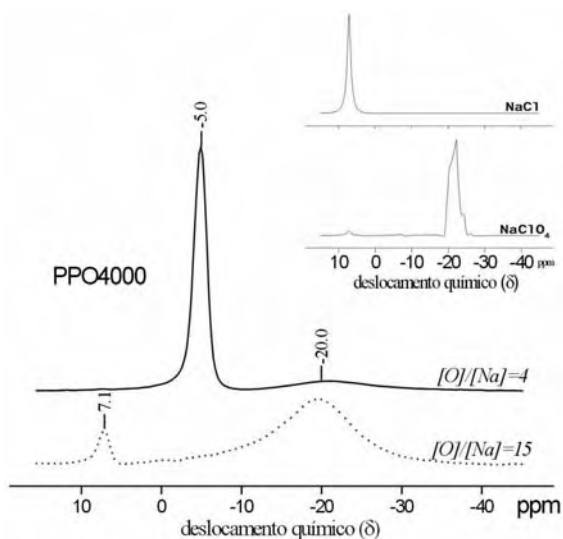


Figura III.7 – Espectros de RMN-MAS do ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO4000 dopados com NaClO_4 com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 4$ e 15. A inserção mostra o espectro RMN-MAS ^{23}Na , medido nas mesmas condições, para os sais policristalinos usados como referência NaCl e NaClO_4 .

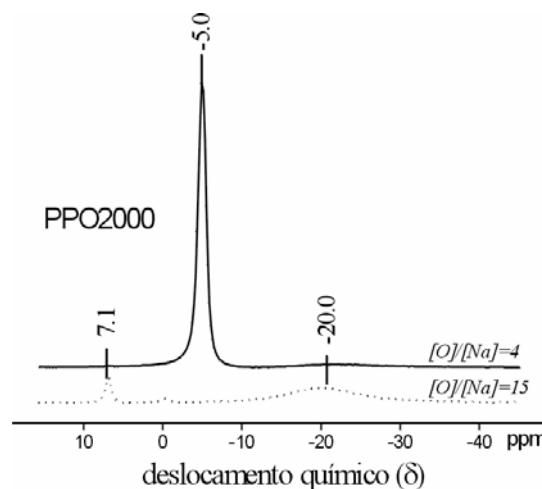


Figura III.8 – Espectros de RMN-MAS do ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO2000 dopados a partir da adição de NaClO_4 com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 4$ e 15.

Tabela III.II – Deslocamentos químicos, área normalizada, proporção das áreas dos picos de RMN ^{23}Na , condutividade e temperatura de transição vítrea (T_g) para híbridos siloxano-PPO dopados com NaClO_4 .

	Deslocamento químico (ppm)	Área do pico normalizada ($\cdot 10^6$) / Proporção relativa (%)			
		PPO4000		PPO2000	
		R= 4	R=15	R= 4	R=15
espécie 3: <i>NaCl</i>	7.1	----	1.2 / 8	----	1.2 / 14
espécie 2: <i>par de íons</i>	-5.0	99.2 / 84	----	73.3 / 95	----
espécie 1: <i>“móveis”</i>	-20	19.2 / 16	14.2 / 92	3.2 / 5	8.5 / 86
Condutividade, σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ($\cdot 10^6$)		0.12	8.9	0.29	1.4
Transição vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$)		-5	-36	1	-36

Do ponto de vista de mobilidade iônica, fica claro que as espécies de Na^+ “moveis” são comuns para todas as amostras, mas com diferentes proporções relativas. As proporções de cada espécie foram calculadas a partir da área dos picos e são mostrados na Tabela II. À medida que o teor de sódio diminui a proporção de sódio “móvel” aumenta. Os polieletrólitos com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 15$ são caracterizados pela presença de NaCl , *espécie 3*, em uma proporção da ordem de 15%, entretanto as amostras com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 4$ a presença de NaCl não foi detectada.

A Figura III.9 mostra o espectro de XANES dos híbridos e do NaCl policristalino. Pode-se observar que os espectros das amostras preparadas com $[O]/[Na] = 15$, apresentam a forma característica do espectro de absorção do NaCl, indicando assim a presença desse sal precipitado no interior dos híbridos. Para as amostras preparadas com $[O]/[Na] = 4$, os espectros de XANES apresentam ressonâncias mais alargadas típicas de uma vizinhança menos ordenada ao redor do sódio. Esses resultados estão concordantes com os obtidos por ressonância magnética nuclear. Entretanto, como a medida foi realizada através de um detector de perda total de elétrons (TEY), a porção medida na amostra é a superfície.

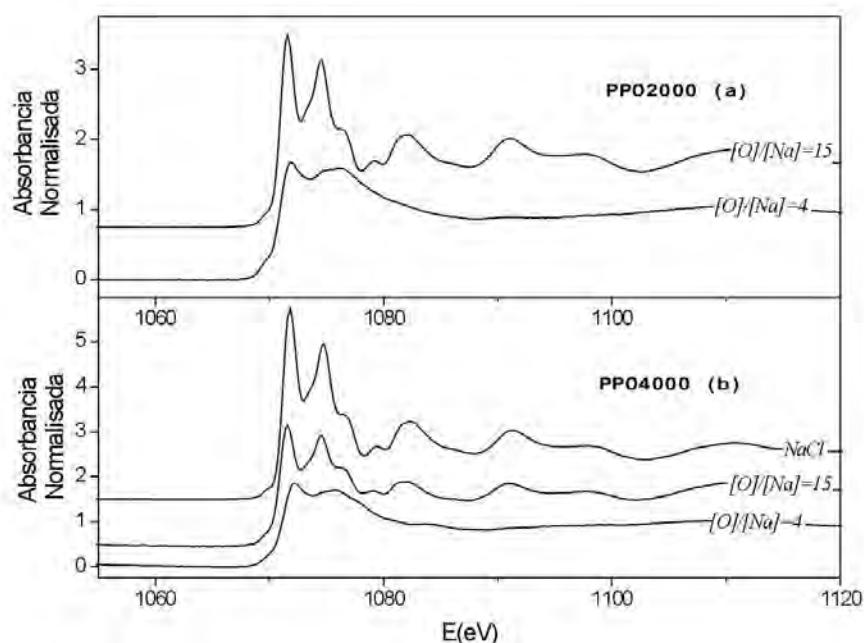


Figura III.9 – Espectros XANES medidos na borda K do sódio (1071 eV), para amostras híbridas siloxano-PPO preparadas a partir de (a) PPO2000, $[O]/[Na] = 4$ e 15 e (b) PPO4000, para os mesmos teores de dopagem. O espectro XANES da referência policristalina de NaCl é mostrado em (b).

A Figura III.10 mostra a transformada de Fourier do espectro de EXAFS para este conjunto de amostras dopadas com sódio. Nas amostras preparadas com $[O]/[Na] = 15$ observa-se dois picos bem definidos relacionados com a primeira e segunda esferas de coordenação. A forma da TF é idêntica a obtida para o NaCl policristalino, indicando a precipitação deste sal na matriz. As amostras com $[O]/[Na] = 4$ são caracterizadas pela contribuição de um pico intenso localizado a uma distância inferior ao das amostras dopadas com $[O]/[Na] = 15$. A comparação do módulo e da parte imaginária da transformada de Fourier do $NaClO_4$ evidenciam que esta contribuição a curta distância esta relacionada com a coordenação do Na com o oxigênio. A distância média Na-O de $2,40\text{\AA}$ é distância típica de compostos de sódio que possuem o oxigênio como primeiro vizinho do metal, e pode ser

verificada em vários compostos cristalinos como: NaClO_4^4 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3^5$, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^6$. É interessante notar que a parte imaginária da TF do híbrido preparado com PPO4000 contendo a maior concentração de sal está totalmente em fase com aquela do NaClO_4 . Isso mostra que a ordem local ao redor dos cátions sódio nesse híbrido é próxima a encontrada no NaClO_4 . Isto traduz-se em uma primeira camada de átomos de oxigênio e uma segunda de átomos de cloro ao redor do sódio como é o caso do Na-complexado por ligantes ClO_4^- .

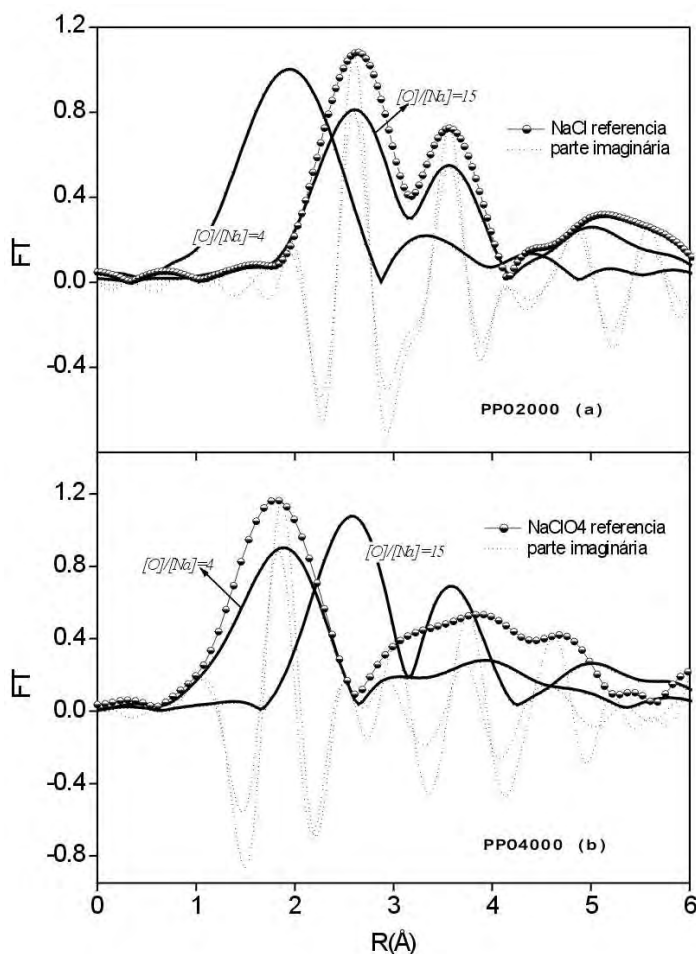


Figura III.10 – Módulo e parte imaginária da transformada de Fourier do espectro EXAFS da borda K do sódio medidos a temperatura ambiente para híbridos siloxano-PPO preparados com (a) PPO2000, $[\text{O}]/[\text{Na}] = 4$ e 15 e (b) PPO4000, para as mesmas razões de dopagem. Os espectros do NaCl e do NaClO_4 também são mostrados em (a) e (b), respectivamente.

A partir dessas informações podemos discutir melhor a origem das três diferentes espécies de sódio verificadas nessas amostras por RMN. A formação do NaCl observado nas amostras dopadas na razão $[\text{O}]/[\text{Na}] = 15$ deve-se a utilização da solução de HCl como catalisador. Ou seja, a presença de íons cloreto em excesso de cátions Na^+ (em relação à concentração de Cl^-) favorece a recristalização do

sal mais estável. As entalpias de formação do NaClO_4 e do NaCl são iguais a $-383.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-411.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ⁷, respectivamente. Note que a proporção de NaCl determinado por RMN (menor que 15%) está totalmente de acordo com a quantidade de catalisador utilizado na preparação desse material. O mesmo comportamento não foi verificado para amostras mais dopadas, talvez porque o alto teor de sal adicionado na dopagem impede a dissociação do NaClO_4 e a recombinação em NaCl .

A partir dos espectros de EXAFS a *espécie 2* foi relacionada aos íons sódio coordenado com ânions perclorato. Tal coordenação pode estar relacionada com a formação de par-de-ions ou tripletos sugerida por alguns autores³ em poliéters similares. É válido ressaltar que formação da *espécie 2* foi verificada³ por RMN porém não havia uma atribuição aceitável.

A *espécie 1* observada por RMN, tem sido associada a íons de sódio móveis que interagem com os oxigênios tipo éter da cadeia polimérica^{3, 8, 9}. Como pode ser notado na Tabela III.II os valores de condutividade à temperatura ambiente desses materiais são fortemente dependentes da proporção relativa de sódio na forma de *espécie 1*. Independente da massa molecular do PPO, as amostras com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 15$ são mais condutoras e contem mais de 85% de *espécies 1*. Esse resultado mostra claramente a correlação entre a estrutura em torno do cátion dopante Na^+ e a condutividade.

2.1. Formação de NaCl x Teor de HCl catalisador

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que o uso do HCl para catalisar a hidrólise das espécies Si-O(Et) presentes nas extremidades das cadeias do precursor híbrido leva a formação de precipitados de cloretos de sódio e de potássio. Visando minimizar este problema foi feita uma análise sistemática por RMN de efeito do teor de HCl na quantidade de NaCl formado.

A Figura III.11 mostra os espectros RMN ^{23}Na de híbridos PPO2000 dopados com NaClO_4 com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 15$ e preparados com diferentes teores de HCl como catalisador. Os resultados evidenciam a diminuição da intensidade do pico em 7,0 ppm relativo ao NaCl policristalino, com a diminuição da concentração de catalisador. Este pico não é observado para $[\text{HCl}] \cong 0,001\text{M}$. A partir da análise desses resultados estabeleceu-se a concentração de trabalho para o catalisador, $[\text{HCl}] = 0,001\text{M}$ para a síntese dos híbridos. Os resultados apresentados nos próximos capítulos foram obtidos com amostras preparadas com esta concentração de HCl. Apesar da concentração de catalisador ser praticamente nula, o tempo de gelatinização pode variar de algumas semanas à alguns meses, no caso da síntese ser realizada na ausência total de catalisador.

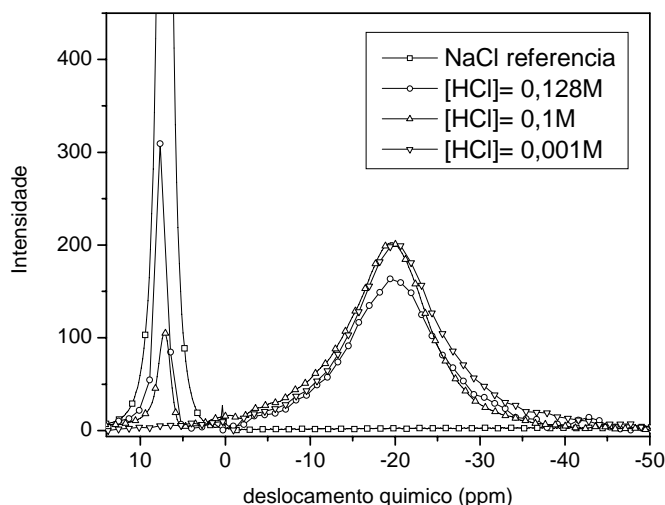


Figura III.11 - Espectros de RMN-MAS do ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO2000 dopados a partir da adição de NaClO_4 com $[\text{O}]/[\text{Na}] = 15$ e preparados com diferentes quantidades de HCl como catalizador.

3. Conclusões parciais do capítulo

Foi mostrado nesse capítulo uma estreita correlação entre a estrutura das espécies dopantes e a condutividade. Foi mostrado também a necessidade de otimização da rota de síntese dos híbridos visando minimizar a formação de precipitados cristalinos de NaCl ou KCl . A presença desses precipitados nos materiais finais é deletéria no processamento de híbridos condutores, pois os cátions presentes nesses cristais são imóveis não contribuindo assim para o processo global de condução. Os resultados mostrados nos capítulos subseqüentes são relativos à híbridos preparados com o uso de uma quantidade mínima de catalisador ácido HCl , o que permitiu suprimir a formação desses precipitados.

Referências do capítulo

- 1 RHODES, C.P., FRECH, R., **Macromolecules**, n. 34, p. 2660, 2001.
- 2 NOTO, V., LONGO, D., MUNCHOW, V., **J. Phys. Chem. B**, n. 103, p. 2636, 1999.
- 3 GREENBAUM, S.G., PAK, Y.S., WINTERSGILL, M.C., FONTANELLA, J.J., **Solid State Ionics**, n. 31, p. 241, 1988.
- 4 WARTCHOW, R., **Zeitsch. Krist. A**, n. 147, p. 308, 1978.
- 5 MACDONALD, W.S., **Acta Cryst. A**, n. 22, p. 37, 1967.
- 6 WEI, K-T., WARD, D.L., **Acta Cryst. B**, n. 33, p. 522, 1977.
- 7 **Handbook of chemistry and Physics**, (Ed.). LIDE, D.R., 77th edition, 1996-1997.
- 8 SPINDLER, R., SHRIVER, D.F., **J. Am. Chem. Soc.**, n. 110, p. 303, 1988.
- 9 ADAMIC, K.J., GREENBAUM, S.G., WINTERSGILL, M.C., FONTANELLA, J.J., **J. App. Phys.**, n. 60, p.1342, 1986.

CAPÍTULO IV

resultados e discussão

Condutividade Iônica e Transformação de fases

Este capítulo busca estabelecer correlações entre as propriedades de condução iônica com o comportamento térmico e a tendência de formação de fases cristalinas dos híbridos PPO-siloxano. O efeito da massa molecular do PPO (PPO300, PPO2000 e PPO4000) do cátion alcalino (Na e K) usado para promover a condutividade iônica e da natureza do sal (NaI, NaBF₄, NaClO₄, KCF₃SO₃, KI e KCSN) empregado na dopagem das matrizes híbridas foi analisado a partir de medidas de impedância complexa, realizadas a temperatura ambiente, de calorimetria diferencial exploratória, DSC e difração de raios X. O conjunto de resultados apresentados ao longo deste capítulo fornece evidências sobre o efeito da solubilidade dos sais, e da presença de fases cristalinas nas propriedades de transporte iônico nas matrizes híbridas.

1. Condutividade iônica em híbridos

A Figura IV.1 (a) e (b) mostram os espectros de impedância complexa ($Z' \times Z''$) e os módulos reais (Z') em função da frequência para híbridos PPO4000 dopados com diferentes teores de KCF₃SO₃. A figura inserida em IV.1 (a) mostra os espectros de impedância em uma escala ampliada o que permite visualizar o comportamento das amostras com elevado teor de dopagem. A Figura IV.2 mostra os valores de frequência de relaxação em função da razão de dopagem, as setas mostradas na fig. IV.1 indicam a posição nos espectros onde ocorrem as frequências de relaxação. Os espectros de impedância complexas são caracterizados pela existência de um único semi círculo revelando a existência de apenas um processo de condução, por outro lado o comportamento linear a mais baixas frequências mostram a presença de uma componente capacitiva caracterizado por uma porção linear, com ângulos entre 60° e 70°. Na realidade o desvio de 45° mostra a existência de uma outra componente além de difusional que atua no processo de condução, ou seja, efeitos de superfície, ou de heterogeneidade da amostra, como a presença de precipitados. Além disso, observa-se que os valores de frequência de relaxação em função da razão de dopagem apresentam um máximo em torno de [O]/[K]=8, que é igualmente observado nas curvas de condutividade em função do teor de dopagem apresentadas a seguir.

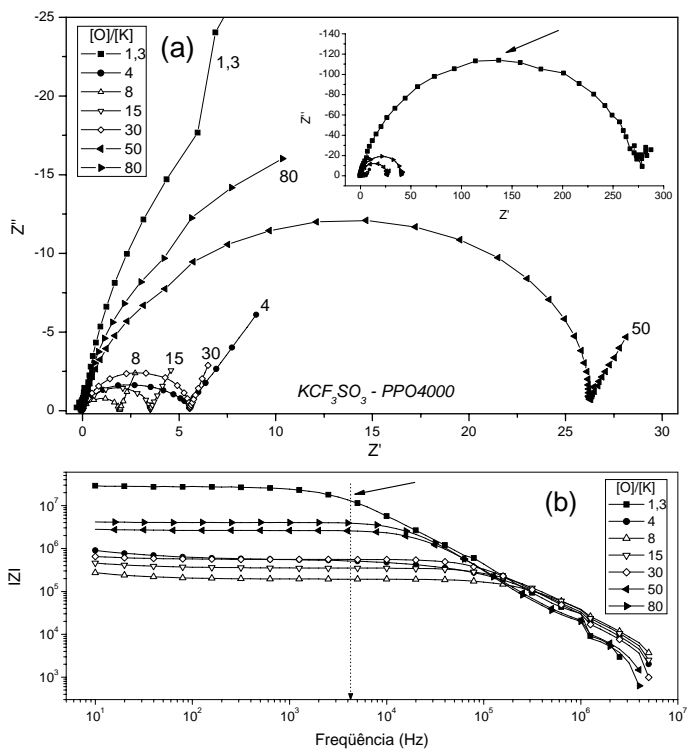


Figura IV.1 – Espectros de impedância complexa (a) e módulo da impedância em função da frequência (b) para híbridos PPO4000 dopados com KCF_3SO_3 . A inserção permite visualizar a totalidade do espectro de impedância das amostras fortemente dopadas $[O]/[K]= 1,3, 4$ e 8 .

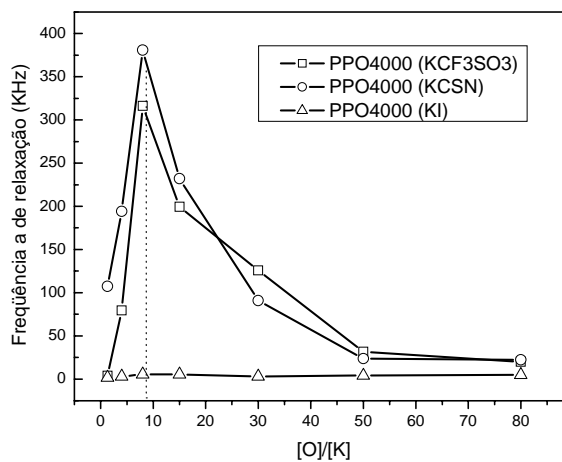


Figura IV.2 – Valores de frequência de relaxação em função da razão de dopagem para híbridos PPO4000 dopados com KCF_3SO_3 , KCSN e KI.

As Figuras IV.3 e IV.4 mostram os valores de condutividade iônica ($cm^{-1}.\Omega^{-1}$) medidas a temperatura ambiente para as amostras preparadas com PPO de $MM= 2000$ e 4000 g/mol em (a) e 300 g/mol em (b) dopadas com diferentes sais de sódio (Figura IV.3) e potássio (Figura IV.4) em função da razão de dopagem. As Figuras inseridas em (a) mostram o comportamento da condutividade em escala ampliada para as amostras menos condutoras preparadas com PPO2000 e PPO4000, dopadas com $NaBF_4$ e KI. As barras de erro representam o desvio padrão do valor médio a partir do conjunto de medidas em diferentes posições de uma mesma amostra.

Um primeiro aspecto a ser observado é a diferença da posição do máximo de condutividade entre as amostras dopadas com sódio e com potássio. Para amostras dopadas com potássio observa-se a posição do máximo em torno de $[O]/[K]=8$ já para dopagens com sódio o máximo é observado entre $20 > [O]/[Na] > 30$. Este efeito sugere que os sais de potássio são mais solúveis na matriz híbrida, ou seja, os fenômenos que contribuem para a diminuição da mobilidade iônica, como os fenômenos de agregação e precipitação de sais ocorrem com teor de dopante mais baixo se tratando de sais de sódio. Um outro efeito claramente observado, é o alargamento do pico de

condutividade nas amostras dopadas com sais de sódio, o que deve estar ligado a efeitos da solubilidade desses sais.

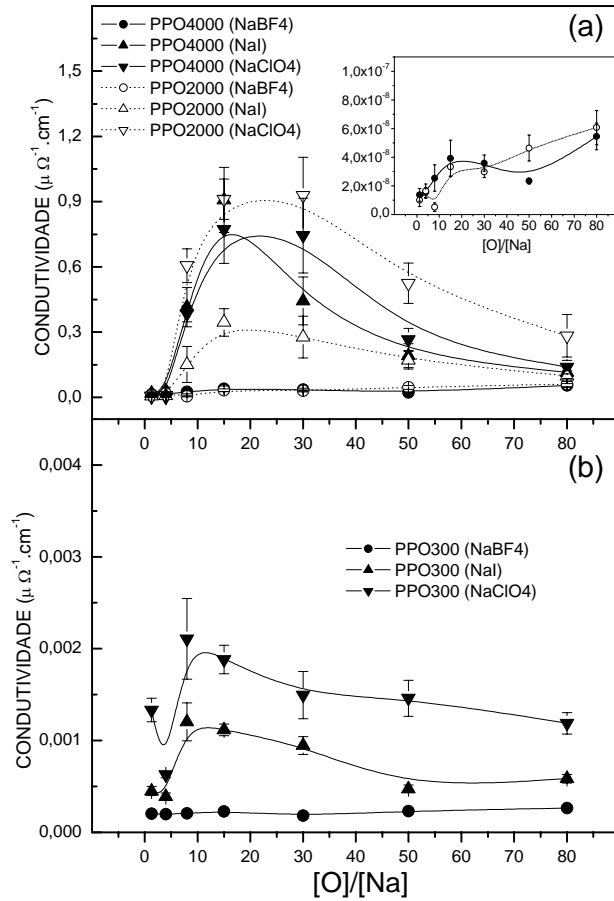


Figura IV.3 – Condutividade iônica medida a temperatura ambiente para híbridos preparados com PPO de MM= 2000 e 4000 g/mol em (a) e 300 g/mol em (b) dopados com diferentes sais de sódio (NaBF₄, NaI e NaClO₄)

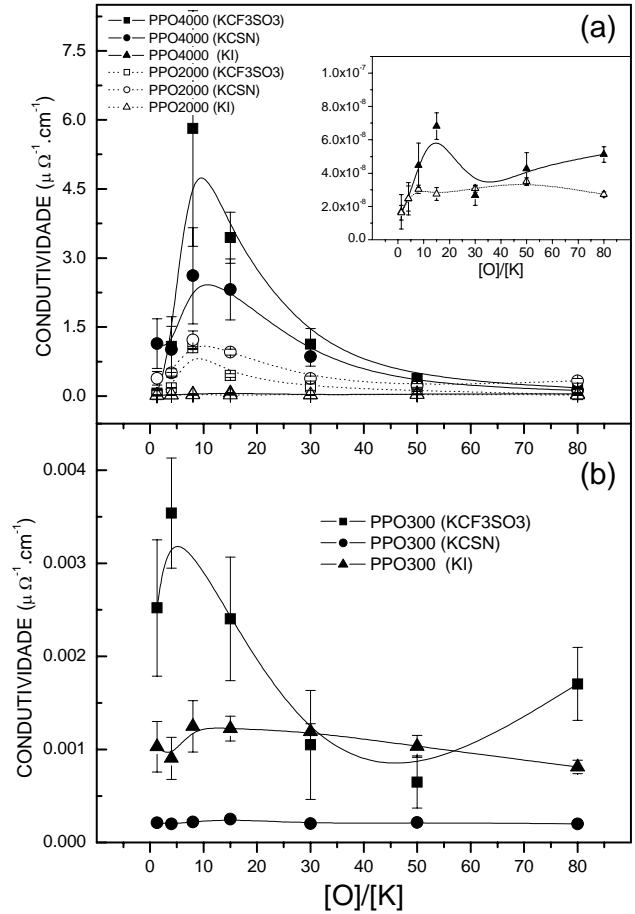


Figura IV.4 – Condutividade iônica medida a temperatura ambiente para híbridos preparados com PPO de MM= 2000 e 4000 g/mol em (a) e 300 g/mol em (b) dopados com diferentes sais de potássio (KCF₃SO₃, KCSN e KI)

Em todas as amostras estudadas, tanto nas dopadas com sódio, quanto nas dopadas com potássio, a condutividade medida não variou significativamente em função do ponto em que foi posicionado o eletrodo. Entretanto, observou-se uma variação da condutividade em função do tempo entre uma medida e outra. A Figura IV.5 mostra uma série de 6 medidas realizadas para uma mesma amostra PPO4000, $[O]/[K]=15$ KCF₃SO₃ em função do tempo. A aquisição de cada medida leva 3 minutos, deste modo, na figura considera-se $t_1=3\text{min}$ e $t_6=20\text{min}$. Observa-se o aumento da condutividade com o tempo, indicando um forte caráter higroscópico dos eletrólitos. Deste modo, para

a realização das medidas de condutividade, considerou-se apenas a média das três primeiras medidas $t < 3$.

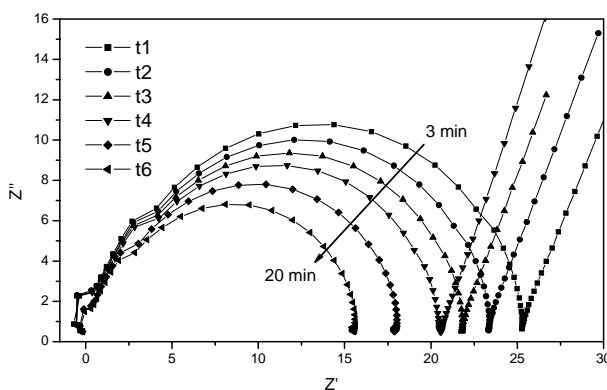


Figura IV.5 – Espectros de impedância complexa medidos em função do tempo do após secagem para híbrido PPO4000, [O]/[K]=15 dopada com KCF_3SO_3 .

1.1 Condução iônica – Sódio x Potássio

A evolução da condutividade com o teor de dopante (Fig.IV.3 e Fig.IV.4), nas amostras híbridas preparadas com PPO de $\text{MM} = 2000$ e 4000 g/mol, mostra um comportamento análogo ao observado em eletrólitos poliméricos híbridos similares¹⁻³, ou seja, valores de condutividade máximos nas razões [O]/[METAL] entre 20 e 8, com valores de até $6 \mu \text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. Nas amostras dopadas com sais de potássio observa-se um fenômeno de estreitamento do pico o que pode estar ligado a maior condutividade dessas amostras. Mesmo nas amostras menos condutoras (NaBF_4 e KI), podemos notar um pico mais pronunciado nas dopadas com sais de potássio do que nas dopadas com sódio.

A comparação das amostras dopadas com sódio e com potássio contendo um mesmo ânion (CF_3SO_3^-) revela uma maior condutividade nas amostras com potássio indicando que esta diferença é devida exclusivamente a natureza do cátion dopante. Este comportamento pode estar relacionado com o caráter mole ou duro dos diferentes cátions estudados, quantificado pelos respectivos parâmetros de maciez, $-0,75$ para o sódio e $-0,53$ para o potássio⁴. Como o módulo do parâmetro de maciez para o sódio é maior a estabilidade da interação deste cátion com os oxigênios do tipo éter é maior que a do potássio. Assim sendo, os íons potássio interagem mais fracamente com os oxigênios tipo éter assumindo um caráter mais livre durante o transporte de carga. Estudos realizados com eletrólitos poliméricos mostram que o Mg^+ (duro) forma complexos muito estáveis, enquanto o Hg^+ (mole) tem a tendência de formar complexos com interações fracas. Com estes dois metais ocorre a formação de complexos com o PEO, entretanto medidas do número de transferência de carga demonstraram que os

íons Mg^+ são imóveis⁵ enquanto íons Hg^+ são móveis⁶. Observações similares em eletrólitos PEO-MCSN (onde M é um átomo metálico) atribuíram a evolução de condutividade encontrada em sistemas dopados com tiocianato ($\sigma_{\text{K}^+} > \sigma_{\text{Na}^+} > \sigma_{\text{Li}^+}$) a diferença de energia de rede que diminui de $\text{LiCSN} > \text{NaCSN} > \text{KCSN}$, indicando que o KCSN é mais solvatado pelo polímero resultando em maior quantidade de íons livres⁷.

Tanto nas dopadas com potássio como nas dopadas com sódio pode-se estabelecer uma seqüência nos valores de condutividade das que foram preparadas com altas MM (PPO2000 e PPO4000): **$\text{KCF}_3\text{SO}_3 > \text{KCSN} > \text{KI}$** e **$\text{NaClO}_4 > \text{NaI} > \text{NaBF}_4$** . A condutividade iônica depende principalmente do número de espécies transportadoras de cargas, no qual a solubilidade de cada sal no polímero controla a concentração de espécies, e da mobilidade destas espécies na matriz. É importante lembrar que as espécies transportadoras de cargas podem ser os cátions e ânions, de maneira que o predomínio da condução iônica depende da imobilização do ânion do sal dopante na matriz polimérica. Entretanto um efeito, inerente aos materiais híbridos, no qual a afinidade mútua das espécies iônicas do sal por diferentes sítios de solvatação do híbrido pode afetar na formação de espécies livres, alterando assim a condutividade. Diferentemente dos eletrólitos poliméricos puros os eletrólitos híbridos estudados possuem terminações que contém um agrupamento tipo uréia (inter conectores entre polímero e siloxano) que pode interagir fortemente com os cátions alterando sua mobilidade. Por outro lado, os átomos de hidrogênio ligado ao nitrogênio promovem a estabilização dos ânions (pelas ligações de hidrogênio), e este efeito de atração mútua dos cátions e ânions é responsável pelo alto grau de dissociação de sais alcalinos encontrado em polímeros que contem estes grupos uréia^{8,9}. Estes fatores podem ser avaliados variando a proporção desses sítios conforme foi feito nesse trabalho, e deste modo avaliar a verdadeira contribuição que os agrupamentos tipo uréia e os sítios do tipo éter atuam na solvatação de diferentes sais metálicos dopantes. Estes aspectos serão abordados nos capítulos VI e VII.

1.2 Efeito da MM do polímero na condutividade

Pode-se observar nas figuras IV.3 e IV.4 (a), que os híbridos preparados com PPO2000 e PPO4000 dopadas com potássio e com sódio, apresentam uma dependência da condutividade que pode ser associada às alterações de proporções dos diferentes sítios de solvatação. Como por exemplo nas séries de amostras dopadas com KCF_3SO_3 , nota-se uma diferença de aproximadamente $7 \mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dos valores dos máximos de condutividade entre as amostras preparadas com PPO4000 ou

PPO2000. O mesmo comportamento é verificado nas dopadas com KCSN, onde a diferença a diferença entre o máximo de condutividade dos híbridos com PPO4000 e PPO2000 é de $3 \mu \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Esta diferença dos valores de condutividade está relacionado com o número de íons móveis presentes no eletrólito híbrido. Nos híbridos PPO4000 para cada oxigênio do tipo carbonílico do agrupamento uréia, presentes nas extremidade da cadeia existem 33 do tipo éter por unidade de volume, já no PPO2000 para cada grupo carbonílico existem 16 oxigênios do tipo éter, isso sem considerar os grupos silanóis remanescentes da condensação que podem atuar juntamente com os agrupamentos uréia no processo de solvatação gerando espécies de baixa mobilidade. Deste modo, como apenas os íons solvatados pelos oxigênios do tipo éter apresentam mobilidade assistida pelo movimento dos seguimentos das cadeias poliméricas a proporção desses sítios nos híbridos contendo diferentes MM, exercem influencia direta na condutividade macroscópica. Nos híbridos preparados com PPO300 a dependência da condutividade com a natureza é a quantidade de dopante não é evidente, uma vez que a condutividade assume valores inferiores a $0,004 \mu \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Nessas amostras, a fração inorgânica do híbrido é preponderante o que leva a um aumento da rigidez da matriz (veja adiante) e a baixa proporção de espécies móveis nos materiais finais. Nas amostras PPO300 dopadas com sais de sódio, apesar de uma variação pouco intensa, observa-se a mesma seqüência de condutividade das amostras preparadas com alta MM, de $\text{NaClO}_4 > \text{NaI} > > \text{NaBF}_4$.

A este ponto pode-se procurar responder algumas questões ligadas ao comportamento da condução encontrado para os híbridos, sejam dopados com sódio ou potássio e preparados com diferentes massas moleculares. Como por exemplo, o que determina a diferença de condutividade encontrada para híbridos preparados com diferentes MM e com dopagens com sais de potássio e sódio. Como mostrado acima, essas diferenças nos valores de condutividade estão relacionadas à diferenças nas proporções dos diferentes sítios de solvatação e a solubilidade inerente aos sais de sódio e potássio.

Por outro lado, algumas questões importantes devem ser levantadas:

- O que leva a diferenças na condutividade das amostras dopadas com diferentes sais de um mesmo cátion, quando o teor de dopante é pequeno, uma vez que nessas condições possivelmente somente espécies dissociadas estão presentes?
- Que fenômenos estão envolvidos na diminuição da condutividade com o aumento da concentração após o máximo? Sendo que a condutividade depende da

mobilidade, do número e da carga dos íons no sistema, se esperaria um aumento da condutividade com o aumento do número de transportadores.

Fatores como a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e conseqüente diminuição da mobilidade e também a associação das espécies iônicas gerando agregados diminuindo a quantidade de íons transportadores de carga podem explicar o máximo da condutividade em função do teor de dopante, porém não existem evidências conclusivas e neste respeito. Os tópicos e capítulos subseqüentes tentam esclarecer estas importantes questões ligadas ao comportamento da condutividade a partir do emprego de diferentes técnicas de caracterização.

2. Temperatura de transição vítrea das amostras híbridas

As Figuras IV.6 e IV.7 mostram os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos para as series de amostras preparadas com diferentes sais de sódio e de potássio respectivamente. Os valores de T_g dos híbridos PPO2000 e PPO300 são mostrados em (a) e (b) respectivamente.

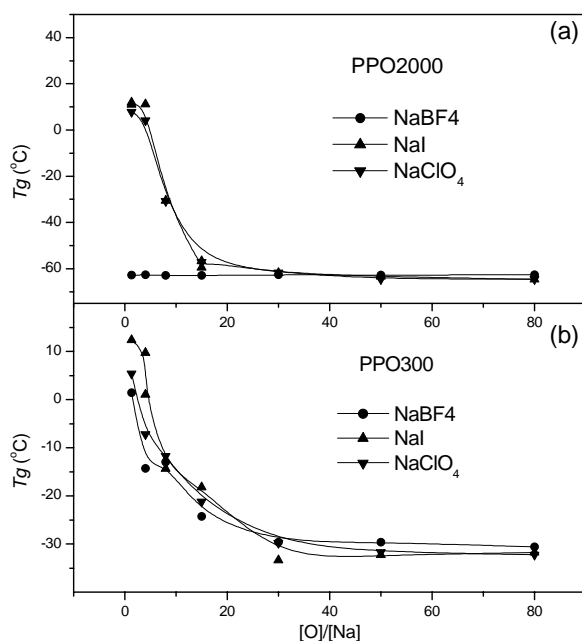


Figura IV.6 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b) dopadas com sais de sódio (NaBF₄, NaI e NaClO₄).

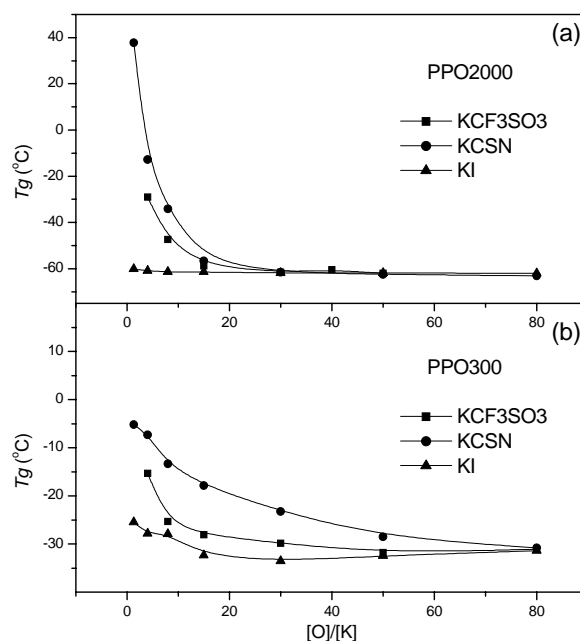


Figura IV.7 – Temperatura de transição vítrea (T_g) dos híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b) dopadas com sais de potássio (KCF₃SO₃, KCSN e KI)

Para as amostras preparadas com PPO300 independentemente do sal utilizado na dopagem observa-se aumento da T_g com o aumento do teor de dopante e, nas amostras com $[O]/[M] \geq 20$ a T_g é próxima à -30°C . A perda de mobilidade do sistema PPO300 e o conseqüente aumento de rigidez,

pode estar relacionado tanto com a concentração de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, bem como com a reticulação das extremidades silicosas do híbrido.

Nos híbridos preparados com PPO2000 observa-se duas tendências distintas da T_g em função da concentração de dopante, independente do cátion dopante utilizado (sódio ou potássio): **i)** valores de T_g são praticamente invariantes com a concentração, nas amostras dopadas com NaBF_4 e KI e; **ii)** valores da T_g aumentam de forma acentuada com o aumento da concentração de dopagem, para amostras com NaClO_4 , NaI , KCF_3SO_3 e KCSN .

É interessante notar que para as amostras com a T_g independente da concentração (i), as condutividades observadas são as menores. Este comportamento pode ser explicado por diferentes hipóteses:

- O sal não se dissocia totalmente na matriz híbrida.
- O sal se dissocia interagindo preferencialmente com os grupos presentes nas extremidades das cadeias de PPO (agrupamentos tipo uréia).
- A solvatação do cátion pelos oxigênios do tipo éter não altera a mobilidade das cadeias de PPO

Na realidade será mostrado a seguir que os sais de NaBF_4 e KI se dissociam mais facilmente nos híbridos que possuem maior proporção de agrupamentos tipo uréia e silanóis em relação aos híbridos cuja a fase majoritária é formada por oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica.

O aumento pronunciado da T_g (ii) a partir de um determinado teor de dopante com NaClO_4 , NaI , KCF_3SO_3 e KCSN dos híbridos preparados com PPO2000 é geralmente atribuído a formação de ligações cruzadas com a participação dos ânions e dos cátions solvatados pelos oxigênios do tipo éter das cadeias poliméricas. Neste fenômeno, o ânion assume o papel de “ligante” entre dois cátions solvatados por cadeias poliméricas diferentes conforme mostrado na Fig.I.3⁵. Isto favorece o aumento da T_g , devido a redução da mobilidade das cadeias poliméricas pela formação dos centros de ligações cruzadas com o aumento do teor de dopante.

É válido ressaltar que certos sais como o KCF_3SO_3 resulta em um aumento menor da T_g em relação ao observado pela dopagem com KCSN , por exemplo. Este comportamento é análogo ao observado em eletrólitos poliméricos clássicos⁶ onde o valor da T_g atinge valores elevados nas amostras fortemente dopadas. Nos eletrólitos preparados com PPO- NaCF_3SO_3 este valor é inferior quando comparado àquelas dopadas com LiClO_4 . Este comportamento indica que no sistema preparado com NaCF_3SO_3 , a densidade ou a intensidade de ligações cruzadas é inferior às que ocorrem

com LiClO_4 . Na realidade, é plausível de imaginar que o processo de ligações cruzadas e de formação de agregados de íons fazem parte de um mesmo fenômeno global contribuindo para a diminuição da mobilidade das cadeias de PPO e da condutividade iônica. Por outro lado, como explicar os maiores valores de condutividade nas amostras dopadas com KCF_3SO_3 , uma vez que elas apresentam os maiores valores de T_g ?.

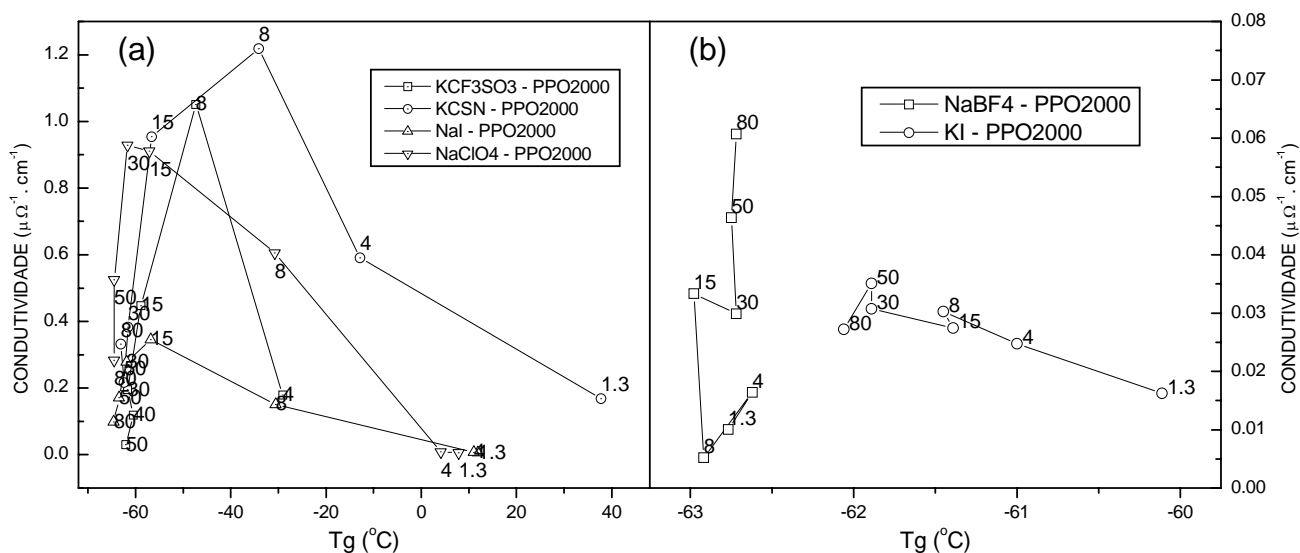


Figura IV.8 - Condutividade versus a T_g dos híbridos PPO2000 dopadas com KCF_3SO_3 , KCSN, NaI e NaClO_4 em (a) e NaBF_4 e KI em (b). Os números indicados representam a razão $[\text{O}]/[\text{M}]$ das amostras

O efeito do aumento da rigidez da fase polimérica na condutividade iônica dos híbridos pode ser verificado na Figura IV.8. Nas amostras mais condutoras mostradas na Figura IV.8 (a) observa-se uma mudança de comportamento em torno de $[\text{O}]/[\text{M}] \cong 15$ ou 8 revelando que a condutividade é controlada por fenômenos distintos dependendo da concentração e da natureza do sal dopante. Para concentrações elevadas de dopante a condutividade diminui com o aumento da temperatura de transição vítrea revelando que o parâmetro predominante da mobilidade iônica é a rigidez das cadeias de PPO. Por outro lado, o segundo regime verificado nos híbridos com baixo teor de dopante é caracterizado pela independência da condutividade com a T_g . Neste caso, o aumento da condutividade com a dopagem deve estar ligado ao número de espécies condutoras nos materiais, entretanto outros efeitos podem estar envolvidos já que para uma mesma concentração catiônica a condutividade assume valores diferentes para sais distintos.

Para as amostras pouco condutoras mostradas na Fig.IV.8 (b) dopadas com NaBF_4 e KI o comportamento é independente do sal dopante. Na dopagem com esses dois sais a T_g praticamente não varia com o teor de dopante.

3. Formação de fases cristalinas nos híbridos dopados com sais de sódio

Os termogramas das amostras PPO300 e PPO2000 dopadas com sais de sódio são mostrados nas Figura IV.9 e IV.10, respectivamente. As figuras (a), (b) e (c) mostram as curvas DSC de amostras dopadas com NaI, NaClO₄ e NaBF₄ respectivamente. De maneira geral, três eventos térmicos podem ser verificados nas amostras: i) o desvio da linha base, típico da mudança de entropia associada transição vítrea, ii) um pico endotérmico alargado em torno de 100°C, devido a evaporação de água/álcool remanescente da secagem e iii) em algumas amostras fortemente dopadas nota-se um pico estreito endotérmico cujo máximo varia entre 170°C e 250°C, que pode ser atribuído ao processo de fusão de complexos e/ou derivados dos sais dopantes⁷⁻⁹. Os números indicados nas figuras indicam os eventos térmicos mais relevantes das amostras preparadas com diferentes sais.

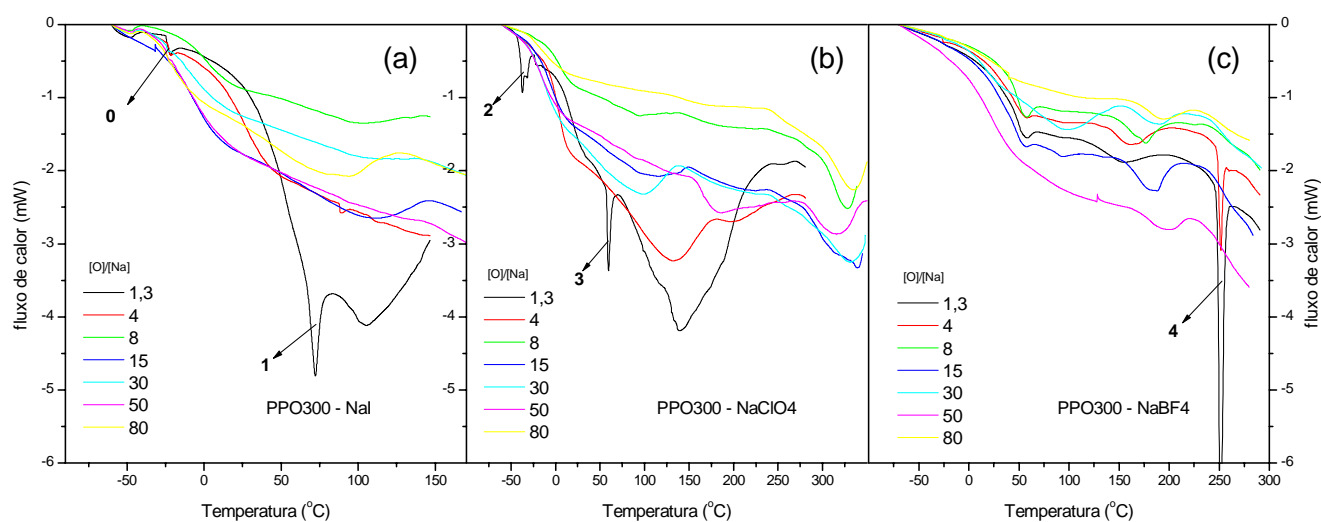


Figura IV.9 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO300 dopados com NaI (a), NaClO₄ em (b) e NaBF₄ em (c) em diferentes razões [O]/[Na].

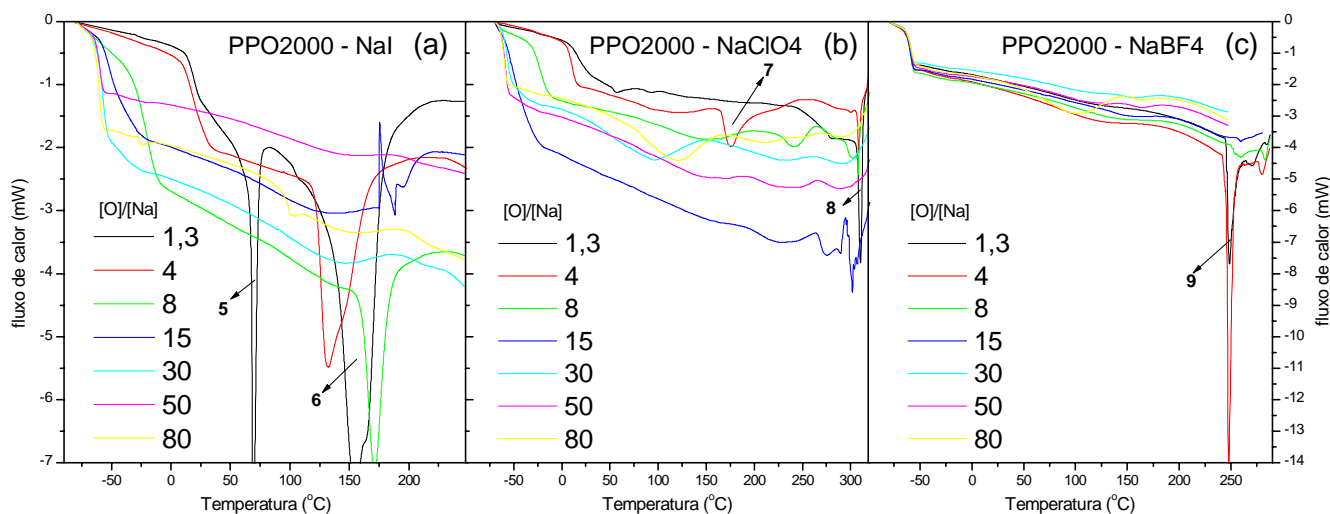


Figura IV.10 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO2000 dopados com NaI (a), NaClO₄ em (b) e NaBF₄ em (c) em diferentes razões [O]/[Na].

Pode-se notar um comportamento distinto com relação a T_g dos híbridos PPO2000 (Fig. IV.10), das amostras dopadas com NaBF₄ (c) das amostras NaClO₄ e NaI (a) e (b). Observa-se que a adição de NaBF₄ praticamente não provoca alteração na T_g , sugerindo que este sal não é solubilizado totalmente na matriz PPO2000. Na realidade, pode-se observar que mesmo a adição em quantidades moderadas ([O]/[Na]=15) leva ao aparecimento de um pico endotérmico à 250°C. Como a temperatura de fusão do NaBF₄ cristalino ocorre em 384°C (vide Tabela IV.II), possivelmente o pico de fusão em 250°C pode estar relacionado ao sal hidratado. Em comparação com as amostras análogas em matriz PPO300, nota-se que o pico relativo a fusão desta espécie cristalina não é observada em razões [O]/[Na] ≤ 8 mostrando a maior solubilidade do NaBF₄ nesta matriz. A baixa solubilidade deste sal na matriz PPO2000 pode ser uma das razões da baixa condutividade iônica dos híbridos dopados com NaBF₄.

Nas amostras dopadas com NaI (Figuras IV.9 e IV.10 (a)) a presença do pico endotérmico em torno de 170°C é observado nos híbridos PPO2000 com [O]/[Na] ≤ 15. Por outro lado, para PPO300 este pico não é observado em todo intervalo de concentração estudado, sugerindo maior de dissociação deste sal em híbridos PPO300. Além disso, os híbridos PPO300 e PPO2000 contendo [O]/[Na]=1,3 apresentam pico endotérmicos em torno de 70°C o que pode estar ligado a formação de complexos cristalinos⁷⁻⁹. É válido ressaltar que a temperatura de fusão para o PPO cristalino é 70-72°C. Considerando a fração polimérica disponível para a formação desses complexos nota-se que o calor de fusão envolvido (Tabela IV.I), é maior no caso de híbridos PPO2000 (2,42 J/g para PPO300 e 8,59 J/g para PPO2000).

Os termogramas dos híbridos PPO2000 dopados com NaClO_4 em razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ inferiores a 15 apresentam um pico endotérmico próximo a 310°C , o que não é observado em híbridos PPO300. O pico endotérmico na matriz híbrida ocorre em uma temperatura muito inferior a de fusão do sal NaClO_4 , sugerindo que a fase cristalina envolvida neste processo resulta da formação de complexos.

Como o calor molar de fusão dos sais usados na dopagem é conhecido pode-se determinar a quantidade dos sais não dissolvidos ou dos complexos e derivados dos sais dopantes rearranjados. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IV.I. A Tabela IV.II mostra as características de alguns sais para efeito de comparação com os resultados.

Tabela IV.I – Picos endotérmicos que ocorrem de híbridos dopados com sódio e seus respectivos calores de fusão¹⁰

PPO300				
dopagens	$[\text{O}]/[\text{Na}]$	pico (n°)	T(°C)	calor de fusão (J/g)
NaI	1,3	0	-22	0,15
		1	70	2,42
NaClO₄	1,3	2	-35	2,50
		3	60	2,27
NaBF₄	1,3		58	1,13
		4	250	12,42
	4	4	250	4,79

PPO2000				
dopagens	$[\text{O}]/[\text{Na}]$	pico (n°)	T(°C)	calor de fusão (J/g)
NaI	1,3	5	70	8,59
		6	152	46,17
NaClO₄	1,3	7	175	6,99
		8	310	6,11
NaBF₄	1,3	9	250	7,49
	4	9	250	13,81

Tabela IV.II – Características físicas de alguns dos sais utilizados na dopagem do híbridos¹⁰

	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade (g/cm ³) (a frio)	Calor de fusão padrão (cal/g.mol - cal/g)
NaClO₄	482	208	
NaI	651	184	5340 - 35,1
NaBF₄	384	108	
NaCl	800		7220 - 123,5
NaCF₃SO₃	253-255		

Nota-se em todas as composições que o pico alargado em 100°C , atribuído a presença de água de hidratação nas amostras, se desloca em função da concentração, o que pode estar ligado a acentuação do caráter higroscópico das amostras com a concentração do sal. Para confirmar que este pico deve-se à evaporação de voláteis e comprovar o caráter reversível da fusão dos diferentes sais foram realizadas medidas de DSC em um ciclo de aquecimento-resfriamento de algumas amostras. A

Figura IV.11 mostra o aspecto dessas curvas. Pode-se observar o pico exotérmico no resfriamento, nas amostras PPO300 e PPO2000 dopadas com NaBF_4 , o que sugere a recristalização deste composto durante o resfriamento. Nas amostras de PPO2000 dopadas com NaI , não se observa durante o resfriamento, o pico exotérmico correspondente ao pico endotérmico em 70°C , revelando a baixa estabilidade da fase. Comportamento análogo pode ser verificado nas amostras PPO300 dopadas com NaBF_4 , NaI e NaClO_4 , quanto aos picos situados entre 58 e 70°C , onde não observa-se os eventos térmicos endotérmicos correspondentes no resfriamento. Além disso, conforme mostrado na Tabela IV.I os calores envolvidos nesses eventos são $1,13$, $2,42$ e $2,27$ J/g para os sais de NaBF_4 , NaI e NaClO_4 respectivamente e mostra a menor eficiência para a formação desse complexo no caso de dopagens com NaBF_4 .

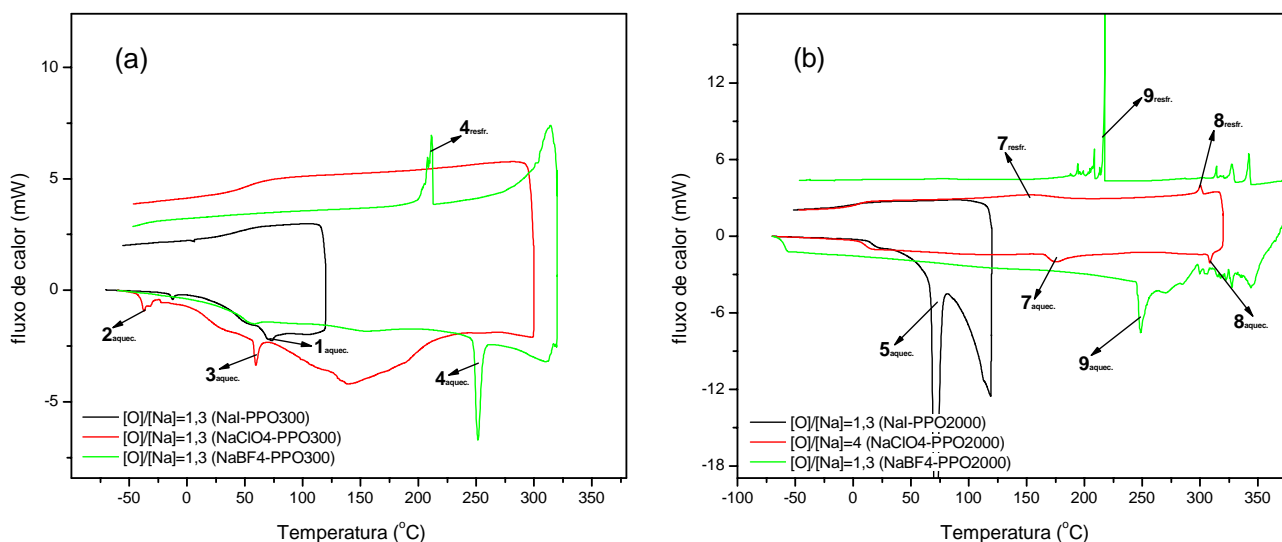


Figura IV.11 – Curvas DSC sob rotina aquecimento-resfriamento para híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com sais de sódio. Os números indicados no picos mostram representam a fusão e a recristalização do sal dopante.

O comportamento irreversível dessas transformações observadas para os picos em 58 - 70°C , seja nos híbridos PPO300 dopados com NaBF_4 , NaI e NaClO_4 ou nos PPO2000 dopadas com NaI pode sugerir a formação de complexos semelhantes formados possivelmente, ora do cátion com os agrupamentos tipo uréia, nas amostras PPO300, ora do cátion com os oxigênios do tipo éter nas amostras PPO2000.

3. Formação de fases cristalinas nos híbridos dopados com sais de potássio

Os termogramas dos híbridos PPO300 e PPO2000 dopados com potássio são mostrados nas Figura IV.12 e IV.13, respectivamente. As Figuras (a), (b) e (c) mostram as curvas DSC de amostras dopadas com KI, KCSN e KCF_3SO_3 respectivamente. O caráter reversível de algumas transformações que ocorrem acima da temperatura ambiente foi confirmada pelas medidas cíclicas cujas as curvas típicas são mostradas na Figura IV.14.

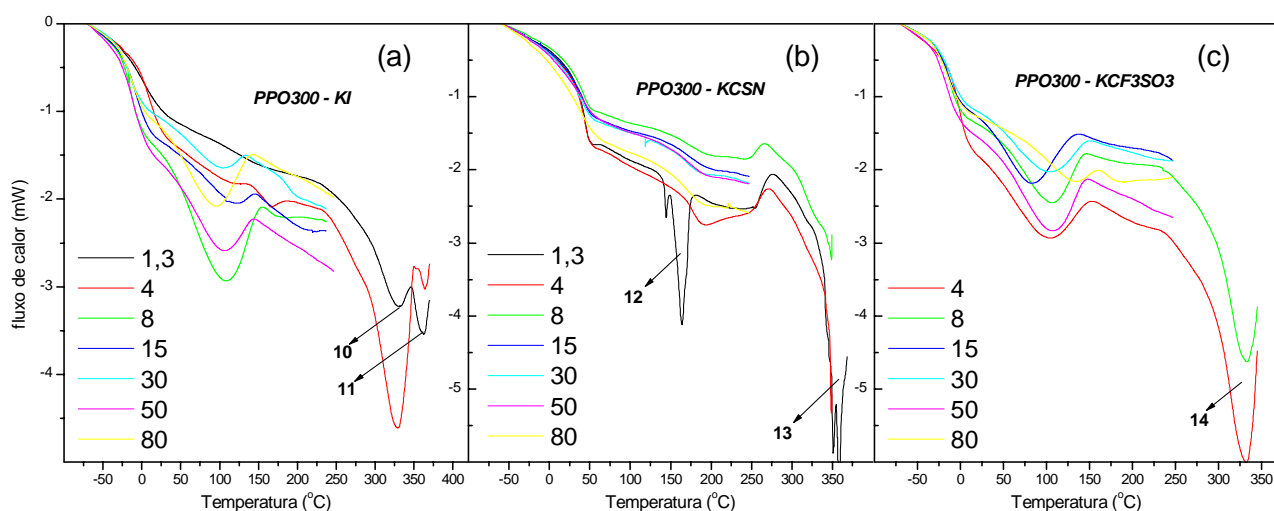


Figura IV.12 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO300 dopados com KI (a), KCSN em (b) e KCF_3SO_3 em (c) em diferentes razões [O]/[Na].

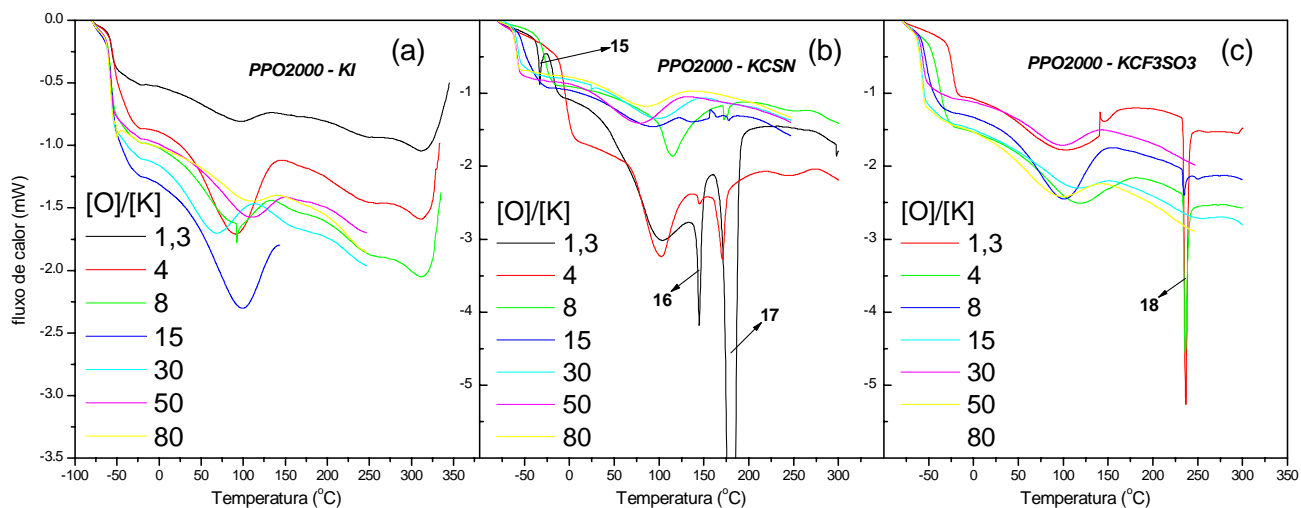


Figura IV.13 – Análises térmicas DSC de híbridos PPO2000 dopados com KI (a), KCSN em (b) e KCF_3SO_3 em (c) em diferentes razões [O]/[K].

Assim como no caso do pior condutor iônico preparado com sais de sódio, os valores da T_g das amostras dopadas com KI (maus condutoras), são praticamente invariantes com a concentração do dopante. Nessas amostras não foi possível detectar a fusão do KI devido à temperatura elevada do

processo, 681°C. Por outro lado nas amostras PPO300 dopadas com KI em teores $[O]/[K] \leq 4$ (Fig. IV.12) observa-se a presença de dois picos exotérmicos acima de 310°C, que também são verificados nas amostras dopadas com KCSN e KCF_3SO_3 e podem indicar a fusão dos agrupamentos uréia que ocorre nesta região de temperatura.

Tabela IV.III – Picos endotérmicos que ocorrem de híbridos dopados com potássio e seus respectivos calores de fusão¹⁰

		PPO300			
dopagens	[O]/[K]	pico (n°)	T(°C)	calor de fusão (J/g)	
KI	1,3	10	330	6,20	
		11	360	6,12	
	4	10	330	35,53	
		11	360	4,50	
KCSN	1,3	12	160	11,70	
		13	355	6,86	
KCF₃SO₃	4	14	330	2,85	

		PPO2000			
dopagens	[O]/[K]	pico (n°)	T(°C)	atribuição	
KI	1,3	-----	-----	-----	
KCSN	1,3	15	-30	0,26	
		16	144	3,45	
		17	180	47,90	
KCF₃SO₃	4	17	180	4,03	
	4	18	237	12,27	
	8			4,73	

Tabela IV.IV – Características físicas de alguns dos sais utilizados na dopagem do híbridos¹⁰

	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade (g/cm ³) (a frio)	Calor de fusão padrão (cal/g.mol - cal/g)
KI	681	127,5	4100 - 24,7
KCSN	173	177	2250 - 23,1
KCI	776	34,7	
KCF₃SO₃	236-241		

As amostras com altos teores de KCSN apresentaram picos endotérmicos em torno de 170°C, atribuídos a fusão do sal dopante nos híbridos PPO300 e PPO2000, pode-se verificar a presença de um outro pico em -32°C no híbrido PPO2000 com $[O]/[K]=1,3$, que apesar da temperatura baixa do evento, pode estar ligado formação de complexos do sal com a matriz. Nas amostras dopadas com KCF_3SO_3 com $[O]/[K]=4$ e 8 nota-se a fusão do sal cristalino em 237°C para amostras PPO2000 com calores de fusão de 12,27 e 4,73 J/g, respectivamente.

Foram realizadas análises DSC empregando uma programação cíclica de temperatura aquecimento-resfriamento. A Figura IV.14 (a) e (b) mostram as curvas correspondentes as amostras PPO300 (a) e PPO2000 (b) contendo elevado teor de dopante (KI, KCSN e KCF_3SO_3). Para os sais de

KCSN e KCF_3SO_3 pode-se verificar a fusão dos sais durante o aquecimento e a re-cristalização (pico exotérmico) durante o resfriamento o que confirma a atribuição dada a estes picos. Como era esperado a evaporação dos voláteis se manifesta somente durante o aquecimento.

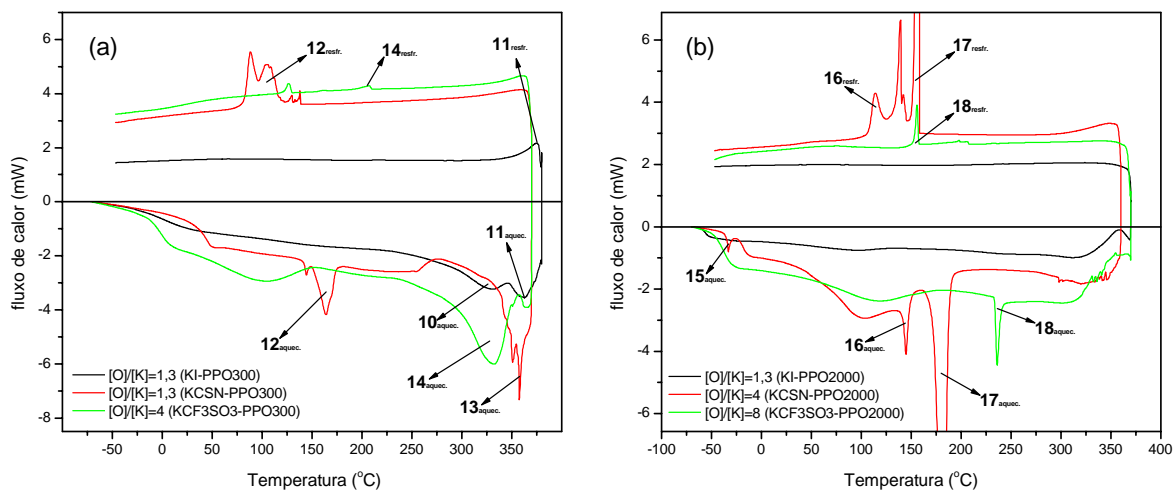


Figura IV.14 – Curvas DSC sob rotina aquecimento-resfriamento de híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com sais de potássio. As letras A e B representam a fusão e a recristalização do sal dopante.

A presença de cristais não dissolvidos ou re-precipitados do sal dopante também podem ser verificados pelos difratogramas de raios X mostrados na Figura IV.15 de híbridos dopados com KCSN e preparados a partir de matrizes PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 em (c).

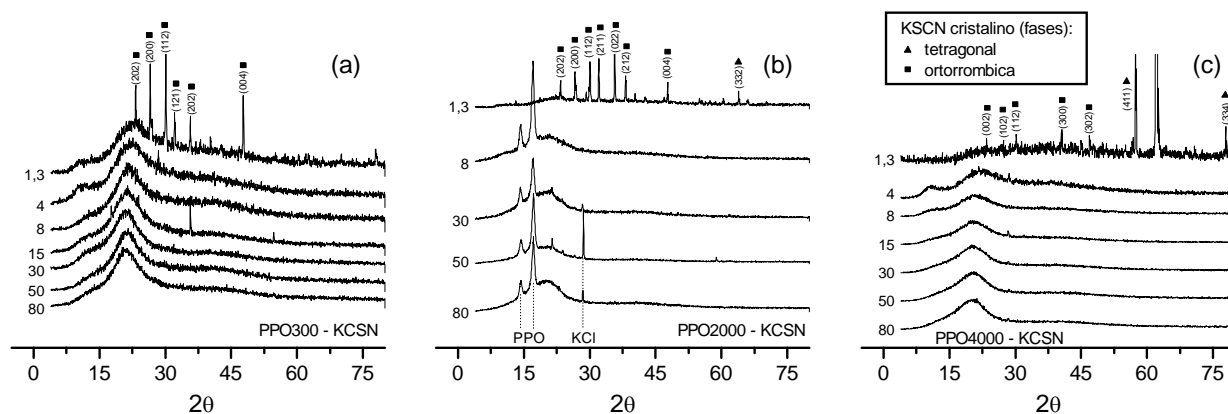


Figura IV.15 – Difratogramas de raios X de amostras híbridas PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KCSN em diferentes teores. Os picos observados nas figuras indicam a presença do KCSN cristalino.

Pode-se observar a presença de cristais não dissociados nos materiais independente da MM do polímero. Observa-se também para amostras PPO2000 picos de difração do PPO cristalino, entretanto cristalização do polímero é aleatória, mesmo porque para o PPO4000, que tem maior facilidade de cristalizar, não há indícios de cristais da fase polimérica. Este comportamento indica que a cristalização do PPO nesses materiais esta ligada a fatores não controlados na síntese ou na secagem

das amostras. Observa-se na amostra PPO4000 dopada com $[O]/[K]=1,3$ a presença de picos de difração contidos no perfil de difração do KCSN entretanto os picos 100% da amostra não coincidem com os picos do sal cristalino. Este comportamento pode indicar a cristalização preferencial em uma direção do KI quando recristalizado no híbrido.

Diferentemente das análises de DSC dos híbridos dopados com KI os difratogramas para as mesmas amostras são conclusivos quanto a presença de KI insolúveis nessas amostras. A Figura IV.16 mostra os difratogramas de raios X para amostras PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 em (c) dopadas com KI. Pode-se observar os picos relativos as difrações do sal cristalino de KI. Um efeito interessante é observado quanto a presença destas fase em função da concentração. Para o PPO4000 observa-se precipitados de KI para $[O]/[K] \leq 50$, já nas PPO2000 para $[O]/[K] \leq 30$ e nas PPO300 se observa as difrações características do KI somente nas amostras com o maior teor de dopante, e ainda com picos de baixa intensidade. Este comportamento sugere que a facilidade de dissociação do KI seqüência: $PPO300 > PPO2000 > PPO4000$. Assim como nas amostras dopadas com $NaBF_4$, nas amostras dopadas com KI a presença de sal insolúvel na matriz híbrida limita a presença de íons livres responsáveis pelo transporte de cargas no material gerando materiais com baixa condutividade. Nessas amostras não se observou picos adicionais atribuídos à formação de espécies complexadas tipo sal-polímero.

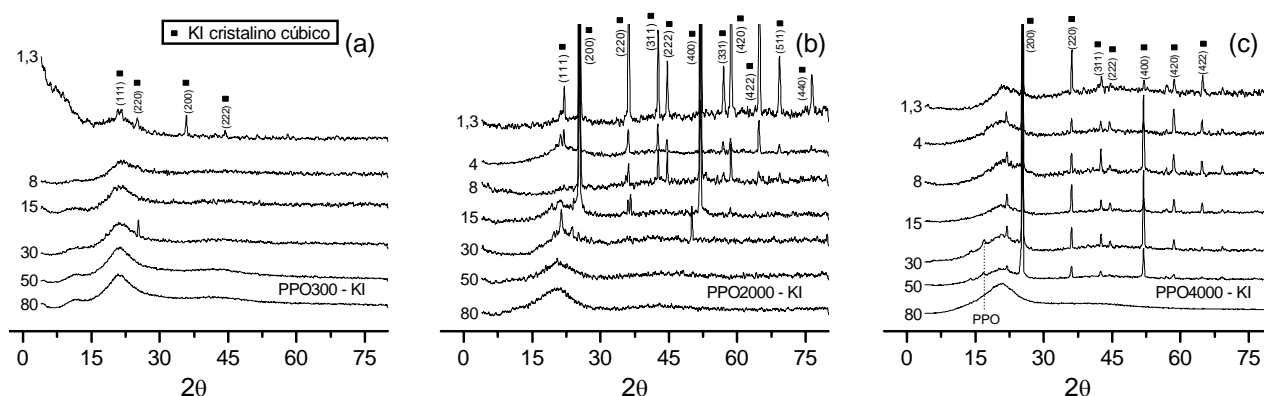


Figura IV.16 – Difratogramas de raios X de amostras híbridas PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KI em diferentes teores. Os picos indicam a presença do KI cristalino.

Apesar dos resultados obtidos mostrarem claramente que a presença de sais cristalinos insolúveis nas amostras levam a materiais de baixa condutividade conforme já verificado em estudos com amostras similares apresentadas no Cap III. As causas da formação de fase cristalina de PPO não estão bem claras. As análises de difração de raios X, apresentadas na Figura IV.17, de amostras dopadas com KCF_3SO_3 mostram a tendência de cristalização do PPO. Fica claro que o aparecimento

destas fases cristalinas não está ligado à concentração de dopante, entretanto estes cristais de PPO são observados somente em híbridos PPO2000 e PPO4000. Por outro lado, a fusão da fase cristalina do PPO não foi evidenciada por DSC, sugerindo que o processo de cristalização ocorre preferencialmente na superfície da amostra. Para comprovar esta hipótese as amostras foram medidas nas superfícies dos dois lados da amostra. Os difratogramas da amostra medida em ambas as superfícies revelam as mesmas difrações, mostrando a inviabilidade da hipótese de cristalização preferencial na superfície. É mostrada a difração do KCF_3SO_3 cristalino indicado por um asterísco.

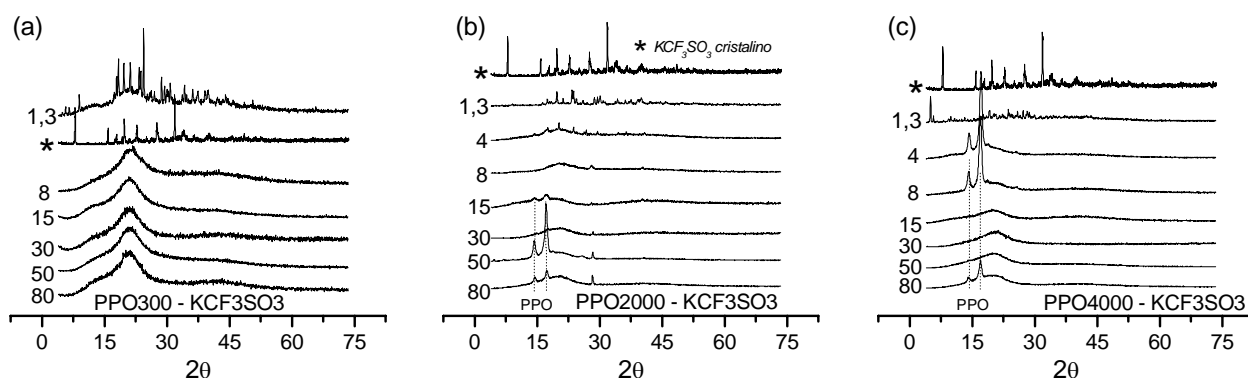


Figura IV.17 – Difratogramas de raios X de amostras híbridas PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KCF_3SO_3 em diferentes teores. Observa-se a presença de PPO cristalino nas amostras PPO2000 e PPO4000. É mostrada a difração do KCF_3SO_3 cristalino indicado por um asterísco

4. Conclusões parciais do capítulo

Neste capítulo foram apresentados resultados inéditos sobre híbridos siloxano-PPO dopadas com sais de potássio e de sódio. Foram estabelecidas seqüências de condutividade e de solubilidade para sais de sódio e de potássio em matrizes híbridas preparadas com PPO de MM= 300, 2000 e 4000 g/mol. As evoluções dos valores de condutividade foram atribuídas à quantidade de íons livres em cada composição e à mudanças na mobilidade das cadeias poliméricas induzidas pela dopagem em teores elevados. Evidenciou-se a afinidade de solvatação de alguns sais (NaBF_4 e KI) com os agrupamentos tipo uréia nas extremidades das cadeias e foi mostrado que a afinidade de solvatação pelos oxigênios tipo éter da cadeia polimérica resultam no aumento de ligações cruzadas afetando a T_g . Foi mostrado que a presença de precipitados de sais dopantes insolúveis nos híbridos geram materiais de baixa condutividade.

A seqüência de condutividade encontrada nas amostras dopadas com sais de **potássio** com $[\text{O}]/[\text{K}]=8$ foi a seguinte: $\text{KCF}_3\text{SO}_3 > \text{KCSN} >> \text{KI}$. Por outro lado, foi mostrado pelas análises dos difratogramas de raios X que a seqüência de solubilidade encontrada nas dopagens com KI é:

PPO300>>PPO2000>PPO4000, o que foi atribuído a maior facilidade de dissociação do KI nos agrupamentos tipo uréia da extremidade das cadeias. A seqüência de condutividade encontrada nas amostras dopadas com sais de **sódio** com $[O]/[K]=15$ foi a seguinte: **NaClO₄>NaI>>NaBF₄**. Foi verificado que nas amostras pouco condutoras dopadas com NaBF₄ e KI o comportamento é dependente do sal dopante. Nas amostras dopadas com KI a condutividade é praticamente independente da *T_g*, sugerindo que o aumento da rigidez das cadeias pela dopagem não afeta de maneira considerável a mobilidade iônica. Por outro lado, nas amostras dopadas com NaBF₄ a *T_g* praticamente não varia enquanto a condutividade diminui com o teor de dopagem, mostrando comportamento diferenciado nessas dopagens.

Referências do capítulo

- 1 JUDEINSTEIN, P., TIMAN, J., STAMM, M., SCHMIDT, H., **Chem. Mater.**, n. 6, p.127, 1994.
- 2 CARLOS, L.D., BERMUDEZ, V. de Z., SÁ FERREIRA, R.A., **J. Non-Cryst. Sol.**, n. 247, p. 203, 1999.
- 3 NISHIO, K., TSUCHIYA, T., **Solar Energy Mater. & Solar Cells**, n. 68, p. 295, 2001.
- 4 WATANABE, M., ITOK, M., SANUI, K., OGATA, N., **Macromolecules**, n. 20, p. 569, 1987.
- 5 CAMERON, G.G., INGRAM, M.D., SORRIE, G.A., **J. Chem. Soc.**, v. 1, n. 83, p. 3345, 1987.
- 6 STEVENS, J.R., SCHANTZ, S., **Polym. Comm.**, n. 29, p. 330, 1998.
- 7 ANDREEV, Y.G., BRUCE, P.G., **Electrochimica Acta**, n. 45, p. 1417-1423, 2000.
- 8 GADJOUROVA, Z., ANDREEV, Y. G., BRUCE, P.G., **Chem. Mater.**, n. 13, p. 1282, 2001.
- 9 GOLODNITSKY, D., PELED, E., **Electrochim. Acta**, in press.
- 10 **Handbook of Chemistry and Physics**, (Ed.) WEAST, R.C., SELBY, S.M., HODGMAN, C.D., The chemical Rubber Co., 1964.

CAPÍTULO V

resultados e discussão

Nanoestrutura de híbridos

Neste capítulo serão apresentados resultados relacionados a estrutura nanoscópica dos híbridos PPO300, PPO2000 e PPO4000 dopados com sais de sódio e potássio. Os aspectos nanoestruturais foram analisados por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) assumindo que os híbridos podem ser descritos por um modelo de duas densidades eletrônicas (sistema bifásico) constituído pelas “partículas” de siloxano dispersas na “matriz” polimérica de PPO (vide teoria no Anexo I). O espaçamento regular entre as partículas de siloxano imposto pelo tamanho das cadeias de PPO resulta em efeitos de correlação espacial que se manifesta pela presença de um pico alargado nos espectros de SAXS. Os parâmetros nanoestruturais d_s e L_c , (distancia de correlação entre a partículas e o tamanho dos domínios em correlação, respectivamente) avaliados nas amostras, são mostrados na figura V.1 Os resultados apresentados ao longo deste capítulo mostram que os diferentes sais dopantes empregados neste estudo afetam de maneira significativa a correlação espacial entre as partículas de siloxano, refletindo as mudanças induzidas pela dopagem na matriz polimérica.

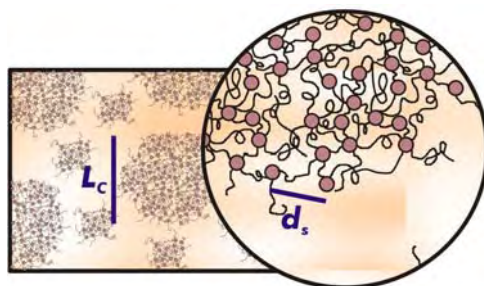


Figura V.1 – Representação esquemática da distância de correlação, d_s , e do tamanho dos domínios em correlação, L_c .

1. Nano-estrutura de híbridos dopados com sais de sódio

A série de amostras dopadas com sódio foram estudadas por espalhamento de raios X a baixo ângulo visando analisar os efeitos da dopagem e da massa molecular do PPO na nano-estrutura dos materiais. A Figura V.2 apresenta o gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, medidas a temperatura ambiente para os híbridos preparados com PPO de massas moleculares de 300 (a) e 2000 (b) g/mol e dopados com diferentes quantidades de NaI. As amostras com baixo teor de dopante apresentam um pico de correlação espacial que resulta de fenômenos de interferência causados pela presença de agregados siloxano presentes na extremidade das cadeias poliméricas^{1,2}. Nas amostras mais dopadas este pico não aparece observando-se apenas um espalhamento mais intenso na região de baixo ângulo. Além disso, com o aumento do

teor de dopante o pico de correlação desloca-se, na maioria dos casos, para a região de mais baixo ângulo e sua intensidade diminui.

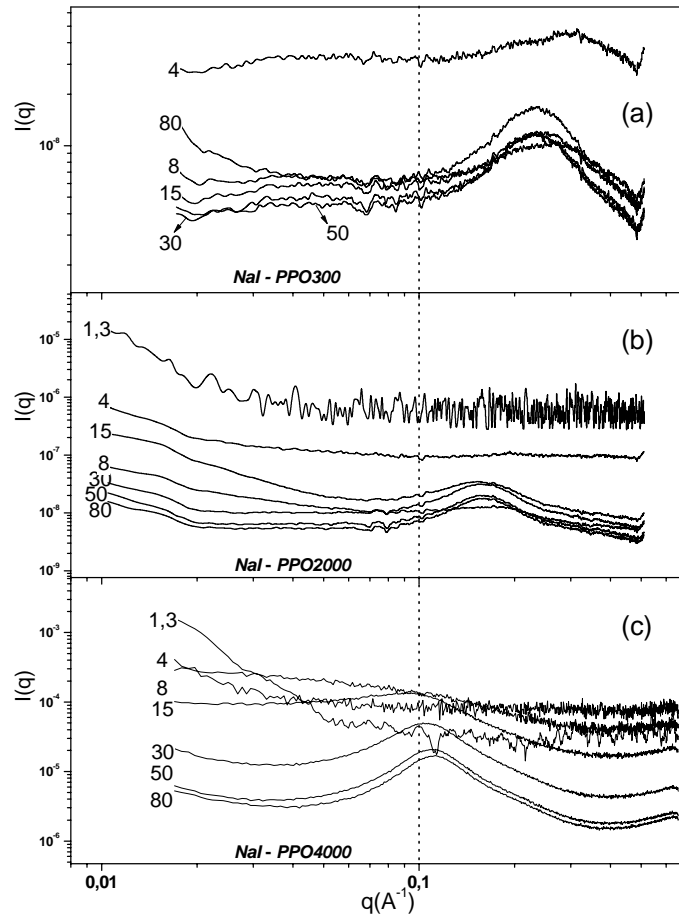


Figura V.2 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, medidos a temperatura ambiente de amostras híbridas dopadas com NaI com diferentes razões $[O]/[Na]$ preparadas com PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).

Comportamento análogo também é observado nas amostras híbridas dopadas com NaClO_4 e NaBF_4 , mostrados nas Figuras V.3, e V.4, respectivamente (PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c)). A diminuição da intensidade do pico com o aumento do teor de dopante pode estar relacionado com o aumento da densidade eletrônica da matriz orgânica. Em outras palavras, a dissolução dos sais na fase polimérica leva a diminuição do contraste associado à diferença de densidade eletrônica entre os agregados siloxanos e as cadeias poliméricas. Quando a densidade eletrônica associada a fase siloxano se iguala a densidade eletrônica da fase polimérica o pico de correlação não é mais observado. A partir desta condição, o espalhamento a baixo ângulo observado pode resultar da presença de fases minoritárias: volume livre e fases terciárias precipitadas.

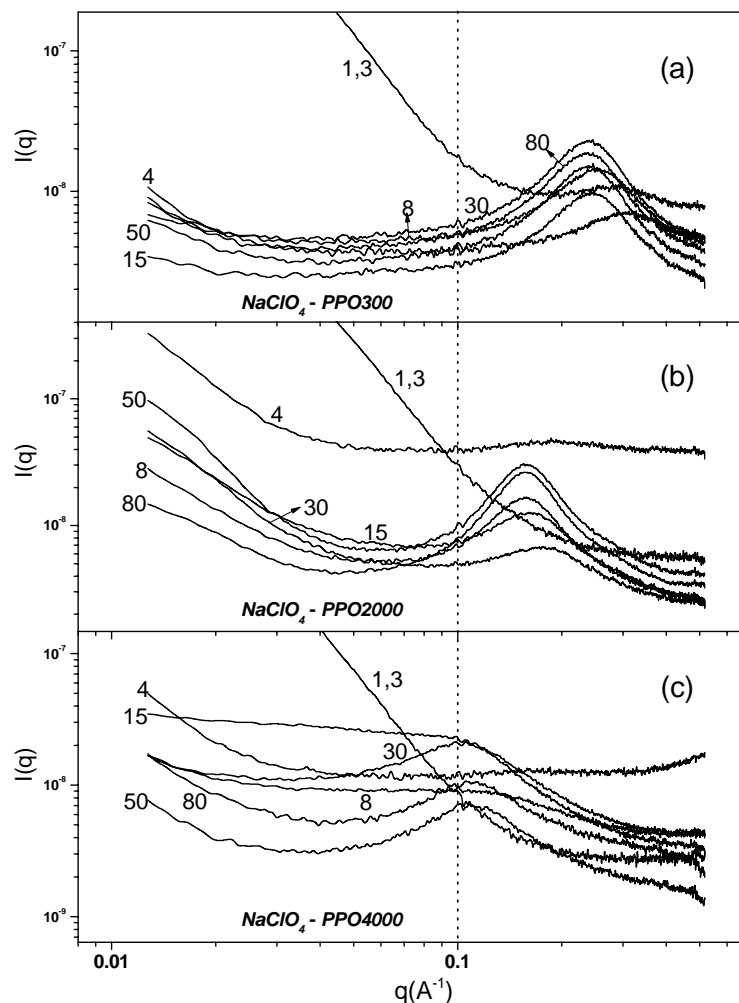


Figura V.3 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, de híbridos dopados com NaClO_4 com diferentes razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ preparadas com PPO de massas moleculares de PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).

Um comportamento observado com todas as amostras estudadas é o deslocamento do máximo do pico de correlação ($q_{m\acute{a}x}$) em função da massa molecular do híbrido. Através da equação 12 do anexo I pode-se obter o valor da distância média ($d_s = 2\pi/q_{m\acute{a}x}$) entre as partículas de siloxanos espacialmente correlacionadas. A Figura V.5 mostra o gráfico log-log de d_s em função da massa molecular. A dependência linear de d_s com a massa molecular do híbrido é praticamente independente do sal utilizado na dopagem. Isto demonstra que o pico de correlação se deve ao espaçamento dos grupos siloxano imposto pelo tamanho das cadeias de PPO.

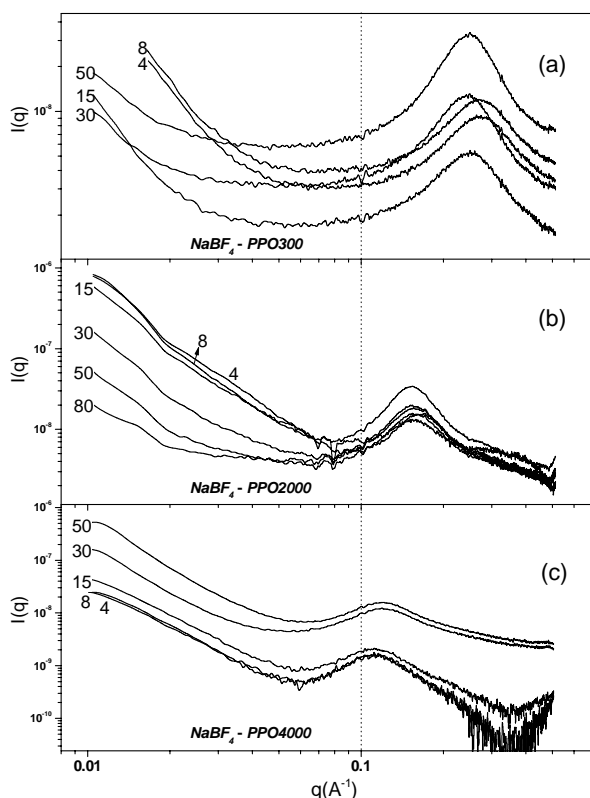


Figura V.4 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, de híbridos dopados com NaBF_4 com diferentes razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 (c) g/mol.

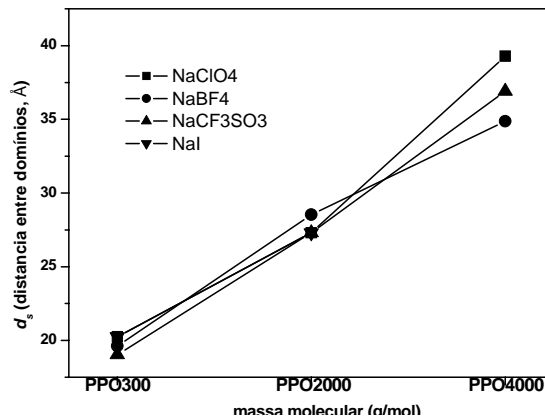


Figura V.5 – Valor de d_s calculado através da média dos valores em $q(\text{Å}^{-1})$ dos máximos dos picos de correlação em função da massa molecular do polímero na amostra para todos os sais de sódio estudados

A Figura V.6 (a), (b) e (c) mostra o efeito do teor de dopante na distancia de correlação d_s dos híbridos PPO300, PPO2000 e PPO4000, respectivamente. De maneira geral, para todas as amostras a distancia d_s diminui com o aumento do teor de dopante a partir da razão $[\text{O}]/[\text{Na}]=15$. Esta retração da rede do polímero pode resultar do aumento do número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas com o aumento da dopagem, o que causa a aproximação das partículas de siloxano. Entretanto, para amostras dopadas com NaBF_4 o efeito observado é menos intenso. A dopagem dos híbridos PPO300 com NaI e NaClO_4 resultam em uma diminuição mais intensa de d_s sugerindo uma maior eficiência desses sais para formar ligações cruzadas. Este efeito também é observado nos híbridos PPO2000 e PPO4000 dopados com NaClO_4 e não pode ser verificado nas amostras contendo elevados teores de NaI devido a ausência do pico de correlação. Este resultado está de acordo com a evolução dos valores de T_g encontrado para esses sais, mostrados no capítulo anterior, no qual se observou variações significativas da T_g com o aumento do teor de dopante para $[\text{O}]/[\text{Na}] \leq 15$.

Um comportamento particular é observado nos híbridos PPO2000 e PPO4000 dopados com NaBF_4 onde observa-se um aumento de d_s com o aumento do teor de dopante. Estes resultados estão de acordo com as observações reveladas pelas medidas de condutividade, DSC e DRX que evidenciaram a baixa solubilidade do NaBF_4 nos híbridos PPO2000 e PPO4000. A presença de precipitados pode levar um pequeno desemaranhamento das cadeias do PPO aumentando assim a distância d_s .

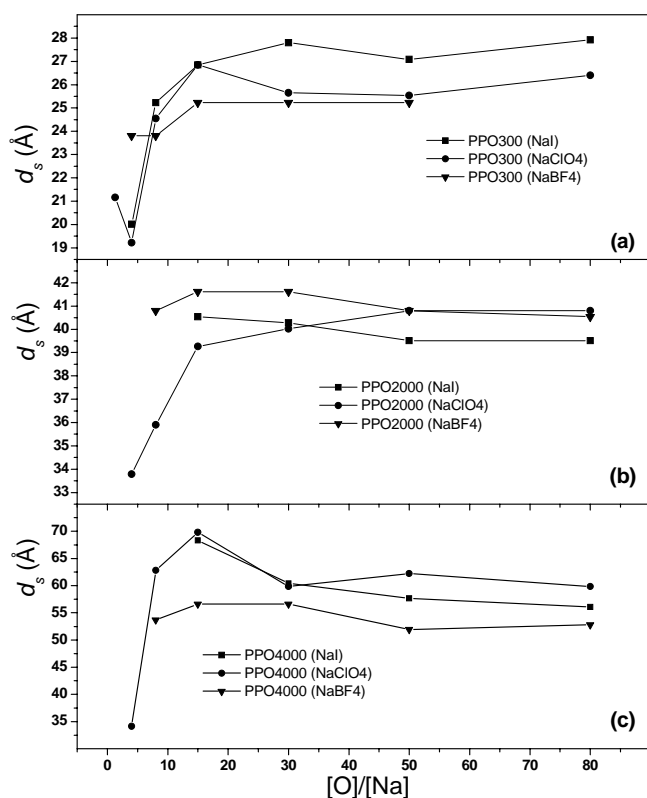


Figura V.6 – Distância de correlação d_s em função da concentração de dopante para os diferentes sais de sódio e PPOs estudados.

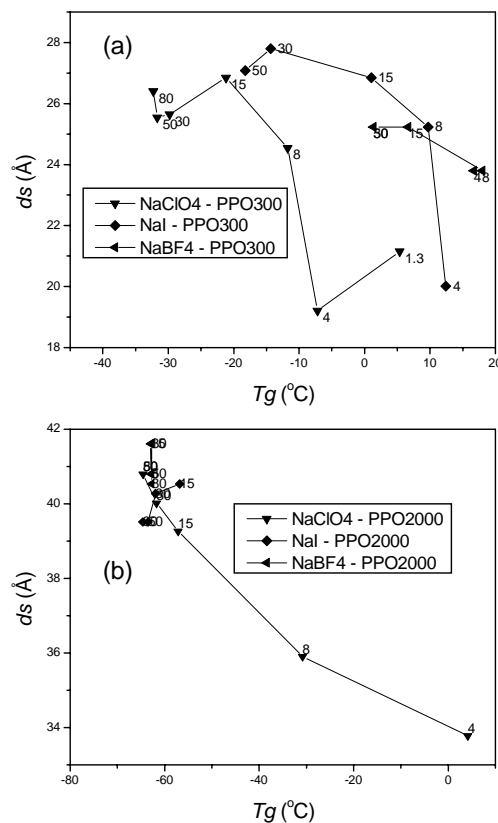


Figura V.7 – Valor de d_s em função da T_g para os diferentes sais de sódio e PPOs estudados.

Pode-se observar na Figura V.7 que a variação da distância de correlação (d_s) em função da T_g é mais importante nas amostras mais condutoras, híbridos PPO2000 dopados com NaClO_4 . Este comportamento mostra que em dopagens com NaClO_4 existe uma boa correlação entre os valores de d_s e a T_g revelando que para este sal, a solubilidade é elevada resultando em mudanças nas propriedades térmicas que são consequência da evolução nano-estrutural.

Outro aspecto interessante é revelado nos híbridos PPO300, onde nota-se (Fig. V.7 (a)) que d_s é independente da T_g para $[O]/[Na] < 8$ e a partir desse valor d_s diminui de forma acentuada. Esta diminuição é coincidente com a região onde a condutividade diminui com o aumento do teor de

dopante (Fig. IV.3 (b)). Assim sendo, é demonstrado que os efeitos de retração da matriz híbrida causadas pela dopagem com teores $[O]/[Na] < 8$ são os principais responsáveis pela redução da mobilidade iônica. Tanto a formação de ligações cruzadas como a formação de complexos PPO-sal podem ser os causadores desta retração da matriz polimérica.

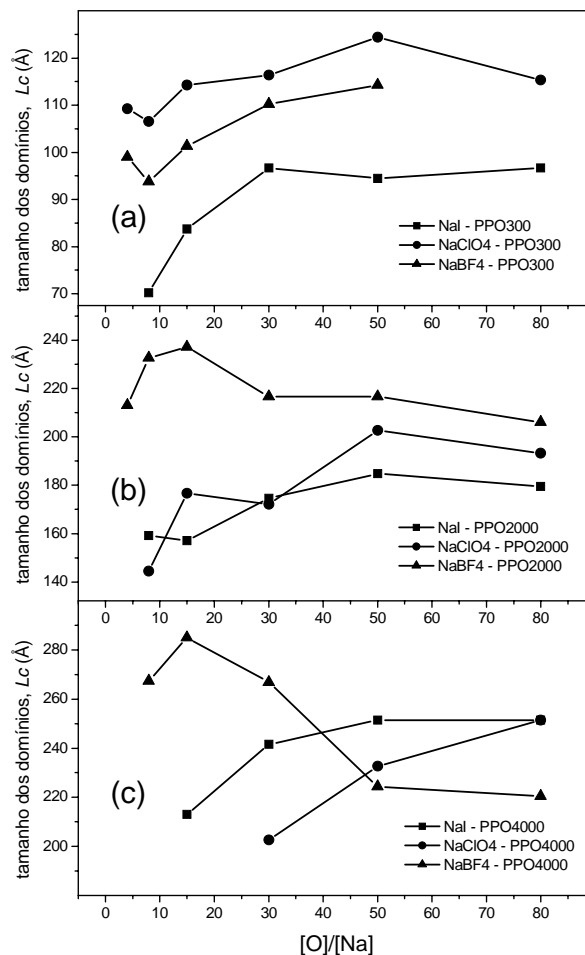


Figura V.8 – Tamanho dos domínios em correlação (L_c) de híbridos dopados com NaI, $NaClO_4$ e $NaBF_4$ preparados com matrizes PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).

A partir da largura a meia altura (β) do pico de correlação das curvas SAXS pode-se determinar o tamanho das regiões de correlação espacial empregando a relação $L_c = 4\pi/\beta$. A evolução de L_c em função da concentração de dopante é mostrada na Fig.V.8. Nas amostras dopadas com NaI e $NaClO_4$ observa-se uma diminuição do tamanho dos domínios de correlação com o aumento da concentração de sal, sendo que a variação do tamanho dos domínios é maior à medida que a massa molecular do PPO aumenta ($PPO4000 > PPO2000 >> PPO300$). Este comportamento evidencia uma excelente relação entre o tamanho da correlação espacial dos agregados siloxano com a distância d_s .

demonstrando que a dissociação preferencial sob os oxigênios éter poliméricos causa a retração da distância de correlação e consequente diminuição do tamanho dos domínios. A influência da concentração na variação do tamanho dos domínios é mais significativa nos híbridos PPO4000 NaClO₄, nos quais observou-se melhores propriedades de condução. Nas amostras dopadas com NaBF₄ a adição crescente do sal favorece o aumento do tamanho dos domínios de correlação e de d_s . Além disso, os valores de T_g encontrado para estas amostras são os mais baixos dentre os sais de sódio estudado. Esses fatores sugerem uma solvatação preferencial do NaBF₄ pelos oxigênios nos agrupamentos uréia, presentes entre a extremidade das cadeias de PPO e as partículas de siloxano.

2. Nano-estrutura de híbridos dopados com sais de potássio

De maneira geral, as curvas de SAXS das amostras dopadas com potássio seguem a mesma tendência das amostras dopadas com sódio, quanto ao comportamento em função da massa molecular do híbrido e quanto ao efeito da variação da posição do pico de correlação em função da concentração de dopante.

As Figuras V.9 e V.10 mostram as curvas de SAXS para amostras PPO300 (a) PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas com KCF₃SO₃ e KCSN com diferentes teores de dopante. Independente da massa molecular do híbrido, observa-se que nas amostras mais concentradas a diminuição da intensidade do pico de correlação atribuída ao aumento da densidade eletrônica da matriz orgânica. A dissociação dos sais na fase polimérica leva a diminuição do contraste associado a diferença de densidade eletrônica entre os agregados siloxanos e as cadeias poliméricas. A facilidade de dissociação destes sais na matriz híbrida também é observada nos termogramas mostrados anteriormente, no qual verificou-se a variação da T_g com o teor de dopagem, atribuído a maior tendência desses sais em formar ligações cruzadas gerando materiais mais rígidos, na realidade observa-se que quando um sal se dissocia bem na matriz diferentes fenômenos coexistem devido a esta dissociação: boa condutividade devido ao número de espécies transportadoras de cargas, aumento da T_g , uma vez que apenas espécies bem dissociadas contribuem para este aumento e a diminuição da distancia de correlação espacial entre as partículas de siloxano presentes nas extremidades das cadeias de PPO.

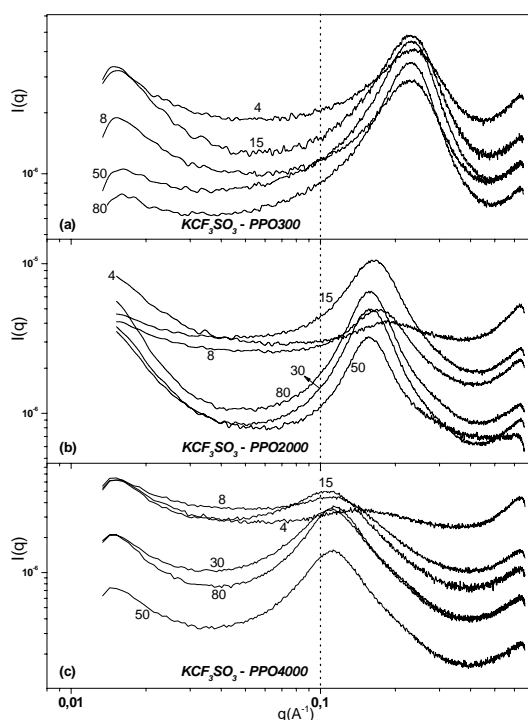


Figura V.9 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, dos híbridos dopados com KCF_3SO_3 com diferentes razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 g/mol (c).

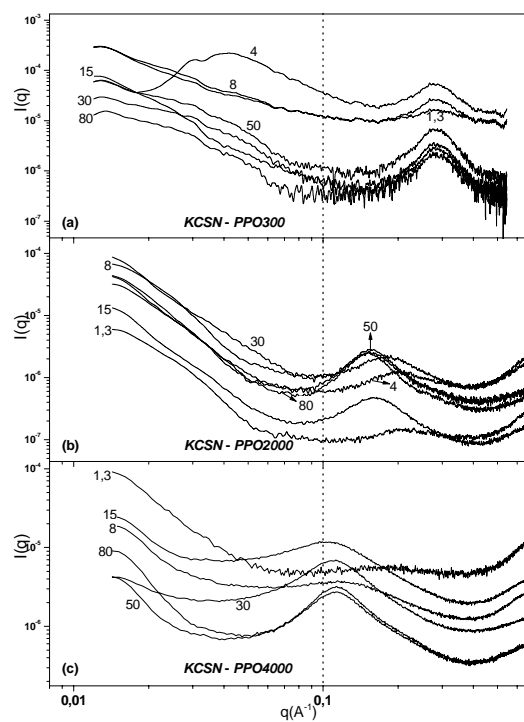


Figura V.10 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, dos híbridos dopados com KCSN com diferentes razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 g/mol (c).

Nota-se na Figura V.11 referente às amostras dopadas com KI que a diminuição da intensidade do pico de correlação com o aumento da concentração de dopagem é menos significativa em relação às amostras KCF_3SO_3 e KCSN. Este comportamento, juntamente com resultados do capítulo anterior revela a dificuldade do KI se dissociar na fase polimérica. Observou-se no capítulo anterior que condutividade obtida pela dopagem com KI é a menor dentre os sais de potássio estudados.

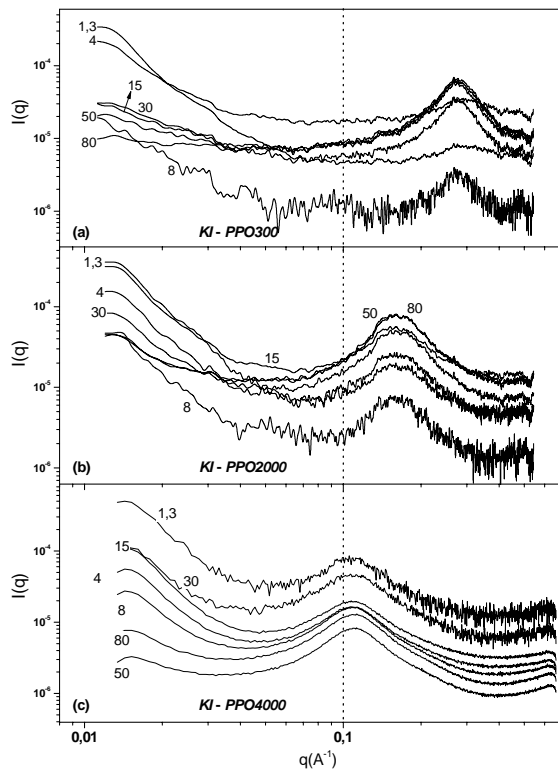


Figura V.11 – Gráfico bi-logarítmico da intensidade de SAXS $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q(\text{Å}^{-1})$, medidos a temperatura ambiente de amostras -PPO dopadas com KI com diferentes razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ preparadas com PPO de massas moleculares de 300 (a), 2000 (b) e 4000 (c) g/mol.

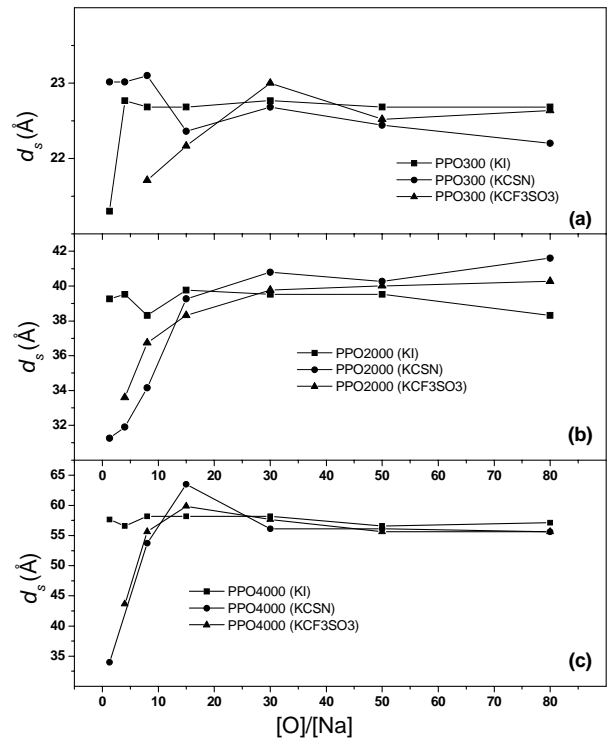


Figura V.12 – Valor de d_s em função da concentração de dopante para os diferentes sais de potássio e de PPOs estudados

Os valores de d_s para os híbridos PPO300, PPO2000 e PPO4000 dopados com KCF_3SO_3 , KCSN e KI são mostrados na Figura V.12. Nas amostras PPO2000 e PPO4000 dopadas com KCF_3SO_3 e KCSN o aumento de d_s com a diminuição do teor de dopante nas amostras com $[\text{O}]/[\text{K}] \leq 15$ reflete a aproximação dos agregados de siloxano das extremidades das cadeias poliméricas como resultado da diminuição do número de ligações cruzadas encontradas para estes sais. O efeito da dopagem com KI na evolução de d_s é muito pequeno o que pode resultar da baixa dissociação do sal na fase polimérica. Observou-se no capítulo anterior, que os valores de T_g encontrado para a série KI - PPO2000 não variam com a concentração de dopagem, sugerindo que os efeitos revelados por técnicas diferentes são causados pelo mesmo fenômeno da insolubilidade do sal na matriz polimérica.

A Figura V.13 mostra os valores de d_s em função da T_g para híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b). Nos híbridos PPO2000 dopado com KCF_3SO_3 , KCSN e NaClO_4 observa-se uma diminuição monotônica de d_s com o aumento da T_g . Este comportamento juntamente com o fato dessas amostras apresentarem melhores características de condução revela que esses sais são dissolvidos com

relativa facilidade nas cadeias de PPO da matriz híbrida. Por outro lado, nos híbridos PPO300 não se verifica uma variação significativa de d_s com a T_g .

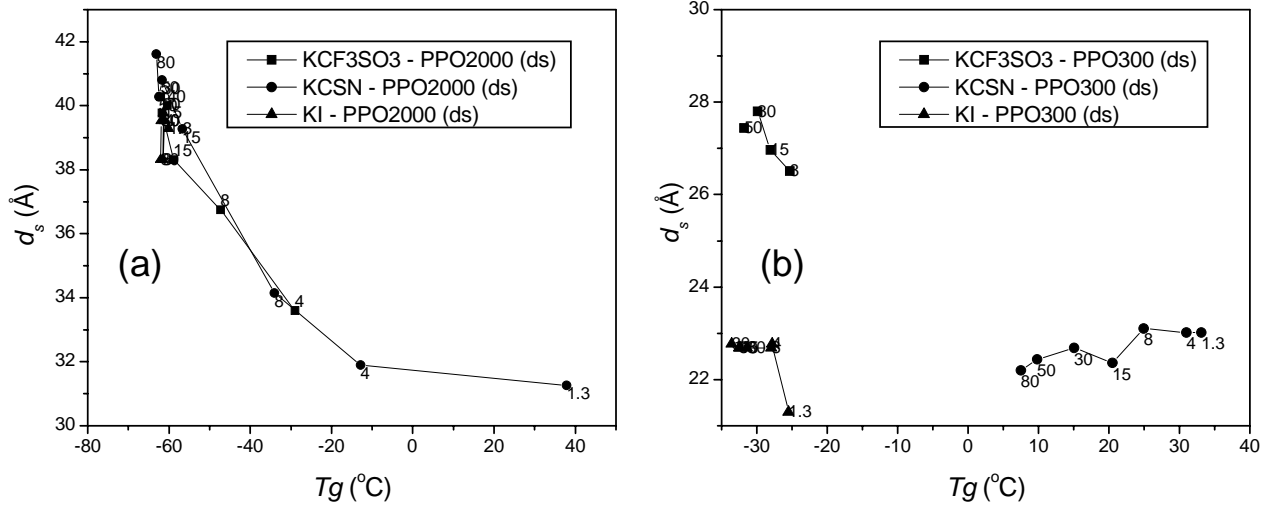


Figura V.13 - Valores de d_s em função da T_g para híbridos PPO2000 (a) e PPO300 (b)

A Figura V.14 mostra a evolução do tamanho dos domínios de correlação (L_c) em função da concentração de dopagem, para híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 em (c) contendo diferentes teores de KCF₃SO₃, KCSN e KI. Nas amostras dopadas com KCSN e KCF₃SO₃ observa-se uma diminuição do tamanho dos domínios de correlação com o aumento da concentração de sal, sendo que a variação do tamanho dos domínios entre [O]/[K]=80 e 1,3 é maior a medida que a massa molecular do PPO aumenta (PPO4000>PPO2000>>PPO300). Este comportamento pode estar ligado a uma dissociação preferencial sob os oxigênios éter das cadeias poliméricas e formação de ligações cruzadas ou de complexos que causa a retração da distancia de correlação e conseqüente diminuição do tamanho dos domínios. A influencia da concentração na variação do tamanho dos domínios é mais significativa nos híbridos PPO4000 dopados com KCF₃SO₃, nos quais verificou-se as melhores propriedades de condução. Observa-se ainda que nessas amostras (PPO2000 e 4000) a diminuição da intensidade do pico de correlação para composições mais concentradas (Fig. V.9 e V.10) sugerindo que a diminuição do contraste eletrônico entre as fases orgânicas e inorgânicas diminui como resultado da dissociação de sal na fase do PPO.

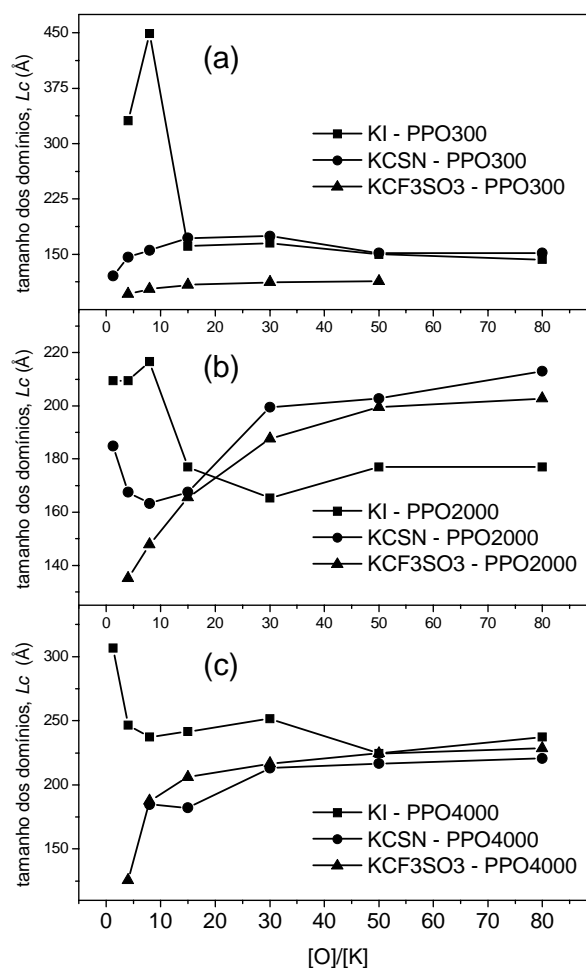


Figura V.14 – Tamanho dos domínios em correlação (L_c) de híbridos dopados com KI, KCSN e KCF_3SO_3 preparados com matrizes PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c).

Por outro lado, nas amostras dopadas com KI a adição crescente do sal favorece o aumento do tamanho dos domínios de correlação, o que é mais significativo nos híbridos PPO300. Estes resultados esclarecem o comportamento diferenciado observado nas propriedades elétricas e térmicas das amostras dopadas com KI. Provavelmente a afinidade do KI pelos oxigênios tipo éter é menor não favorecendo a redução da distância de correlação e do tamanho dos domínios pela formação de ligações cruzadas. Como os valores de T_g encontrado para estas amostras são os mais baixos dentre os sais de potássio estudados, pode-se sugerir que o KI é solvatado preferencialmente pelos oxigênios dos agrupamentos uréia, presentes entre a extremidade das cadeias de PPO e as partículas de siloxano. Esta hipótese foi confirmada por estudos espectroscópicos mostrados no próximo capítulo. Assim sendo, os resultados de SAXS indicam que a localização preferencial dos íons deste sal nas extremidades das cadeias de PPO favorecem a organização supramolecular e o crescimento dos domínios de correlação.

Para as amostras PPO2000 e PPO4000 dopadas com sais de sódio a diminuição do tamanho dos domínios de correlação com o aumento de concentração é verificado nas amostras com NaClO_4 e NaI , sugerindo também um aumento da densidade dos domínios pela dissociação preferencial desses sais na fase polimérica. A melhor condutividade dos materiais preparados com esses sais sugere também o mesmo tipo de solvatação preferencial pelos oxigênios tipo éter. Nas amostras NaBF_4 observa-se o aumento do tamanho da correlação dos domínios com o aumento da concentração. Possivelmente este comportamento é devido à solvatação preferencial do sal pelos oxigênios tipo carbonílicos, nos agrupamentos uréia, que de certa forma pode induzir o crescimento pois não há perturbação sobre as cadeias de PPO.

3. Conclusões parciais do capítulo

Neste capítulo foi mostrado uma estreita correlação entre a macroestrutura e a nanoestrutura dos híbridos e propriedades de condução iônica conferida pela dopagem de diferentes sais de sódio e potássio. Foi mostrado que a evolução da distância d_s e do tamanho dos domínios de correlação em função da dopagem podem ser associadas à habilidade dos diferentes sais em participar na formação de ligações cruzadas. Observou-se uma boa correlação entre a evolução dos parâmetros nano estruturais com os resultados de T_g obtidos.

A evolução do tamanho da correlação dos domínios com o teor de dopante apresenta diferenças marcantes tanto em função do tipo do sal como da massa molecular da matriz híbrida. Nos híbridos dopados com KI e NaBF_4 evidenciou-se um aumento do tamanho dos domínios de correlação o que foi atribuído à coordenação preferencial das espécies iônicas com os agrupamentos uréia presentes nas extremidades das cadeias poliméricas. Em outro extremo, foi observado para as amostras dopadas com KCSN , KCF_3SO_3 , NaClO_4 e NaI uma diminuição do tamanho de correlação com aumento da concentração de sal, sendo que esta variação foi mais intensa em híbridos PPO4000. Este comportamento confirma a solvatação preferencial desses sais por oxigênios tipo éter do PPO, que favorece a formação de ligações cruzadas ou formação de complexos PPO-sal, causando a conseqüente redução da distância de correlação e do tamanho dos domínios de correlação. Este fenômeno tem conseqüência direta nas propriedades de condução e na temperatura de transição vítrea dos híbridos preparados com elevado teor de dopante.

Referências do capítulo

- 1 CHAKER, J.A., DAHMOUCHE, K., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H., CRAIEVICH, A.F., **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, n. 19, p. 137-144, 2000.
- 2 DAHMOUCHE, K., SANTILLI, C.V., PULCINELLI, S.H., CRAIEVICH, A.F., **J. Phys. Chem. B**, n. 103, p. 4937-4942, 1999.
- 3 RODRIGUES, D.E., BRENNAN, A.B., BETRABET, C., WANG, B., WILKES, G.L., **Chem. Mater.**, n. 4, p. 1437, 1992.
- 4 DAHMOUCHE, K., et al., **J. Non.-Cryst. Solids**, n. 247 p.108-113, 1999.
- 5 HENCH, L.L., WILSON, M.J.R., **J. Non.-Cryst. Solids**, n. 121, p. 234, 1990.

CAPÍTULO VI

resultados e discussão

**Estrutura local das espécies
Catiônicas nas matrizes Híbridas**

Este capítulo busca obter evidências conclusivas sobre os sítios de coordenações preferenciais dos íons dos sais dopantes nas matrizes híbridas preparadas com PPO300, PPO2000 e PPO4000. Foram efetuadas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para os átomos de ^{23}Na , o que permitiu verificar a presença dos cátions em diferentes ambientes químicos, espectroscopia de absorção de raios X e XANES nas bordas do sódio e do potássio que mostrou espectros com formatos semelhantes para todas as amostras com teor moderado de dopante.

Algumas das hipóteses, formuladas nos capítulos anteriores serão elucidadas, contribuindo para aprofundar os conhecimentos relacionados às correlações entre a estrutura local dos componentes de cada sal e a condutividade iônica dos materiais híbridos.

1. Estrutura local do potássio em híbridos de diferentes MM

1.1 Similaridade dos espectros XANES – solvatação por oxigênios éter

Através de análises de XANES de amostras dopadas com potássio (KCF_3SO_3 , KCSN e KI) foi observado que abaixo de um certo teor de sal adicionado a forma dos espectros são similares independentemente do sal dopante. A discussão dos resultados mostrados a seguir é baseada nesta similaridade dos espectros de absorção dos híbridos dopados com diferentes sais de potássio.

A Figura VI.1 compara os espectros XANES dos híbridos dopados com sais de potássio (KCF_3SO_3 , KCSN e KI) em diferentes teores preparadas com PPO2000 e PPO4000, de uma amostra híbrida PEO600 dopada com KCF_3SO_3 . A inclusão desta série de híbridos preparados com PEO permitiu comparar o comportamento da absorção desses híbridos com aqueles preparados com PPO. A forma dos espectros XANES é muito semelhante em todos os casos, sugerindo um comportamento característico do cátion de potássio dissolvido na matriz de poliéter do material híbrido. O formato destes espectros é atribuído à coordenação do potássio com os oxigênios tipo éter da cadeia polimérica¹. Assumindo a validade desta atribuição, pode-se obter informações sobre mudanças na estrutura local do potássio a partir da análise da alteração da forma do espectro XANES em função da concentração de um determinado dopante nos híbridos PPO300, PPO2000 e PPO4000. Os espectros apresentados na Fig.VI.1 são caracterizados por uma banda larga e um ombro na região de menor energia, que são destacadas por setas centradas em 3613 e 3617 eV. O restante do espectro apresenta absorções pouco intensas, com uma banda muito alargada centrada em 3649 eV. Na realidade, a forma alargada das bandas de absorção XANES é característica presença do cátion absorvedor em estruturas

amorphas. Veremos adiante que compostos cristalinos como é o caso dos sais usados na dopagem, apresentam bandas de absorção finas.

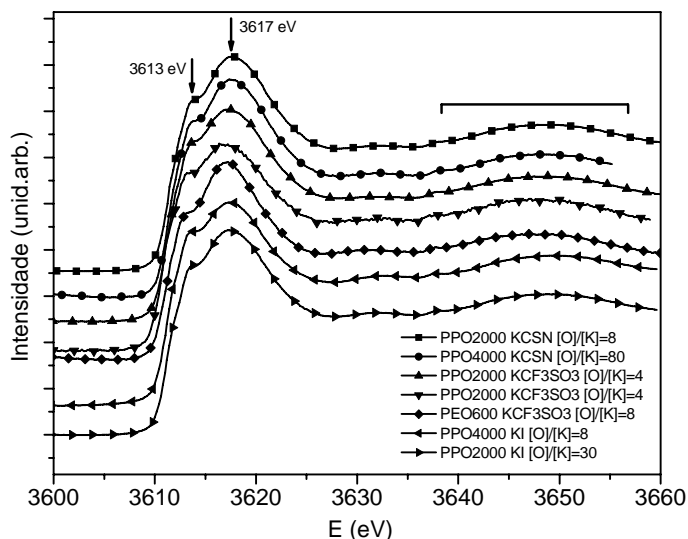


Figura VI.1 – Comparação dos espectros XANES dos híbridos siloxano-PPO e siloxano-PEO dopados com diferentes sais (KCF_3SO_3 , KCSN).

1.2 Efeito da massa molecular do híbrido

A Figura VI.2 mostra o espectro de XANES para amostras híbridas preparadas com PPO300 (a), PPO2000 (b), e PPO4000 em (c), dopadas com KCF_3SO_3 . A figura inserida em (c) mostra o espectro de XANES para o KCl cristalino obtido nas mesmas condições de medida.

A forma do espectro XANES para o KCl é completamente diferente da forma dos espectros obtidos para todas as amostras estudadas, revelando que nas condições da rota de síntese utilizada suprime a contribuição espúria de precipitados desse tipo como havia sido verificada no capítulo III. A forma das curvas revela comportamentos distintos nos híbridos com maiores massas moleculares (PPO2000 e PPO4000) e baixa massa molecular (PPO300). Nas amostras preparadas com polímeros de altas massas moleculares, a forma das curvas não é alterada com a concentração de dopante permanecendo similar ao espectro típico mostrado na Fig.VI.1. Este efeito indica que em média a simetria da primeira esfera de coordenação dos íons potássio na matriz polimérica não se altera no intervalo de concentração de dopante estudado e confirma a coordenação do potássio com os oxigênios tipo éter¹. Para amostras preparadas com PPO300, a banda de absorção é mais alargada que as encontradas para híbridos de altas massas moleculares, sugerindo mudanças na ordem local do cátion dopante. O aumento do teor de dopante $[\text{O}]/[\text{K}] \leq 8$ causa modificações na evolução dos

espectros que tendem a adotar a forma do espectro do KCF_3SO_3 referência (mostrado em (a)). Este efeito sugere a precipitação de cristais de KCF_3SO_3 e/ou formação de complexos²⁻⁴ com o aumento do teor de dopante ($[\text{O}]/[\text{K}] < 8$) nos híbridos PPO300, o que também foi verificado nos dados de DRX apresentados no capítulo IV.

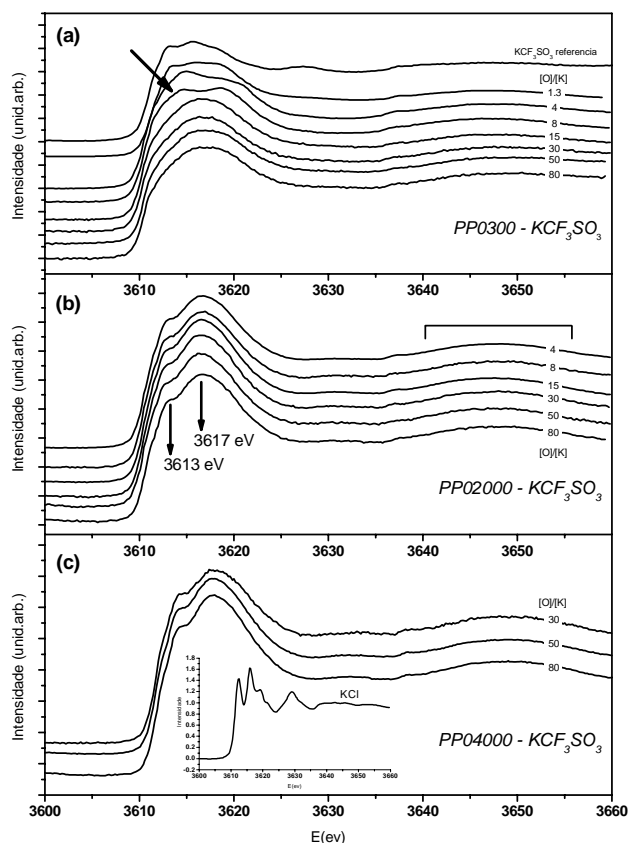


Figura VI.2 – Espectros de XANES do sódio PPO300 (a), PPO2000 (b), PPO4000 (c) dopadas com KCF_3SO_3 . A figura inserida (c) mostra o espectro de XANES para o KCl cristalino obtido nas mesmas condições de medida.

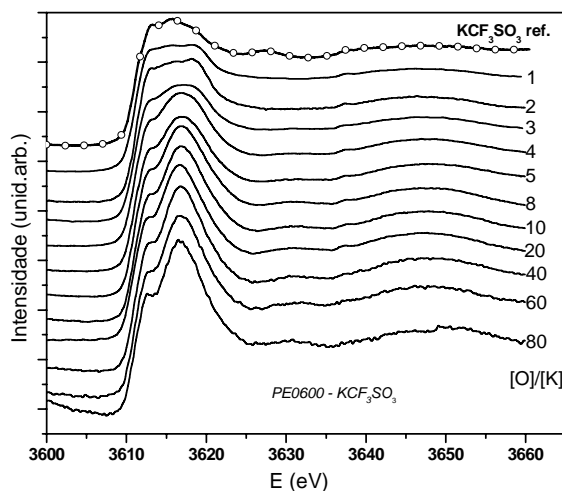


Figura VI.3 – Espectros de XANES para amostras híbridas dopadas com KCF_3SO_3 preparadas com PEO poli(etileno óxido) de massa molecular 600 g/mol. O espectro do sal de referência KCF_3SO_3 é mostrado em destaque.

Um comportamento intermediário entre as amostras preparadas com altas massas moleculares (PPO2000 e PPO4000) e baixas massas moleculares PPO300 pode ser verificada em híbridos preparados com PEO de MM= 600 g/mol dopados com KCF_3SO_3 , mostradas na Figura VI.3. Apesar das amostras serem preparadas com PEO, a forma da absorção é comparável às amostras preparadas com PPO. Pode-se observar que nas amostras mais diluídas em dopante a forma dos espectros é similar aos espectros das amostras análogas preparadas com PPO de altas MM, entretanto para amostras mais concentradas ($[\text{O}]/[\text{K}] \leq 4$) o mesmo efeito de formação de sais precipitados de sais e ou complexos é verificado.

Como mostrado no Cap. II (Tab. II) a proporção dos possíveis sítios de coordenação varia em função da massa molecular do polímero utilizado na preparação do precursor híbrido. Enquanto nas amostras preparadas com **PPO300** o efeito da precipitação de sais e ou formação de complexos com **KCF₃SO₃** é verificada para $[O]/[K] < 8$ para amostras preparadas com PEO600 esse limite é observado em composições mais concentradas, $[O]/[K] < 4$. Nota que o limite de saturação onde se observa a formação de sais e ou complexos varia à medida que a proporção do oxigênios do tipo éter e sítios terminais (silanois, uréias) aumenta, ou seja, $[O]/[K] < 4$ para PEO600, e $[O]/[K] < 8$ para PPO300. Devido ao número de sítios tipo éter disponíveis ser duas vezes maior no PEO600 do que no PPO300 o limite de saturação para a formação de precipitados e ou complexos para o PPO600 se dá a uma concentração aproximadamente duas vezes maior. Nota-se que a condutividade observada para as amostras KCF₃SO₃ aumenta de PPO300 << PPO2000 < PPO4000, evidenciando uma boa correlação com a tendência de formação de espécie de potássio de baixa mobilidade iônica.

Comportamento similar em função da massa molecular do polímero, pode ser observado nos espectros XANES das amostras análogas com KCSN e KI mostrado na Figura VI.4 e VI.5, respectivamente. Nos híbridos PPO300 observa-se uma tendência de formação de precipitados ou de complexação²⁻⁴ do sal dopante com o aumento do teor de dopagem a partir de $[O]/[K] \leq 50$ para as dopadas com **KCSN** e $[O]/[K] \leq 4$ para as dopadas com **KI**. Por outro lado, nas amostras mais diluídas preparadas com polímeros de altas massas moleculares, a forma das curvas praticamente não sofre mudanças em função da concentração de dopante.

Neste ponto, pode-se estabelecer uma seqüência de solubilidade para os diferentes sais dopantes mostrados em composições com o PPO300 com base no limite de concentração no qual se observa a mudança da estrutura do espectro XANES. A razão de concentração onde o espectro de XANES torna-se estruturado nas amostras dopadas com **KCF₃SO₃** é de $[O]/[K] \leq 8$, com **KCSN** este limite é observado em $[O]/[K] \leq 50$ e para as dopadas com **KI** este limite é observado somente em $[O]/[K] \leq 4$ sugerindo que a solubilidade em híbridos com PPO300 aumenta de **KCSN** << **KCF₃SO₃** < **KI**. Comparando a seqüência de solubilidade encontrada, com a seqüência de condutividade observada nessas amostras (**KCSN** < **KI** < **KCF₃SO₃**, Fig.IV.4) observa-se uma boa correlação. Nas amostras dopadas com KI a condutividade assume valores intermediários da série, o que é inconsistente com os resultados XANES que revelam a maior capacidade deste sal se dissociar no PPO300. Esta inconsistência mostra que apenas a análise da estrutura dos espectros XANES não

permite avaliar com precisão os fenômenos complexos que regem a condutividade iônica desses materiais.

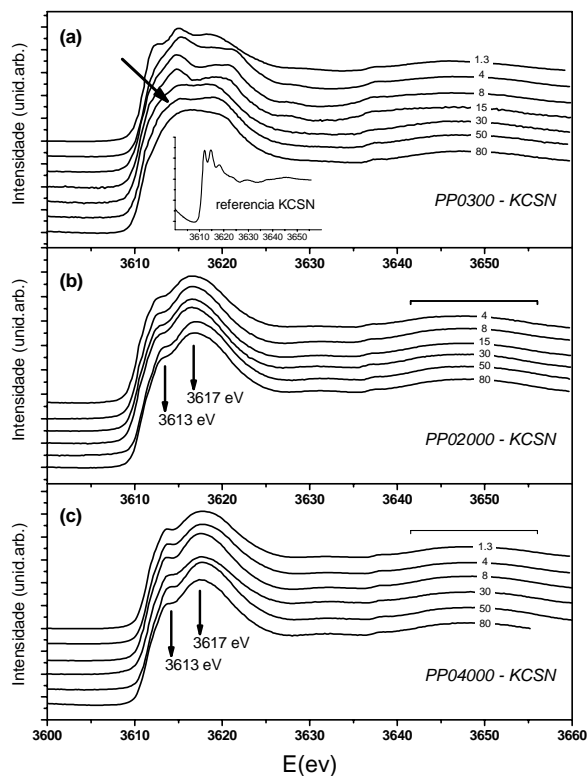


Figura VI.4 – Espectros de XANES de híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopados com KCSN. A figura inserida (a) mostra o espectro de XANES para o KCSN cristalino obtido nas mesmas condições de medida.

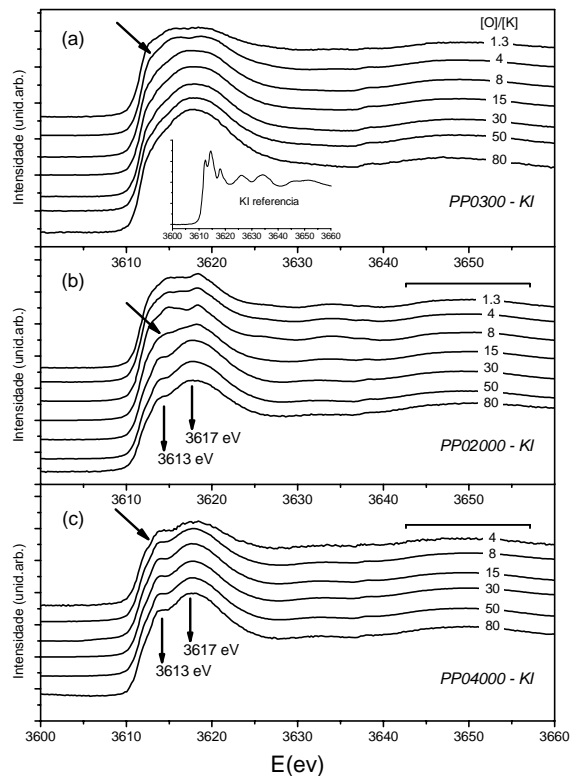


Figura VI.5 – Espectros de XANES de híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopados com KI. A figura inserida (a) mostra o espectro de XANES para o KI cristalino obtido nas mesmas condições de medida.

Nos híbridos de alta massa molecular (PPO2000 e PPO4000) dopadas com o KI um comportamento surpreendente é observado, conforme destacado pelas setas diagonais, que marcam a mudança na forma dos espectros XANES (estruturação) com o aumento da concentração de dopante. Para amostras PPO2000 a alteração na forma do espectro XANES ocorre em $[O]/[K] \leq 15$, já para amostras PPO4000 ocorre na razão de $[O]/[K] \leq 4$. Este comportamento está diretamente ligado a fração de oxigênios do tipo éter em relação aos sítios presentes nas extremidades das cadeias de PPO. Nas amostras preparadas com PPO2000 a proporção de sítios do tipo oxigênio éter é menor, resultado em uma saturação desses sítios em uma concentração mais baixa de sal. Esta mudança na vizinhança do cátion dopante pode ser o resultado de diferentes fenômenos: formação de complexos, precipitação do sal de KI, ou coordenação com sítios da extremidades da cadeia. Todos esses fenômenos podem contribuir para a baixa condutividade das amostras dopadas com este sal. Na realidade, as análises de

difração de raios X (capítulo IV, Fig.IV.15), mostraram a presença de KI nas amostras dopadas com $[O]/[K]=50$ (para PPO4000), enquanto análises de XANES mostram espectros típicos de potássio solubilizado no polímero. Esta inconsistência pode estar relacionada com o modo de transmissão usado para a aquisição dos espectros de absorção, no qual é medida a média dos diferentes ambientes químicos do potássio ao longo do caminho óptico. Por outro lado, nas análises de difração, a medida é feita na superfície da amostra, onde possivelmente a precipitação dos sais dopantes é mais significativa.

Na realidade a maior diferença entre as amostras preparadas com PPO de diferentes MM é a proporção dos sítios disponíveis para a solvatação. A proporção de grupos uréia e silanóis é maior no PPO300. Para confirmar a mudança na tendência de solvatação preferencial dos sais de potássio estudados, foram realizadas medidas de XANES de compostos referência. Conforme descrito no Cap.II, estes compostos são soluções sólidas formadas pelos sais dopantes KI, KCSN e KCF_3SO_3 dissolvidos em PEO, éter coroa-6 ou di(propil uréia) na razão $[O]/[K]=15$, sendo O os oxigênios do tipo éter ou oxigênios carbonílicos da di(propil uréia).

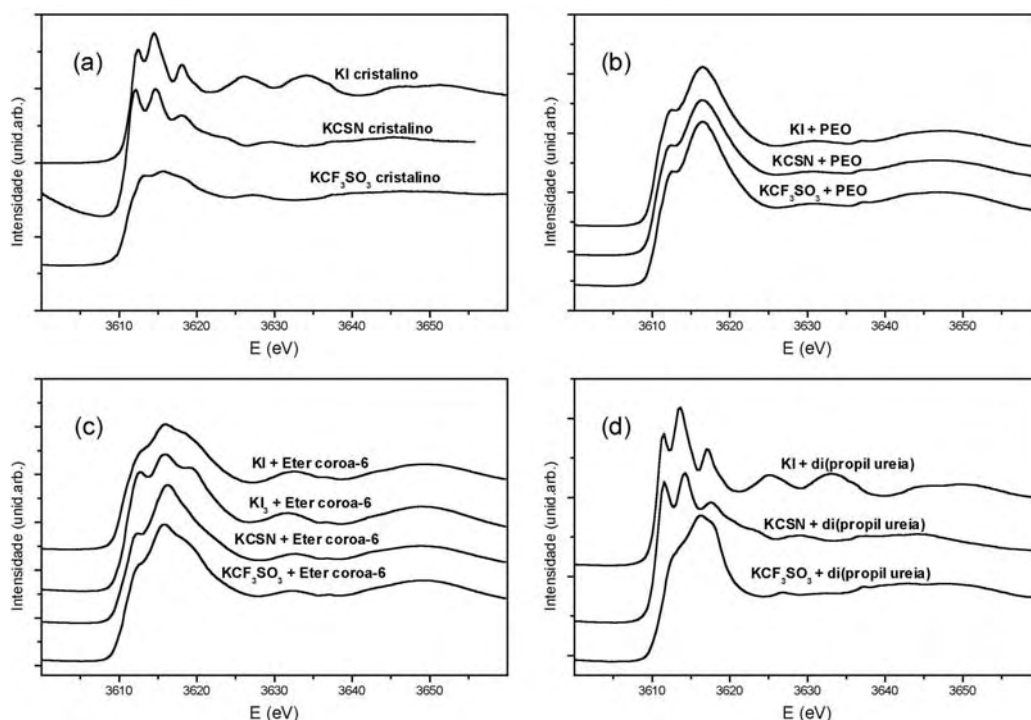


Figura VI.6 – Espectros XANES dos compostos referências: (a) sais cristalinos KI, KCSN e KCF_3SO_3 ; (b) soluções sólidas dos mesmos sais (razão $[O]/[Na]=4$) de PEO, (c) de éter coroa-6 e (d) di(propil uréia).

A Figura VI.6 mostra os espectros XANES dos sais policristalinos em (a), em (b) dos mesmos sais em soluções com PEO, em (c) com éter coroa-6 e em (d) com di(propil uréia). Os

espectros que mais se assemelham com os espectros encontrados nos híbridos PPO2000 e PPO4000 são os espectros das soluções sólidas com PEO (b). Por outro lado, os espectros XANES dos sais solubilizados em di(propil uréia), mostrados em (d), revelam a baixa solubilidade do KI e do KCSN, enquanto o espectro do KCF_3SO_3 em di(propil uréia) é bastante diferente do espectro de absorção verificado no KCF_3SO_3 cristalino. Este resultado sugere que para nos híbridos PPO300 a estabilização do cátion em solução pode resultar de um efeito conjunto dos agrupamentos uréia com outros agrupamentos da vizinhança, uma vez que os espectros das amostras PPO300 são diferentes dos compostos referência preparados. Verifica-se na Figura VI.6 que o espectro XANES do KCSN em éter coroa-6 é similar ao do KCF_3SO_3 em éter coroa-6 (mostrado em (c)) sugerindo que o potássio proveniente desses diferentes sais é solvatado de maneira semelhante pelos oxigênios do tipo éter.

1.3 Análise EXAFS da borda K do potássio

Foram realizadas análises de EXAFS na borda K do potássio de amostras híbridas dopadas com diferentes sais de potássio, entretanto foram encontradas algumas dificuldades na simulação dos espectros experimentais que levaram à obtenção de parâmetros estruturais inconsistentes.

Conforme descrito no capítulo II (seções 1.2 e 2.5) as absorções EXAFS das amostras foram tratadas usando um conjunto de programas "EXAFS pour le Mac" desenvolvido por Michalowicz. Neste tratamento, fez-se uso de uma referência com parâmetros estruturais conhecidos no qual se extrai fases e amplitudes experimentais, que por sua vez são comparados com as fases e amplitudes das amostras. No caso deste trabalho, o composto referência utilizado foi uma solução sólida de éter coroa-6 e KI. Os parâmetros estruturais para este composto encontram-se descritos na literatura e são Debye Waller (σ) de 0,115, número de vizinhos (N_i) de 6 e distância dos primeiros vizinhos (R_i) de 2,75.

Foram feitas varias simulações para diferentes amostras utilizando a fase e a amplitude extraída do éter coroa-6 + KI que conduziram a valores dos estruturais absurdos. Foi verificado que simulações, feitas a partir de uma distribuição gaussiana do número de vizinhos e sem variar o σ leva a obtenção do número de vizinhos da ordem de 3,5, que é um bastante aberrante para este tipo de coordenação (que é da ordem de 6). Observando a Figura VI.7, que compara os sinais EXAFS e as transformadas de Fourier (TF) do composto referência e de uma amostra híbrida (PPO2000 dopada com KI com $[\text{O}]/[\text{K}]=30$), pode-se notar uma forte redução da amplitude das oscilações EXAFS e da TF, fato este que revela uma grande desordem no material. Sendo assim, ao aumentarmos o σ (da

ordem de 0,170) a simulação sobre N nos dá resultados um pouco mais satisfatórios, em torno de 4,6-4,8, mais o ajuste se torna divergente.

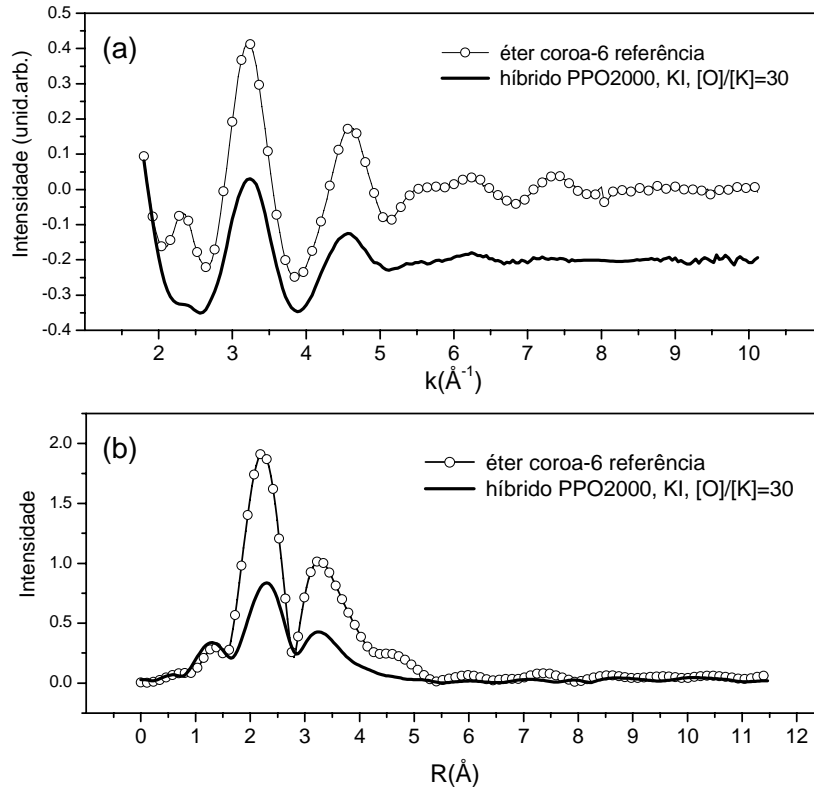


Figura VI.7 – Comparação do sinal EXAFS (a) e da TF (b) do composto referência éter coroa-6 + KI e do híbrido PPO2000 dopado com KI com $[O]/[K]=30$.

Na realidade o que dificultou bastante o ajuste dos dados experimentais está ligado a distribuição assimétrica de distâncias encontrada nas amostras, que não pode ser descrito pelo modelo Gaussiano usado no tratamento clássico dos dados de EXAFS. A Figura VI.8 mostra a comparação da TF experimental e teórica do híbrido PPO2000 dopado com KCF_3SO_3 na razão de $[O]/[K]=15$. Observa-se que a curva teórica está deslocada para região de distâncias menores, devido ao deslocamento do baricentro da distribuição. Foi verificado que quando adicionamos uma camada adicional de átomos com uma distância de ligação menor o resultado do ajuste obtido é melhorado, entretanto o significado físico dos parâmetros obtidos pela simulação torna-se questionável. Uma solução para essa problemática é a utilização de rotinas de simulação que permitam levar em conta distribuições assimétricas de distância.

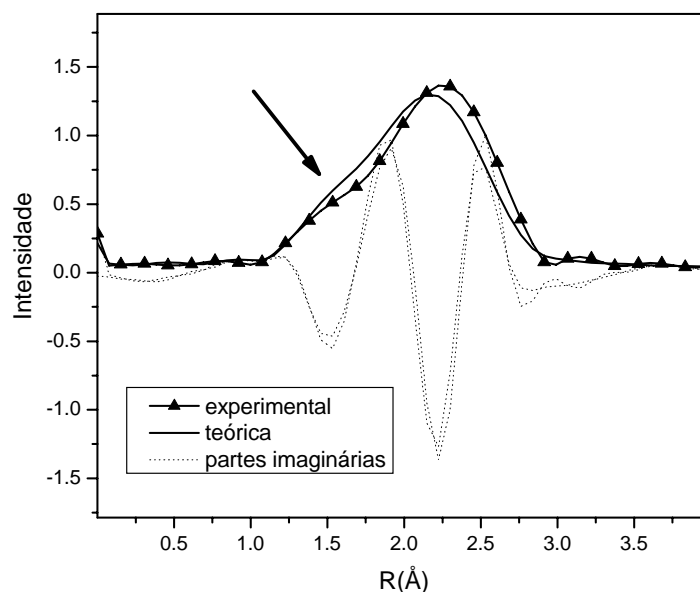


Figura VI.8 - Comparação da TF experimental e teórica do híbrido PPO2000 dopado com KCF_3SO_3 na razão de $[\text{O}]/[\text{K}]=15$. A seta destaca a distribuição assimétrica de distância encontrada nos híbridos.

2. Estrutura local do sódio nos híbridos siloxano-PPO

2.1 Efeito da massa molecular do PPO

Os efeitos da massa molecular do híbrido em dopagens com sais de sódio foram analisados por XANES e também por espectroscopia de RMN do ^{23}Na . Com a técnica de RMN é possível discriminar os diferentes ambientes químicos do sódio na matriz híbrida. A Figura VI.9 mostra os espectros ^{23}Na RMN dos híbridos PPO300 (a) PPO2000 (b) e PPO4000 (c), dopados com NaBF_4 . O espectro do sal cristalino é mostrado em (c) apresentando um pico centrado em $-24,0$ ppm. Verifica-se na grande maioria dos espectros uma banda intensa localizada $-23,8$ que é comparável à observada no sal NaBF_4 revelando a presença deste composto precipitado. A este ponto pode-se estabelecer uma seqüência de solubilidade do NaBF_4 levando em conta a observação da banda deste sal em função das razões de dopagem estudadas. Observa-se que nos híbridos PPO300 a intensidade desta banda diminui com a diminuição do teor de dopagem, não sendo mais observado para a razão $[\text{O}]/[\text{Na}]<8$. Análises similares podem ser feitas para os híbridos preparados com as outras duas massas moleculares. Não se observa a contribuição característica do sal (banda em $-23,8$) para o híbrido PPO2000 com $[\text{O}]/[\text{Na}]=80$, enquanto no híbrido PPO4000 esta banda é verificada em todos os teores de dopagem. É interessante notar que com a diminuição da intensidade da banda em $-23,8$ ocorre o aparecimento da banda larga centrada em torno de $-15,0$ ppm atribuída a presença do sal dissociado na matriz híbrida.

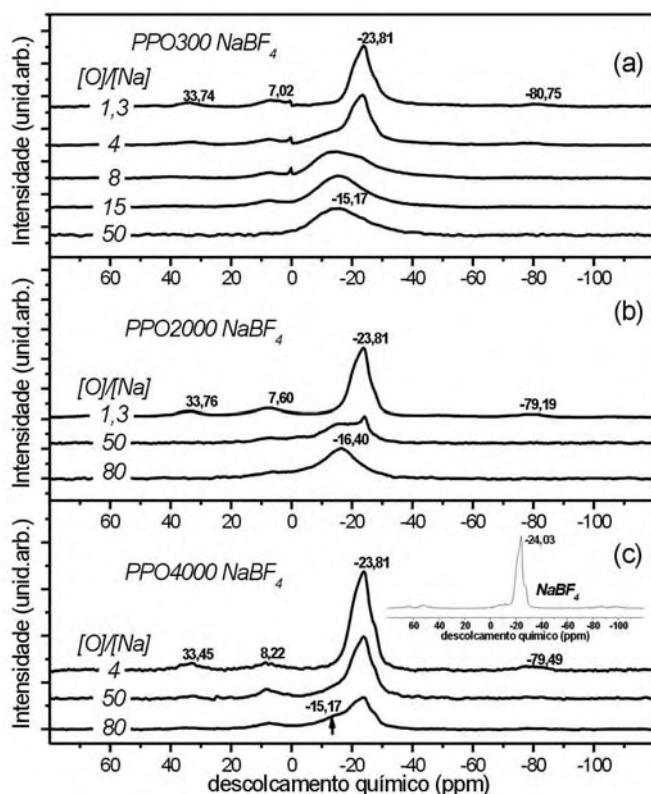


Figura VI.9 – Espectros de RMN-MAS ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopados com NaBF_4 .

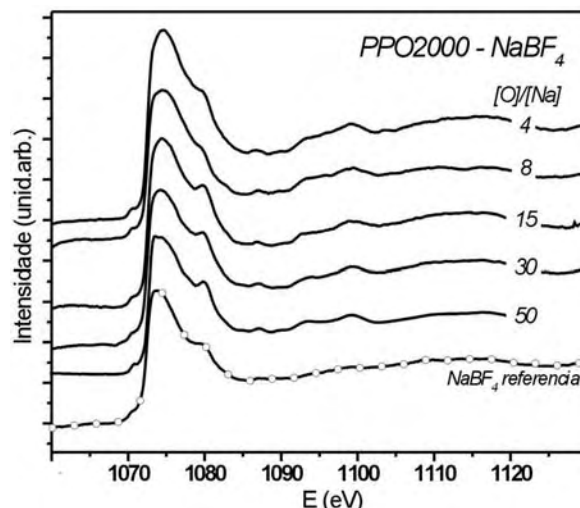


Figura VI.10 – Espectros de XANES para amostras híbridas PPO2000 dopadas com NaBF_4 e do sal cristalino NaBF_4 .

A comparação entre os espectros revela que a capacidade de dissociar o NaBF_4 na matriz híbrida segue a seqüência: **PPO300>>>PPO2000>PPO4000**. Esta seqüência sugere que o NaBF_4 se dissocia preferencialmente em composições com importantes frações de fase inorgânica e agrupamentos uréia, como é o caso dos híbridos PPO300. Na realidade pode-se observar a presença do sal precipitado (não solubilizado) de NaBF_4 a partir dos espectros XANES das amostras híbridas PPO2000 mostrados na Figura VI.10 que apresentam uma forma semelhante ao espectro do sal.

Os resultados de condutividade apresentados no capítulo IV revelam que as amostras dopadas com NaBF_4 apresentam os menores valores de condutividade, da ordem de $5 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para híbridos PPO300 e aproximadamente $4 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para híbridos de alta MM (PPO2000 e PPO4000). A maior facilidade de dissociação do NaBF_4 e do KI na matriz híbrida PPO300, associada aos menores valores de condutividade sugere que a solvatação desses sais ocorre preferencialmente pelos grupos presentes nas extremidades da cadeia. A presença do inter-conector tipo uréia (-NH-CO-NH-) exerce influência direta na estabilização do ânion proveniente do sal, assim para diferentes sais

contendo o mesmo cátion, como por exemplo o NaBF_4 e o KI, possivelmente a estabilização do ânion atua de maneira determinante na condutividade resultante.

Informações complementares sobre híbridos dopados com NaBF_4 foram obtidas por XANES. Os espectros dos híbridos PPO2000 dopados com diferentes teores de NaBF_4 e também deste sal nos compostos de referência são mostrados na Figura VI.10 e VI.11 respectivamente. Independentemente do teor de dopagem os espectros de XANES na borda K do sódio são idênticos ao do sal cristalino de NaBF_4 . Este comportamento é observado mesmo no híbrido preparado com $[\text{O}]/[\text{Na}]=80$ onde os espectros RMN evidencia uma mistura de sal dissolvido e precipitado. Essa inconsistência pode estar associada ao modo de medição dos espectros XANES dos híbridos dopados com sais de sódio que foram coletados a partir da perda de energia dos elétrons. Neste modo de medição apenas a região próximo da superfície da amostra é analisada. Para comprovar esta hipótese os espectros XANES do híbrido PPO2000 dopados com NaBF_4 medidos na amostra com raspagens subsequentes da superfície. O resultado, mostrado na Figura VI.12 mostra a diferença significativa na forma dos espectros de absorção das amostras desgastadas. Na superfície o espectro é o mesmo do encontrado para o sal de NaBF_4 cristalino, a medida que se obtém espectros de absorção no interior da amostra observa-se o aumento da contribuição relativa da absorção em 1080 eV e o espectro adquire uma forma mais próxima ao NaBF_4 dissolvido no éter coroa-6. Este fato é evidenciado pela absorção em 1090 eV.

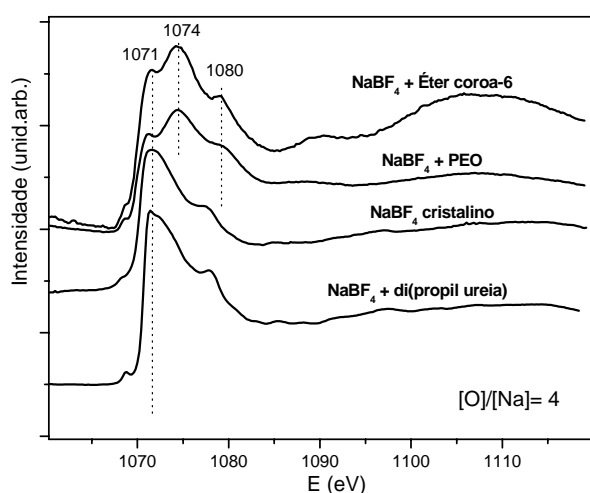


Figura VI.11 – Espectros XANES dos compostos referências: NaBF_4 cristalino, soluções sólidas do mesmo sal (razão $[\text{O}]/[\text{Na}]=4$) em PEO, em éter coroa-6, e em di(propil ureia).

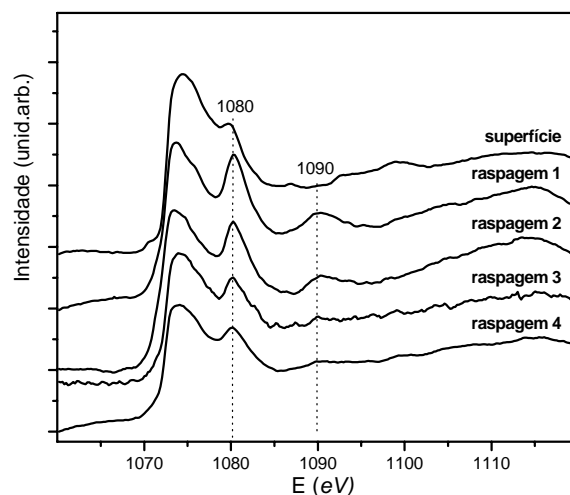


Figura VI.12 – Espectros XANES de amostra PPO2000 dopadas com NaBF_4 com $[\text{O}]/[\text{Na}]=15$. É destacado a diferença na forma dos espectros devido a raspagens da superfície.

Buscou-se discriminar o ambiente químico do sódio nos híbridos dopados com NaBF_4 a partir da análise de RMN de amostras referência preparados pela dissolução deste sal em éter coroa-6, PEO e di(propil uréia). Entretanto, em todos os compostos de referência, mostrados na Figura VI.13, a ressonância do sódio é observada para o mesmo valor de deslocamento químico, o que inviabiliza a atribuição dos sítios de solvatação dos íons dopantes na matriz híbrida.

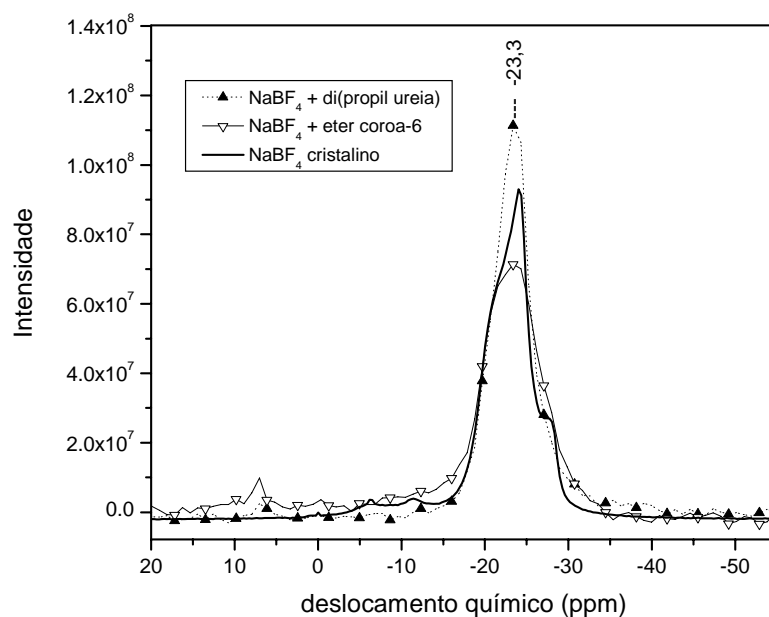


Figura VI.13 – Espectros RMN ^{23}Na para compostos referências preparados a partir de NaBF_4 e compostos do tipo éter coroa-6 e di(propil uréia) na razão $[\text{O}]/[\text{Na}] = 8$ (sendo O a concentração molar de oxigênio, tipo éter ou caronílico). O espectro do sal cristalino também é mostrado.

2.2 Dopagens com NaClO_4 , NaI e NaCF_3SO_3 – similaridades de solvatação

Nas amostras PPO2000 e PPO4000 dopadas com NaI , NaCF_3SO_3 e NaClO_4 podem-se distinguir duas formas diferentes dos espectros XANES mostrados nas Figuras VI.14 e VI.15. A primeira observada nas amostras com menor teor de dopante (geralmente para $[\text{O}]/[\text{K}] > 15$) e segundo para amostras mais dopadas cuja a forma é depende da natureza do sal usado na dopagem. Para alguns dos sais empregados na dopagem observa-se o aumento da contribuição do pico B com a diminuição do teor de dopante. Este comportamento sugere que o pico B deve-se a contribuição da absorção inerente dos íons sódio coordenados com os oxigênios tipo éter. Ou seja, com a diminuição da concentração de dopante a intensidade do pico B aumenta devido a uma maior contribuição dos íons sódio distribuídos ao longo da cadeia éter-polimérica. Em energias mais elevadas, o os espectros não

sofrem grandes alterações com o tipo e do teor do sal utilizado, apresentando um pico alargado centrado em 1105 eV.

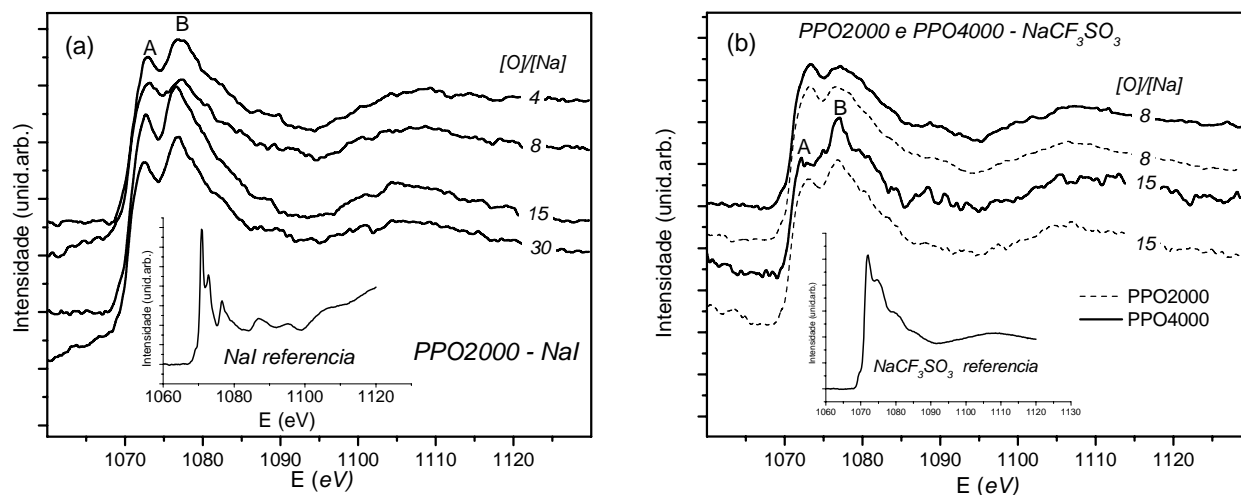


Figura VI.14 – Espectros de XANES para amostras híbridas dopadas com NaI (a) e NaCF₃SO₃ (b) preparadas com PPO de massa molecular 2000 e/ou 4000g/mol.

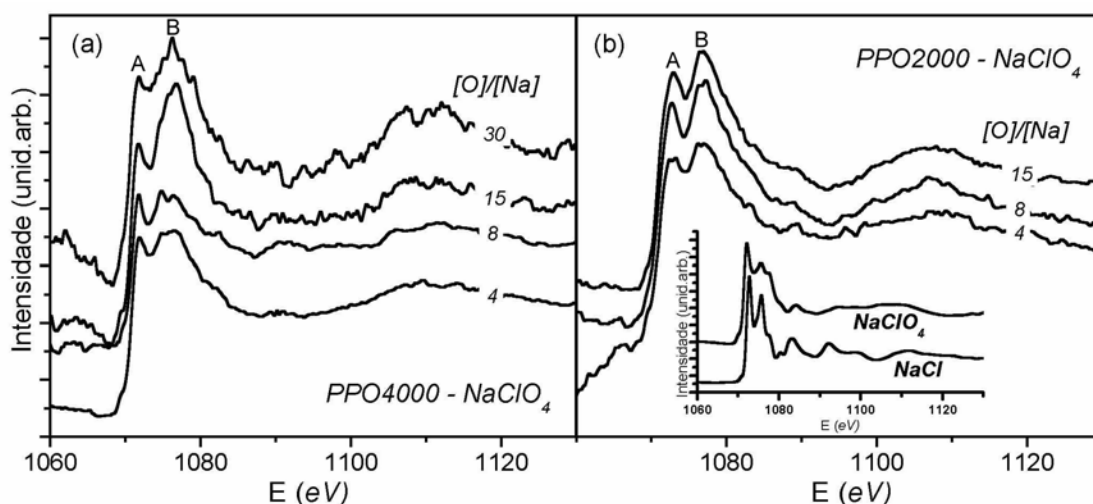


Figura VI.15 – Espectros de XANES para amostras híbridas dopadas com NaClO₄ preparadas com PPO de massa molecular (a) 4000 e (b) 2000 g/mol.

Assim como nas amostras dopadas com potássio mostradas no início deste capítulo podemos atribuir, uma forma geral do espectro de absorção, independente do tipo do sal utilizado na dopagem, ou seja, a forma caracterizada pelos picos A e B dos espectros de absorção. A Figura VI.15 mostra esta comparação para alguns dos sais estudados. Este comportamento sugere que os cátions sódio apresentam a mesma ordem local na matriz híbrida. Como as matrizes preparadas com altas massas moleculares o sítio de solvatação preponderante são os oxigênios tipo éter, a forma comum encontrada para os espectros de absorção pode revelar a coordenação do sódio com oxigênios deste tipo.

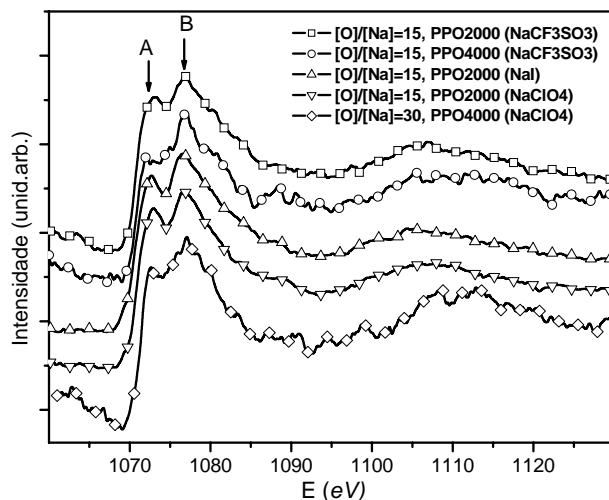


Figura IV.15 – Comparação dos espectros XANES para amostras dopadas com NaCF_3SO_3 , NaI e NaClO_4 . A forma característica da absorção é independente da natureza do sal.

Para obter maiores informações sobre os diferentes ambientes químicos presentes ao redor do sódio para essas mesmas amostras, foram realizadas análises de ressonância ^{23}Na que é sensível a alteração do ambiente químico. A Figura VI.16 (a) e (b) mostram os espectros de RMN ^{23}Na dos PPO300 e PPO4000 dopadas com diferentes teores de NaClO_4 . As figuras inseridas mostram as bandas de deslocamentos químicos relativos aos sais NaCl em (a) e NaClO_4 em (b). Nota-se a ausência da contribuição do deslocamento químico relativo a formação de precipitado de NaCl (7,0 ppm) e NaClO_4 (-22,0 ppm). O deslocamento químico centrado em torno de -20,0 ppm é atribuído ao sódio livre presente no condutor iônico^{5, 6}. As bandas pouco intensas em torno de 36,0 e -79,0 ppm são relativas a fenômenos causados por efeitos rotacionais.

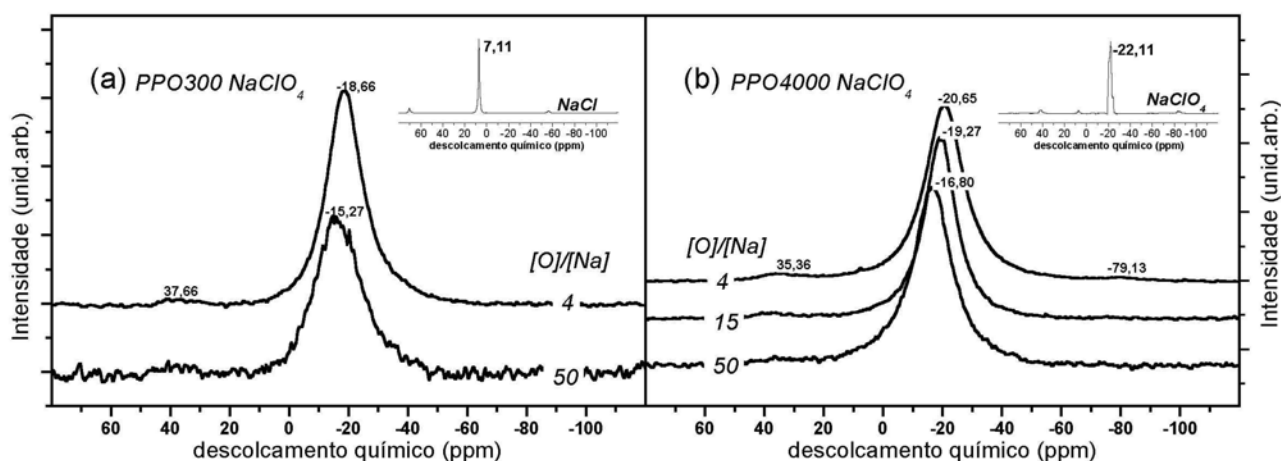


Figura VI.16 – Espectros de RMN-MAS ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos dopadas com NaClO_4 e preparadas com PPO300 (a) e PPO4000(b). Os espectros inseridos em (a) e em (b) são dos compostos cristalinos de NaCl e NaClO_4 respectivamente.

Nos espectros dos híbridos PPO2000 e PPO4000 dopados com NaCF_3SO_3 , mostrado na Figura VI.17, a presença da banda (em torno de $-17,0$ ppm) de deslocamento relativa a espécies sódio livres dissociados. Estes resultados de ressonância das amostras dopadas com NaClO_4 e NaCF_3SO_3 parecem ser contraditórios em relação aos resultados de XANES. Nos espectros de XANES observa-se a alteração do formato do espectro a uma dada concentração, o que sugere a formação ou reprecipitação do sal dopante, entretanto nos espectros ^{23}Na RMN, observa-se apenas o aparecimento de um ombro próximo de 0 ppm a medida que o teor de dopagem dos híbridos PPO2000 e PPO4000 aumenta. Este fenômeno pode ser devido ao tipo da medição dos espectros de absorção XANES das amostras dopadas com sódio que foi realizada por meio da detecção de elétrons, no qual apenas a região próxima da superfície da amostra é analisada. Além disso, é interessante ver que a ressonância do ^{23}Na nos híbridos PPO300 ocorre em valores menos negativos de deslocamento químico nas amostras dopadas com NaCF_3SO_3 ($\cong 13$ ppm) o que pode indicar mudanças no ambiente químico local.

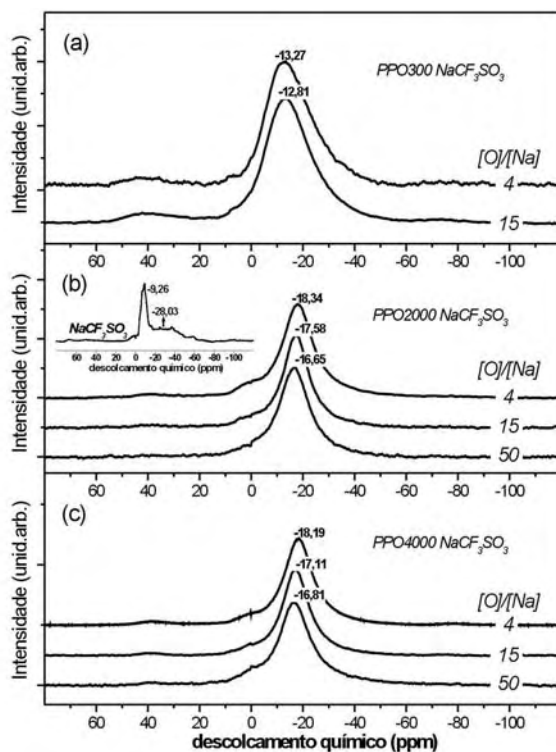


Figura VI.17 – Espectros de RMN-MAS ^{23}Na registrados a temperatura ambiente para híbridos PPO300 (a), PPO2000(b) e PPO4000(c) dopadas com NaCF_3SO_3 . O *in-set* em (b) representa o espectro do sal dopante NaCF_3SO_3 adquirido nas mesmas condições de medida.

A partir da análise dos compostos referência, mostrado na Figura VI.18, buscou-se comprovar a atribuição do ambiente químico do sódio, solvatados por diferentes agrupamentos, uréia ou oxigênios do tipo éter. O espectro da mistura $\text{NaCF}_3\text{SO}_3/\text{di}(\text{propil uréia})$ é caracterizado por uma banda fina e intensa a $-7,0$ ppm e bandas alargadas com três máximos ($-9,2$; $-12,3$ e $-16,3$ ppm) indicando a superposição de no mínimo três ressonâncias. O máximo localizado em $-9,2$ ppm coincide no mesmo valor de deslocamento químico observado no espectro do sal de NaCF_3SO_3 policristalino. Isto sugere que o sal não foi totalmente solubilizado no composto $\text{di}(\text{propil uréia})$. Por outro lado, na mistura $\text{NaCF}_3\text{SO}_3/\text{éter coroa-6}$ o espectro de RMN é caracterizado por uma banda centrada em $23,3$ ppm que deve resultar da presença dos íons Na^+ solvatados pelos oxigênios do tipo éter.

Apesar da complexidade do espectro de RMN do ^{23}Na na $\text{di}(\text{propil uréia})$ observa-se que neste sistema as ressonâncias ocorrem em valores menos negativos de deslocamento químico quando comparados das bandas deste cátion solubilizado no éter coroa-6 . Assim sendo, este fato sugere que tanto o ombro observado no híbridos PPO2000 e PPO4000 assim como os valores menos negativos do deslocamento químico verificado nas amostras PPO300 dopadas com NaCF_3SO_3 podem resultar da presença de uma fração de Na^+ solvatado por agrupamentos uréia.

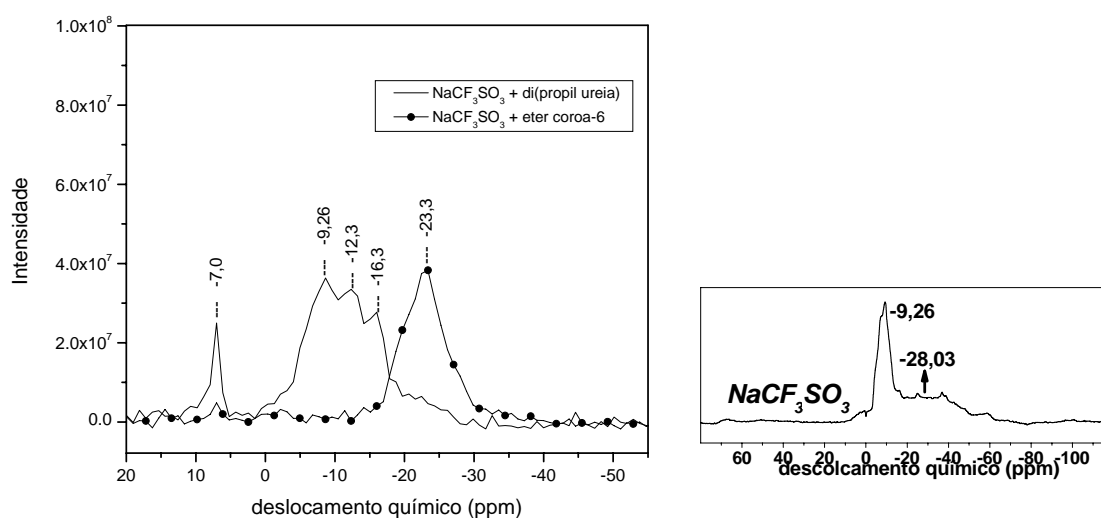


Figura VI.18 – Espectros RMN ^{23}Na para compostos referencias preparados a partir de NaCF_3SO_3 e compostos do tipo éter coroa-6 e $\text{di}(\text{propil uréia})$ na razão $[\text{O}]/[\text{Na}] = 8$ (sendo O a concentração molar de oxigênio, tipo éter ou carbonílico). A figura ao lado mostra o espectro RMN do sais cristalino.

Entretanto, um núcleo quadrupolar como o sódio pode dificultar a interpretação dos espectros de RMN devido a fenômenos de interações quadrupolares que deformam os espectros. Deste modo foram realizadas uma serie de medidas de absorção XANES mostradas na Figura VI.19, dos sais cristalinos dopantes (a), das soluções sólidas na razão $[\text{O}]/[\text{Na}] = 4$ em PEO (b), éter coroa-6 (c) e $\text{di}(\text{propil uréia})$ em (d).

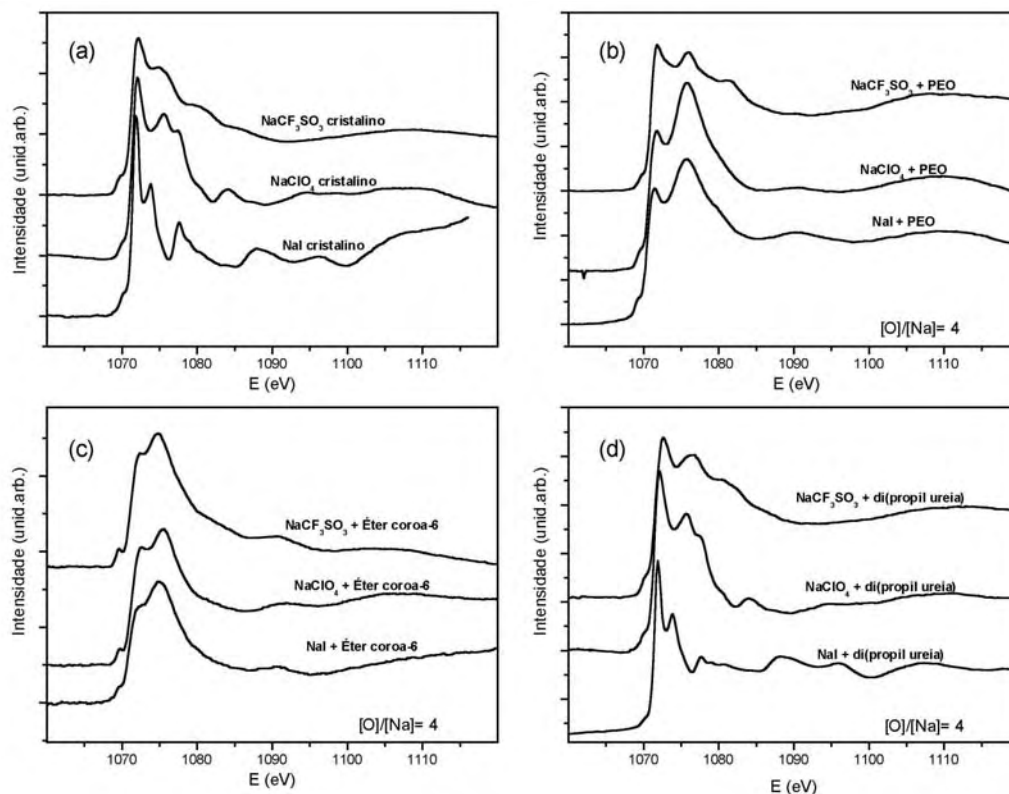


Figura VI.19 – Compostos referências: sais cristalinos de dopantes (a), das soluções sólidas dos mesmos sais (razão $[O]/[Na]=4$) de PEO (b), de éter coroa-6 (c) e di(propil uréia) em (d).

Assim como nas amostras dopadas com potássio os espectros RMN das misturas preparadas com di(propil uréia) (d) mostram a dificuldade de solubilização da grande maioria dos sais neste composto de uréia, por outro lado, os espectros das referências preparadas com PEO mostram similaridade da absorção característica dos híbridos PPO2000 e PPO4000 dopados com $NaClO_4$ e NaI .

3. Conclusões parciais do capítulo

Este capítulo buscou obter evidências conclusivas sobre os sítios de coordenação dos íons dos sais dopantes. Ficou estabelecido por análises XANES que os espectros de absorção de amostras dopadas com sais de potássio é independente da natureza do ânion para amostras mais diluídas. A partir desta similaridade foi possível avaliar as solubilidades dos diferentes sais estudados em função da massa molecular do polímero. Para dopagens com KCF_3SO_3 foi mostrado que a solubilidade aumenta de $PPO300 < PEO600 < PPO2000 < PPO4000$. Ficou estabelecido uma seqüência de condutividade para os diferentes sais dopante com base no limite de concentração, no qual observa-se mudança do espectro XANES para híbridos preparados com PPO300, esta seqüência foi a seguinte: **$KCSN < KCF_3SO_3 < KI$** .

Nas amostras dopadas com NaBF₄ ficou claro a partir de análises de RMN ²³Na que o sal se dissocia preferencialmente seguindo a seqüência: **PPO300>>>PPO2000>PPO4000**. Esta seqüência sugere que o NaBF₄ se dissocia preferencialmente em composições com importantes frações de fase inorgânica e agrupamentos uréia, como é o caso dos híbridos PPO300. A maior facilidade de dissociação do NaBF₄ e do KI na matriz híbrida PPO300, associada aos menores valores de condutividade encontrado nessas amostras, sugere que a solvatação desses sais ocorre preferencialmente pelos grupos presentes nas extremidades da cadeia. Nas dopagens com NaI, NaCF₃SO₃ e NaClO₄ pode-se estabelecer, assim como no caso das amostras mais diluídas dopadas com potássio, uma forma geral dos espectros XANES independente da natureza do ânion. Este resultado pôde revelar a coordenação do sódio com oxigênios tipo éter da cadeia polimérica.

4. Referências do capítulo

- 1 BRUCE, P.G., VINCENT, C.A., **J. Chem. Soc.**, n. 89, p. 3187, 1993.
- 2 ANDREEV, Y.G., BRUCE, P.G., **Electrochimica Acta**, n. 45, p. 1417-1423, 2000.
- 3 RHODES, C.P., FRECH, R., **Macromolecules**, n. 34, p. 2660-2666, 2001.
- 4 CHINTAPALLI, S., QUINTON, C., FRECH, R., VINCENT, C.A., **Macromolecules**, n. 30, p. 7472, 1997.
- 5 CHAKER, J.A., et al., **J. Non-Cryst. Sol.**, n. 304, v. 1-3, p. 109-115, 1999.
- 6 GREENBAUM, S.G., PAK, Y.S., WINTERGILL, M.C., FONTANELLA, J.J., **Solid State Ionics**, n. 31, p. 241, 1998.

CAPÍTULO VII

resultados e discussão

**Estrutura local das espécies
Aniônicas nas matrizes híbridas**

Neste capítulo serão descritos resultados relativos a análises das espécies aniônicas dos sais adicionados aos híbridos. Para isto fez-se uso das espectroscopias de RMN ^{19}F nas dopagens com NaBF_4 e KCF_3SO_3 e Raman nas amostras contendo NaClO_4 , NaBF_4 , KCF_3SO_3 e KCSN . A RMN ^{19}F e a espectroscopia Raman são ferramentas poderosas na análise desses materiais permitindo identificar e quantificar as diferentes espécies aniônicas e assim correlacionar com os resultados de condutividade iônica.

Vários aspectos do comportamento de eletrólitos poliméricos foram esclarecidos por Teeters e Frech¹ pela utilização da espectroscopia Raman de soluções de NaCSN em matrizes de PPO 2000 (subentende-se PPO com $\text{MM}=2000$ g/mol) e $[\text{O}]/[\text{Na}]=7$. Os autores enfocam três aspectos principais nos espectros: (i) um pico alargado em torno de 240 cm^{-1} atribuído aos movimentos segmentados da cadeia polimérica, (ii) estiramentos vibracionais das ligações C-N e S-C do íon tiocianato, e (iii) ombros que aumentam a intensidade com o aumento da temperatura. As últimas são associadas com o aumento da agregação dos íons e precipitação dos sais dissolvidos. Os autores relatam que a adição de NaCSN causa o alargamento da banda associada ao movimento segmentado do polímero e o deslocamento da banda para 275 cm^{-1} . É sugerido que essas alterações podem indicar um aumento das forças das interações ou o favorecimento da formação de polímeros em conformações enoveladas. Há evidências também da formação de pares de íons com o deslocamento das bandas de estiramento C-N e S-C verificadas em 2053 e 735 cm^{-1} no caso de íons livres e em 2063 e 755 cm^{-1} para complexo de NaCSN . Eles atribuem esses deslocamentos em função do aumento da temperatura ao ganho de mobilidade dos íons tiocianato e ao aumento das trocas íons – pares de íons.

Em um trabalho mais recente Schantz² e colaboradores examinaram espectros Raman de NaCF_3SO_3 (triflato de sódio) dissolvidos em matrizes de PPO. A linha correspondente ao estiramento simétrico do SO_3 foi analisada em termos da presença de: (i) íons dissociados, (ii) pares de íons e (iii) agregados múltiplos de íons. Um grande aumento do número de pares de íons e agregados com o aumento do teor de sal foi observado para $[\text{O}]/[\text{Na}]<10$.

A problemática relacionada a contribuição efetiva das diferentes espécies iônicas na condutividade dos eletrólitos poliméricos tem motivado freqüentes discussões na literatura^{9,10}. Até este ponto do manuscrito, estabeleceu-se comparações entre a estrutura do cátion dopante e a condutividade. Os resultados mostram que a estrutura ao redor do cátion proveniente de sais com ânions diferentes é similar teores de dopagem não é muito elevado. Isto sugere que a diferença

encontrada na condutividade dos híbridos dopados com tais sais pode ter uma contribuição efetiva do ânion.

1 Atribuição das bandas dos Híbridos siloxano-PPO sem dopante

Para analisar as vibrações características do ânions dos sais estudados é necessário atribuir os modos vibracionais encontrados nas matrizes sem dopante. Deste modo, é apresentado neste tópico a descrição das bandas das matrizes híbridas estudadas por Raman preparadas com PPO de MM 300 e 2000 g/mol. Em seguida, são mostrados resultados que permitem estabelecer quais espécies iônicas são encontradas nesses materiais e entender suas influencias na condutividade observada. Vibrações características de alcanos podem ser caracterizadas através dos movimentos CH e vibrações do esqueleto (C-C). Entretanto, para os materiais híbridos siloxano-PPO além da fase orgânica verifica-se as vibrações características as extremidades inorgânicas muitas vezes com superposição de bandas dificultando as atribuições.

As vibrações envolvendo CH₂ e CH₃ são caracterizadas por bandas fortes tanto nos espectros de infra vermelho como nos de Raman, já as deformações vibracionais produzem bandas fortes no IV e bandas de intensidade variáveis no Raman. Os modos *rocking*, *wagging* e *twisting* dos agrupamentos CH₂ são bastante sensíveis ao ambiente químico, suas posições no espectro e suas intensidades variam consideravelmente com o ambiente local, assim permitem obter informações dos fenômenos inerentes aos híbridos dopados com diferentes sais³.

A Figura VII.4 mostra o espectro Raman entre 1600 e 700 cm⁻¹ de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) não dopados. A tabela VII.I mostra as frequências relativas a cada pico da Figura VII.4 e suas respectivas atribuições.

As bandas em 1455 e 1413 cm⁻¹ são comumente atribuídas deformação simétrica do CH e CH₂ e assimétrica do CH₃, entretanto as deformações do tipo O-CH₂ podem igualmente contribuir para esta absorção³. Pode-se observar na Figura VII.4 que a banda 1372 cm⁻¹ é de baixa intensidade, o que indica que o agrupamento CH₃ está ligado a um átomo de carbono. Tanto nas amostras híbridas PPO300 e 2000 podemos observar a deformação simétrica do CH₃ em 1372 cm⁻¹. O agrupamento isopropílico característico do poli(propileno óxido) é uma estrutura simples que contém um carbono terciário. O acoplamento com os modos de deformação simétrica com os dois carbonos adjacentes revela bandas de absorção característica em 1350 cm⁻¹ que são relativas as deformações CH de carbono terciário.

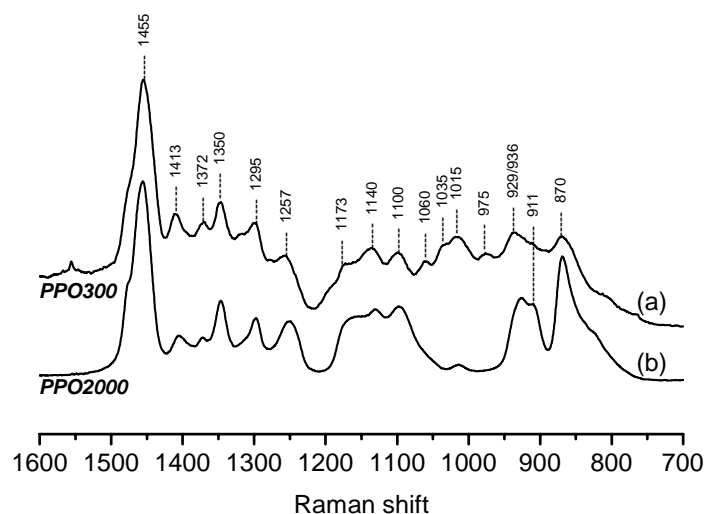


Figura VII.4 – Espectro Raman de 1600 a 700 cm^{-1} dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b). Os números indicados na figura se referem às atribuições da Tabela VI.1

Tabela VII.1 – Atribuições das bandas Raman relativas a híbridos siloxano-PPO2000/PPO300. Os números indicados na tabela se referem aos numero mostrados na fig.V.1

<i>freqüência (cm^{-1})</i>	<i>atribuição</i>
1455	
1413	deformação $\delta_s(\text{CH})$, $\delta_s(\text{CH}_2)$ e $\delta_A(\text{CH}_3)$
1372	deformação simétrica de $\delta_s(\text{CH}_3)$
1350	deformação simétrica de $\delta_s(\text{CH})$ de carbono terciário
1295	modo <i>twisting</i> em fase de $-(\text{CH}_2)_n-$
1257	deformação no plano de CH
1173	
1140	estiramento assimétrico de $\nu_s(\text{C-N-C})$
1100	estiramento assimétrico de éter alifático $\nu_s(\text{C-O-C})$
1060	
1035	
1015	deformações de alcooxisiloxanos $\delta_s(\text{Si-O})_3$
975	estiramentos simétricos de $\nu_s(\text{Si-OC}_2\text{H}_5)$
929/936	
911	deformações de conformações do poliéter ^b $(-\text{O-C-C-O}-)$
870	

Pode-se observar na FiguraVII.4 que nas matrizes híbridas PPO300 e PPO2000 apresentam a banda em 1295 cm^{-1} relativa a vibrações do tipo *twisting* em fase do $-(\text{CH}_2)_n-$. Veremos adiante que este modo vibracional é bastante sensível ao tipo de sal dopante. Outro modo vibracional bastante sensível ao tipo do sal dopante é a deformação no plano de CH observada em 1257 cm^{-1} nos dois híbridos (PPO3000 e PPO2000).

As bandas em 1173 e 1140 cm^{-1} estão mais bem definidas nos híbridos PPO300 do que nos PPO2000. Como visto nos capítulos anteriores, os agrupamentos silicosos e tipo uréia na extremidade das cadeias de PPO dos híbridos, são mais abundantes nos híbridos PPO300 do que nos PPO2000. De

fato, essas bandas são relativas aos estiramentos assimétricos C-N-C mostrando claramente a maior proporção dessas ligações em híbridos PPO300.

A banda em 1100cm^{-1} é observada nos dois híbridos estudados. Esta banda, é relativa ao estiramento assimétrico típico de éter C-O-C³. Apesar da maioria dos dialquís éteres absorverem em 1123 cm^{-1} esta frequência pode se deslocar para frequências menores quando o número de carbonos aumenta podendo chegar a 1060 cm^{-1} . Pode-se observar que a intensidade relativa desta banda é mais pronunciada nos híbridos PPO2000.

As bandas em 1060 e 1035 cm^{-1} respectivamente, são observadas somente no híbrido PPO300 sugerindo que estas bandas são relativas às vibrações dos agrupamentos contidos nas extremidades das cadeias poliméricas. Smith⁴ estudou a correlação entre as frequências vibracionais do Si-O e os efeitos dos substituintes do átomo do silício. De maneira geral, os valores das maiores frequências de estiramento são observadas com os substituintes mais eletronegativos. Outros estudos relatam que as frequências de estiramento de alcoxisilanos (Si-OR) estão localizadas na região de $1000-1100\text{cm}^{-1}$ ^{5, 6} o que nos levou atribuir as bandas entre $1110-1107\text{cm}^{-1}$ à vibrações relativas ao agrupamento Si-OCH₃. Estudos de frequências de estiramento de *trisiloxano* cíclico (Si-O)₃^{4, 7} relatam as vibrações entre $1020-1010\text{ cm}^{-1}$ enquanto que para *tetrasiloxano* cíclico as bandas de absorção estão localizadas em 1080 cm^{-1} . Deste modo pode-se atribuir a banda em 1014 cm^{-1} à vibrações dos alcoxisiloxanos dos híbridos PPO300 e PPO2000.

A banda em 975 cm^{-1} revela também vibrações características de ligações contidas nas extremidades das cadeias poliméricas, uma vez que ela é verificada somente no híbrido PPO300. Atribui-se esta banda a estiramentos simétricos de Si-OC₂H₅ o que revela que as reações de policondensação dos precursores híbridos PPO300 é incompleta.

As bandas em 936 , 911 e 870cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações relativos às diferentes conformações do poliéter⁸ (-O-C-C-O-). Pode-se notar que no híbrido PPO300 a banda ocorre em 936cm^{-1} e no híbrido PPO2000 em 929 cm^{-1} . Este deslocamento da banda de deformação em híbridos PPO300 pode estar associado ao segmento do polímero muito pequeno nos híbridos PPO300, deste modo, as extremidades silicosas dos híbridos podem influenciar as deformações causando um deslocamento das frequências características.

A Figura VII.5 mostra outra região do espectro Raman medido, entre 3200 e 2600 cm^{-1} para os mesmos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) não dopado. A inserção na figura mostra o aspecto de todo espectro Raman do híbrido PPO300. Podemos observar três picos bastante intensos em

2960, 2920 e 2870 cm^{-1} relativos às vibrações dos estiramentos de CH, CH_2 e CH_3 do híbrido. Nota que as deformações relativas às mesmas vibrações foram atribuídas as bandas em 1455 e 1413 cm^{-1} da Fig.VII.4.

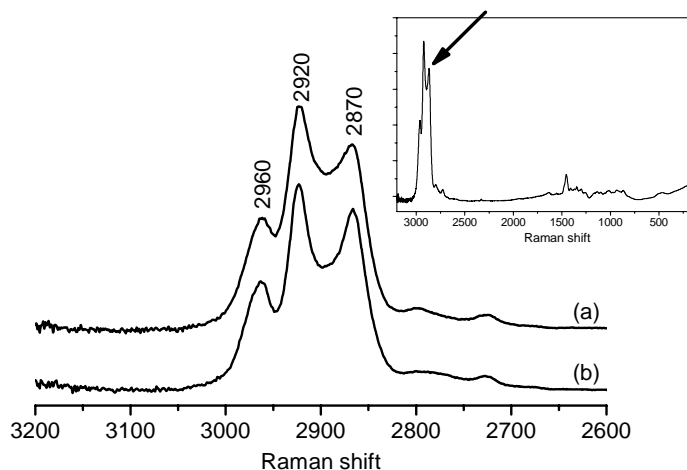


Figura VII.5 – Espectro Raman dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) de 3200 a 2600 cm^{-1} . A inserção na figura mostra o aspecto de todo espectro Raman.

2. Dopagens com KCF_3SO_3 – Espécies livres

A espectroscopia Raman pode contribuir na análise de frequências características dos ânions dopantes estudados, sendo que os diferentes modos vibracionais e seus deslocamentos em frequência permitem atribuir a condição de associação desses ânions. Por exemplo, a Tabela VII.II, resume as frequências das vibrações Raman atribuídas a diferentes espécies formadas pelo ânion CF_3SO_3^- (triflato), em alguns sistemas de poliéter. Vários trabalhos descrevem as mudanças na forma dessas bandas em termos de diferentes espécie¹¹⁻¹⁷. Informações sobre as interações dos íons tem sido obtidas a partir da observação dos modos de estiramento simétrico do ânion CF_3SO_3^- em PPO- NaCF_3SO_3 ^{8,9} e PEO- NaCF_3SO_3 ¹⁰. A banda em 1032 cm^{-1} , por exemplo, é atribuída a íons CF_3SO_3^- livres, já banda em 1037 cm^{-1} a presença de par-de-íons e em 1046 cm^{-1} para anions agregados, estas atribuições são baseadas na comparação com as bandas que ocorrem no $\text{NaCF}_3\text{SO}_3\text{-CH}_3\text{CN}$. O espectro Raman desse sal dissolvido no PPO e PEO exibem um comportamento similar, entretanto com uma maior concentração de íons livres no PPO, contrariamente ao comportamento esperado¹⁸. Estimativas de populações de íons livre e espécies associadas como par-de-íons e agregados foram obtidas para sistemas oligoméricos do tipo PEO- NaCF_3SO_3 através das deformações simétricas da porção CF_3 do triflato que consideram a dependência da frequência do $\delta(\text{CF}_3)$ com a natureza da associação cátion-ânion¹⁹.

A Figura VII.6 mostra o espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com KCF_3SO_3 nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 4, 8, 15, 30, 50$ e 80. Pode-se observar a presença de 3 bandas indicadas na figura que são adicionais às bandas das matrizes sem dopante (Figura VI.7) relativas às contribuições dos diferentes modos vibracionais do CF_3SO_3 . A evolução da forma para as bandas 1226, 1032 e 756 cm^{-1} em função da concentração de sal são mostrados em destaque na Figuras VII.7 e VII.8 para PPO300 e PPO2000.

Tabela VII.II - Sumário as das possíveis espécies e modos vibracionais do triflato de soluções eletrolíticas poliéter- MCF_3SO_3

referência	composto	frequência (cm^{-1})	atribuição
região $\nu_s(\text{CF}_3)$			
[9]	PEO- EuCF_3SO_3	1237*	ânion coordenado
		1224*	ânions livres $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
[10-12]	PPO- NaCF_3SO_3	1227	-----
região $\nu_s(\text{SO}_3)$			
[9]	PEO- EuCF_3SO_3	1039	ânion coordenado
		1032	ânions livres $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
		1025	ânion coordenado
[13]	PEO- NaCF_3SO_3	1058	ânion agregado II
		1050	ânion agregado I
		1037	par-de-ions
		1032	ânions livres
	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$	1056	ânion agregado II
	$\text{CH}_3-\text{EuCF}_3\text{SO}_3$	1044	ânion agregado I
		1037	par-de-ions
		1032	ânions livres
[14]	PEO- LiCF_3SO_3	1051	ânion triflato (SO_3)
	PEO- NaCF_3SO_3	1064	ânion triflato (SO_3)
		1056	
		1030	
[10-12]	PPO- NaCF_3SO_3 e PEO- NaCF_3SO_3	1046	ânions agregados
		1037	par-de-ions
		1032	ânions livres
região $\delta_s(\text{CF}_3)$			
[9]	PEO- EuCF_3SO_3	761	ânion coordenado
		756	ânion coordenado
		753	ânions livres $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
[14]	PEO- LiCF_3SO_3	766	ânion triflato $\delta_s(\text{CF}_3)$
	PEO- NaCF_3SO_3	773	ânion triflato $\delta_s(\text{CF}_3)$
[13]	PEO- NaCF_3SO_3	769	agregados II
		761	agregados I
		756	par-de-ions
		753	ânions livres $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
[15]	$\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$	765	agregados $[\text{M}_2\text{CF}_3\text{SO}_3]^{2+}$
	$\text{CH}_3-\text{NaCF}_3\text{SO}_3$	758	agregados $[\text{M}_2\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$
		755	par-de-ions $[\text{MCF}_3\text{SO}_3]$
		752	ânions livres $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
[10-12]	PPO- NaCF_3SO_3	756	-----

* observadas em espectroscopia de infravermelho

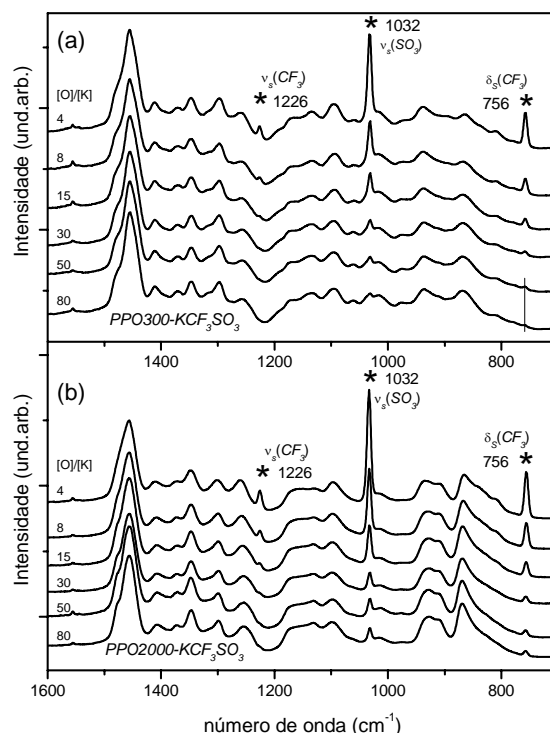


Figura VII.6 - Espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com KCF_3SO_3 nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 4, 8, 15, 30, 50$ e 80. Os símbolos na figura mostram as bandas relativas aos modo vibracionais do CF_3SO_3^- .

Pode-se observar a partir da comparação das frequências de vibração encontradas nos híbridos com os valores apresentados na tabela VII.II, que apesar da convolução entre as bandas do ânion e da matriz híbrida, que a espécie predominante encontrada em no intervalo de concentração estudado são **ânions livres**. A Figura VII.7 e VII.8, mostra as diferentes bandas do triflato em escala ampliada e pode-se confirmar a inexistência de outras bandas atribuídas ao ânion que estariam convoluídas na banda relativa à espécies livres. Este resultado, conforme mencionado anteriormente é

inexperado se tratando do PPO^{12, 16}, já que este poliéter tem constante dielétrica menor que o PEO e assim a dissociação do sal é dificultada. Adicionalmente, este resultado comprova a alta dissociação do sal de KCF₃SO₃ na matriz híbrida orgânica-inorgânica.

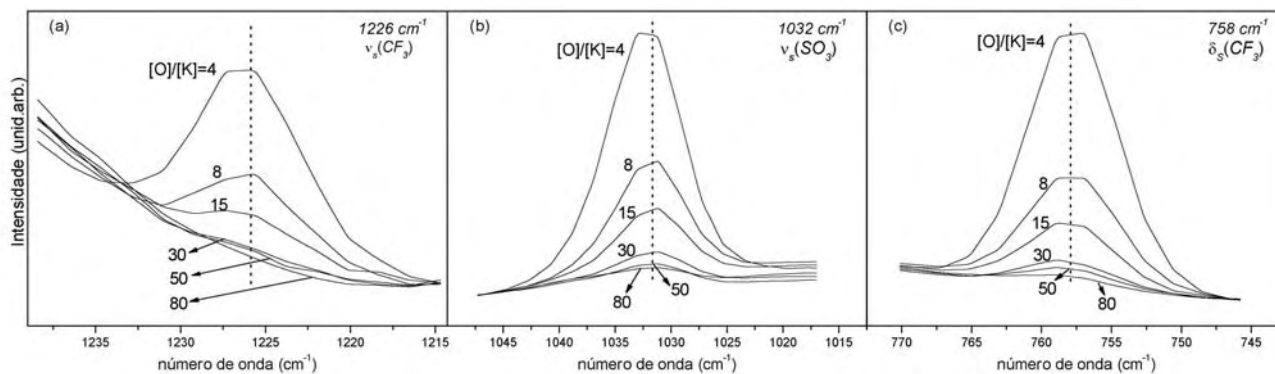


Figura VII.7 - Espectro Raman das bandas destacadas na figura VI.18 de híbridos PPO300 dopados com KCF₃SO₃.

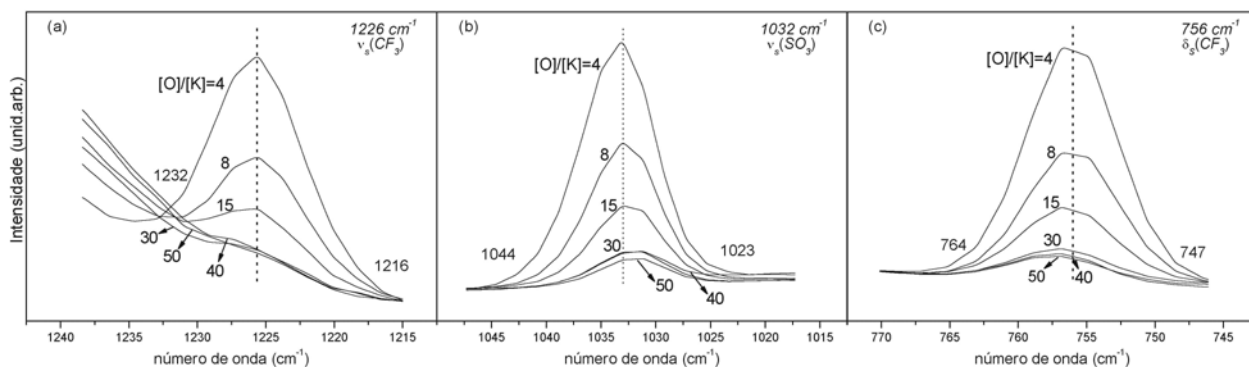


Figura VII.8 - Espectro Raman das bandas destacadas na figura VI.18 de híbridos PPO2000 dopados com KCF₃SO₃.

Neste ponto um aspecto fica esclarecido, que o melhor condutor iônico obtido, de todas as amostras estudadas (PPO4000 dopado com KCF₃SO₃) apresenta alta concentração de espécies livres no intervalo de concentração estudado. Por outro lado, o máximo da banda de deformação do CF₃⁻ ocorre em 756 cm⁻¹ para PPO2000 e 758 cm⁻¹ para PPO300, este comportamento pode indicar a formação de diferentes espécies dependendo da massa molecular do polímero utilizado na matriz híbrida ou até mesmo que a estabilização das espécies dissociadas ocorre pela solvatação por agrupamentos distintos.

A presença de uma espécie iônica predominante nos híbridos dopados com KCF₃SO₃ foi confirmada a partir da espectroscopia de RMN do ¹⁹F. A Figura VII.9 mostra os espectros RMN-MAS do ¹⁹F de amostras PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c) dopadas em diferentes teores de KCF₃SO₃. A inserção em (c) mostra o espectro do sal cristalino dopante medido nas mesmas

condições, no qual é observada uma banda larga com dois máximos centrados 39 e em 41 ppm e seus efeitos pronunciados das bandas rotacionais laterais.

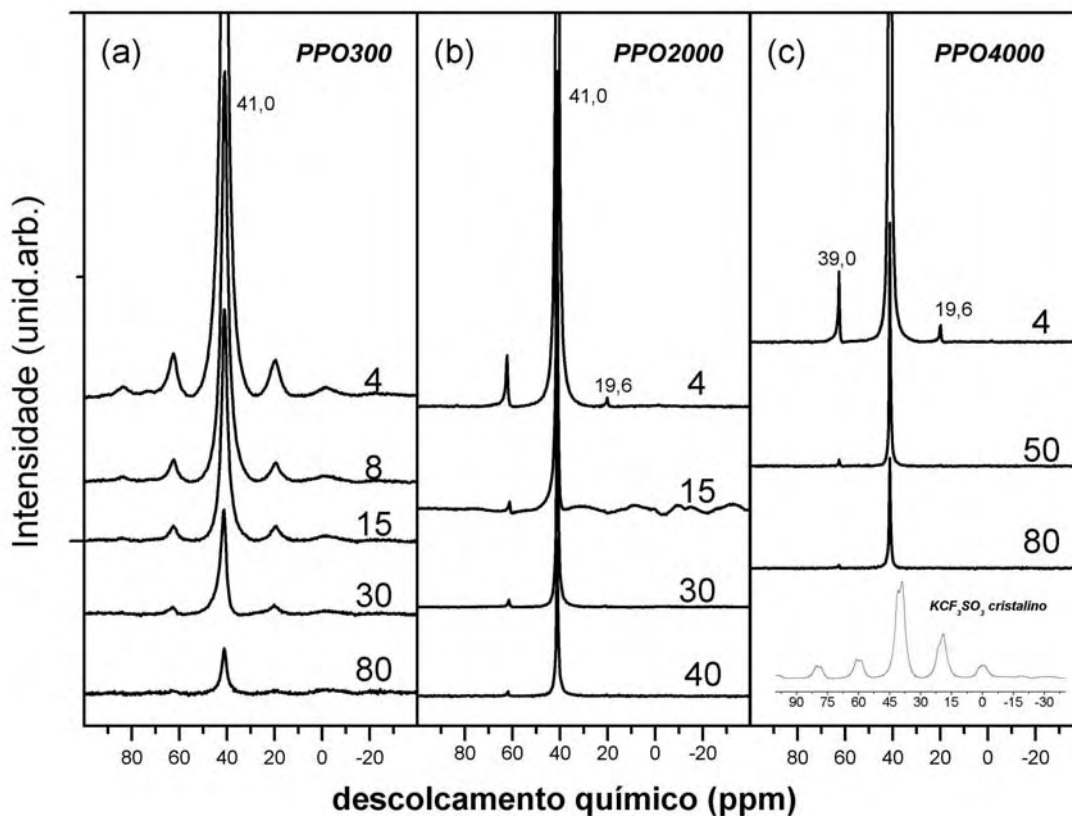


Figura VII.9 – Espectros de RMN-MAS ^{19}F registrados a temperatura ambiente para híbridos dopadas com KCF_3SO_3 preparadas com PPO300 (a), PPO2000 (b) e PPO4000 (c). A figura inserida O in-set mostrado em (c) representa o espectro dos sais dopante KCF_3SO_3 adquirido nas mesmas condições de medida.

Independentemente do teor de dopagem e da MM do polímero no híbrido é observada uma única banda centrada em 41 ppm, sugerindo um ambiente químico diferente do observado para o flúor no KCF_3SO_3 . Diferentemente do espectro do sal dopante cristalino, no espectro das amostras não é observado o efeito pronunciado das bandas laterais rotacionais, o que pode estar ligado a maior mobilidade dos átomos de flúor solubilizados no híbrido. A intensidade da banda em 41ppm diminui com o concentração de dopante, como efeito da diluição. Paralelo a isto, conforme mostra a Figura VII.10, a largura a meia altura das bandas de deslocamento químico (41 ppm) mostram valores mais elevados nos híbridos PPO300, indicando que o flúor tem um menor tempo de relaxação spin-spin (T_2) nessas amostras. Este comportamento sugere que o flúor tem uma mobilidade no híbrido PPO300 é consistente com a dependência da T_g com a massa molecular do PPO verificada no capítulo IV.

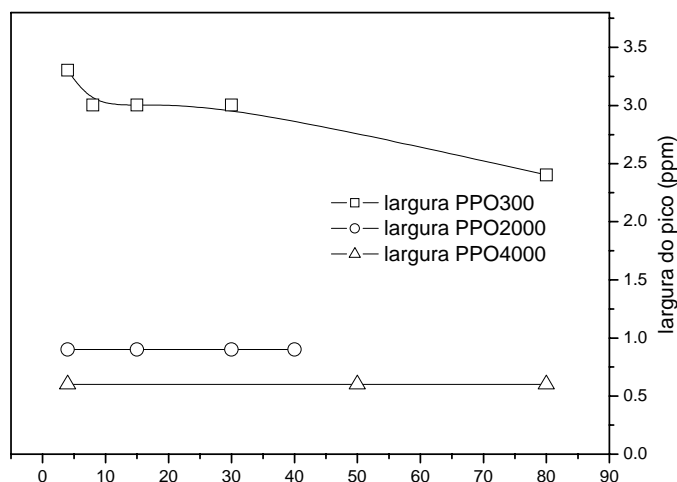


Figura VII.10 – Largura à meia altura das bandas de deslocamento químico (em 41 ppm) das amostras PPO300, PPO2000 e PPO4000 dopadas com KCF_3SO_3 .

3. Híbridos dopados com KCSN e NaClO_4 – Espécies agregadas à altos teores de dopante

Foi mostrado no início deste capítulo que materiais contendo majoritariamente espécies livres em sua estrutura, como é o caso do híbrido dopado com KCF_3SO_3 , se revelam melhores condutores iônicos. Esta mesma correlação entre o tipo de espécies encontradas nos materiais finais e suas propriedades elétricas pode ser estabelecida para sistemas dopados com KCSN e NaClO_4 resultam em valores intermediários de condutividade.

A Figura VII.11 mostra os espectros Raman entre 2200 e 700 cm^{-1} dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopados com KCSN nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 4, 8, 15, 30, 50$ e 80 . Nos híbridos mais concentrados em dopante pode-se observar a presença de 3 bandas adicionais às bandas das matrizes não dopadas (indicadas na figura) e que diminuem em intensidade com a diminuição do teor de dopante. Essas bandas são devido às contribuições dos modos vibracionais do KCSN , na região de 2060 cm^{-1} relativo ao estiramento CN e próximo à 749 cm^{-1} relativo ao SC. As evoluções nas formas das bandas em 2060 e 749 cm^{-1} em função da concentração de sal, são mostrados destacadas nas Figuras VII.12 e VII.13 para os híbridos PPO300 e PPO2000, respectivamente. A contribuição da banda em 970 cm^{-1} só é significativa nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 1,3$.

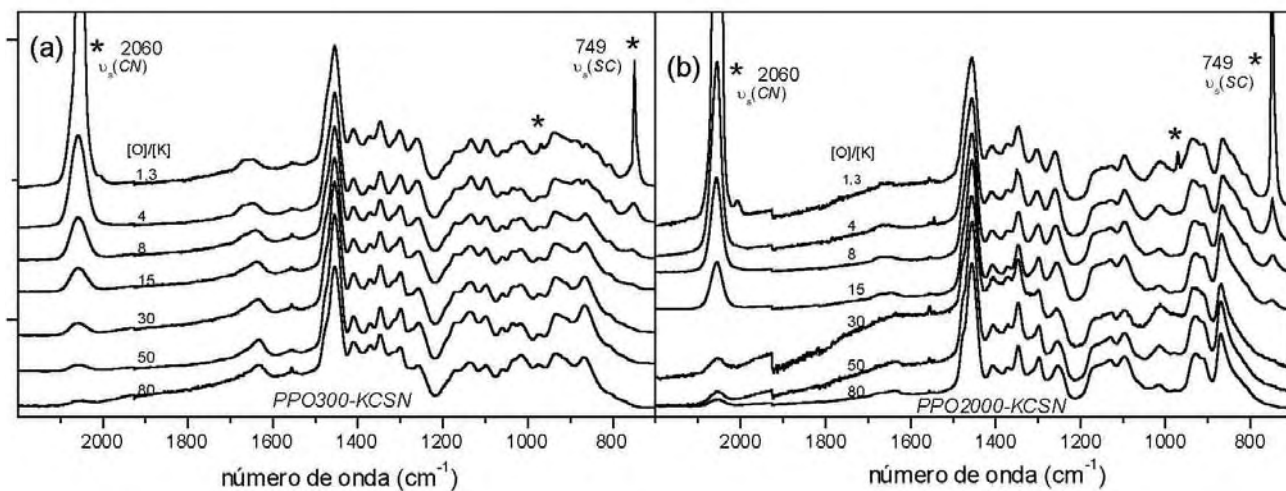


Figura VII.11 - Espectro Raman entre 2200 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com KCSN nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 4, 8, 15, 30, 50$ e 80. Os símbolos na figura mostram as bandas relativas aos modo vibracionais do CSN.

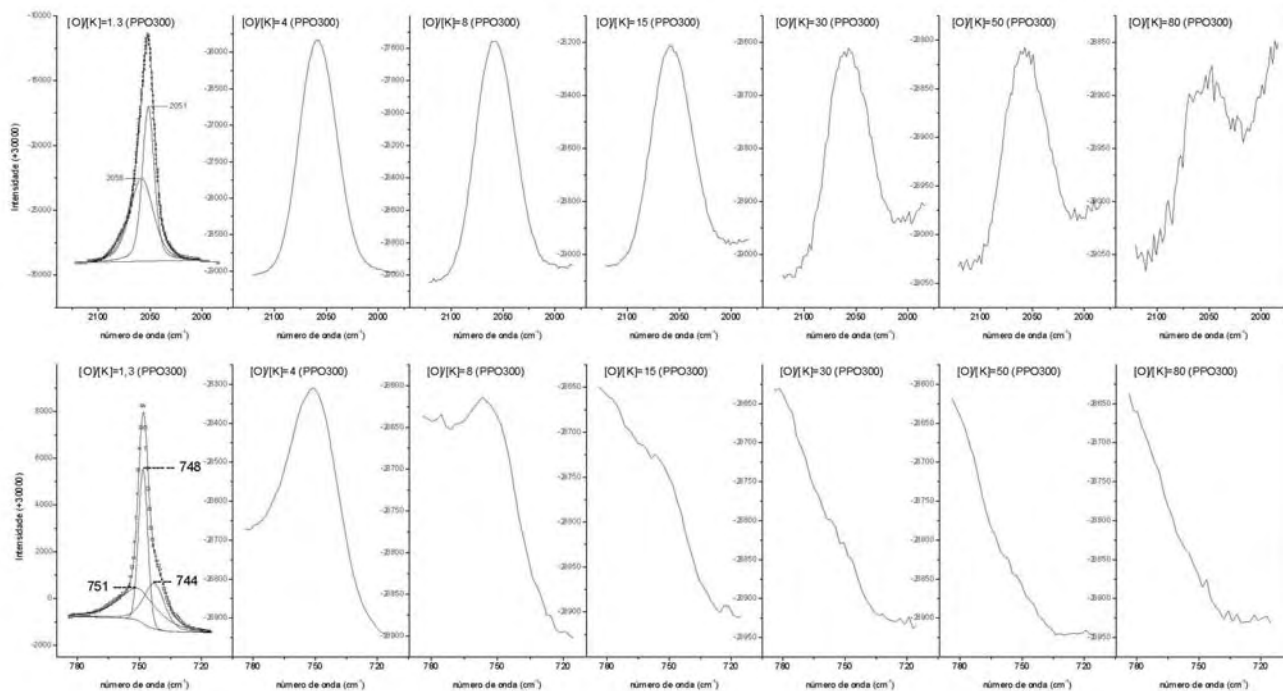


Figura VII.12 - Parte do espectro Raman destacando bandas em 2058 e 748 cm^{-1} observadas nos híbridos PPO300 dopados com KCSN.

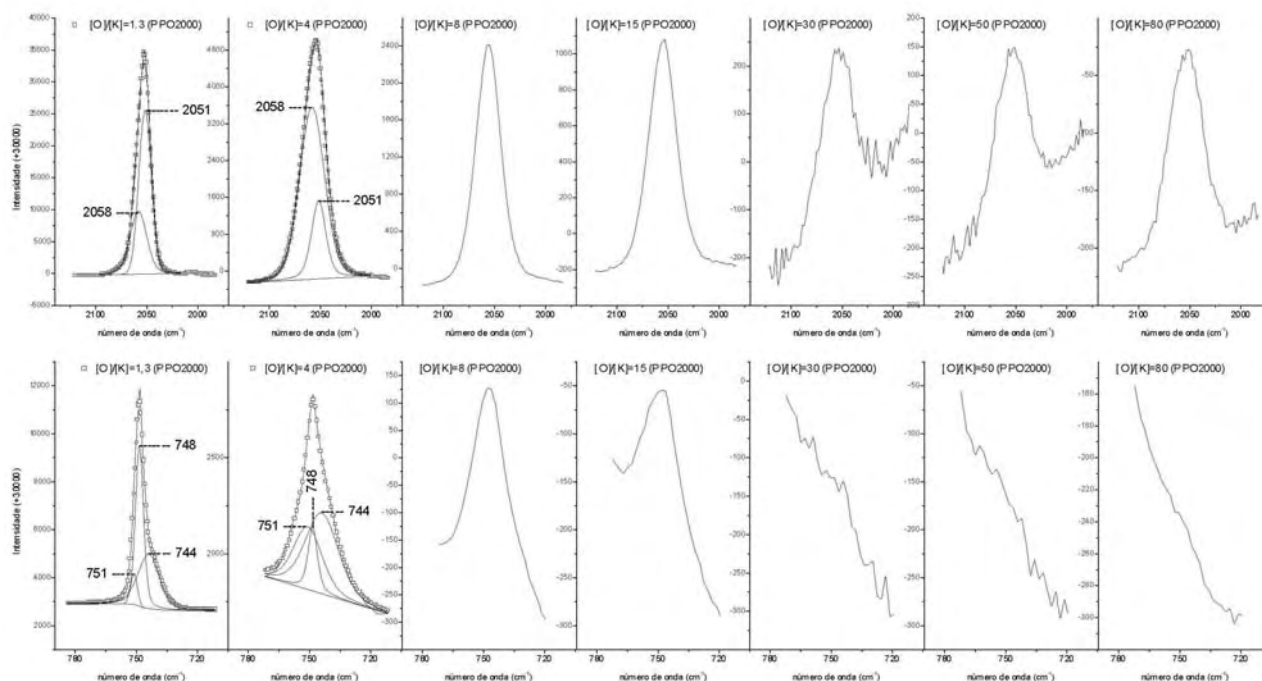


Figura VII.13 – Parte do espectro Raman destacando bandas em 2058 e 748 cm^{-1} observadas nos híbridos PPO2000 dopados com KCSN.

Nas amostras mais dopadas ($[\text{O}]/[\text{K}]=1,3$) PPO300 e 2000, observa-se a contribuição de picos adicionais convoluídos na região das vibrações $\nu(\text{CN})$ e $\nu(\text{SC})$ (Figura VII.12 e VII.13). A presença dessas bandas indicam que diferentes espécies iônicas coexistem nessas concentrações para amostras PPO2000, $[\text{O}]/[\text{K}]=1,3$ e 4 e PPO300, $[\text{O}]/[\text{K}]=1,3$. O estiramento CN revela a presença de duas espécies, com bandas centradas em 2051 e 2058 cm^{-1} que variam em proporções com a diluição do teor de dopante. Nas amostras PPO2000 as duas espécies podem ser verificadas em razões $[\text{O}]/[\text{K}]=4$, em teores mais diluídos somente a espécie em 2051 é observada. O mesmo comportamento é observado em amostras PPO300 onde as bandas das duas espécies coexistem somente na razão $[\text{O}]/[\text{K}]=1,3$. O estiramento SC revela a presença de 3 espécies com bandas em 751, 748 e 744 cm^{-1} que variam igualmente com o teor de dopante. Tanto nos híbridos PPO300 como PPO2000 as bandas em 751 e 744 desaparecem nas amostras mais diluídas. Estudos de espectroscopia Raman em soluções de polímeros líquidos com sais de tiocianato (MCSN) revelam uma forte interação íon-íon²⁰. As frequências de estiramento para CN e SC são 2063 e 755 cm^{-1} respectivamente para vibrações encontradas no sal, enquanto que os mesmos modos vibracionais em soluções de THF e DMF são 2053 e 735 cm^{-1} , o que indica o deslocamento à menores frequências para íons mais solvatados. Como apenas em amostras mais concentradas observa-se as bandas o deslocamento do máximo do envelope

de 2063cm^{-1} no sal puro, para 2053 cm^{-1} para soluções, pode-se sugerir que esta banda em 2058 cm^{-1} é relativa à estiramentos CN de espécies agregadas.

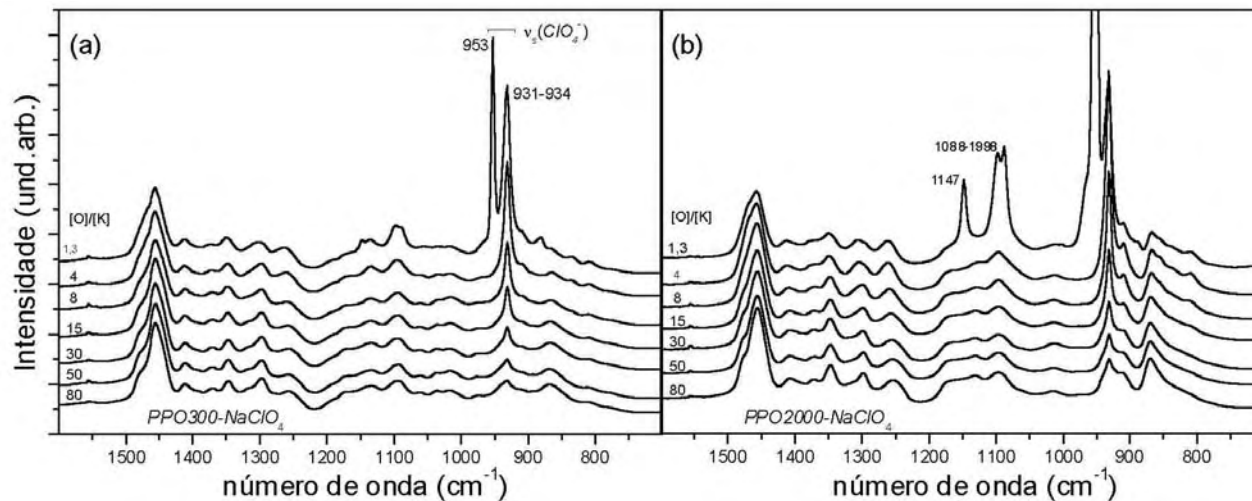


Figura VII.14 - Espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} dos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com NaClO_4 nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 1,3, 4, 8, 15, 30, 50$ e 80 .

Valores intermediário de condução foram igualmente verificado no híbridos dopados com NaClO_4 , onde a espectroscopia Raman é bastante sensível ao modo vibracional do estiramento do ClO_4^{-21-27} . A banda em $931-934\text{ cm}^{-1}$, mostrado na Figura VII.12 é atribuído a íons livres^{23,28,29}. O par de íon $\text{M}^+-\text{ClO}_4^-$ pode ser verificado pela presença de uma segunda banda em 938cm^{-1} e agregados^{24,30} em frequências mais elevadas 953cm^{-1} . Um outro envelope de bandas de absorção é verificado no intervalo de $700-400\text{cm}^{-1}$, a evolução em função da concentração nos híbridos PPO300 e PPO2000 é mostrado na Figura VII.15. Este comportamento está de acordo com os valores de condutividade intermediária nas amostras dopadas com KCSN onde a presença de pares de íons e agregados, produzem materiais com condutividade inferior das dopadas com KCF_3SO_3 . Na realidade o que se observa nas amostras dopadas com NaClO_4 e KCSN de híbridos com alta massa molecular, é um limite de solubilidade inferior ao encontrado nas amostras dopadas com KCF_3SO_3 .

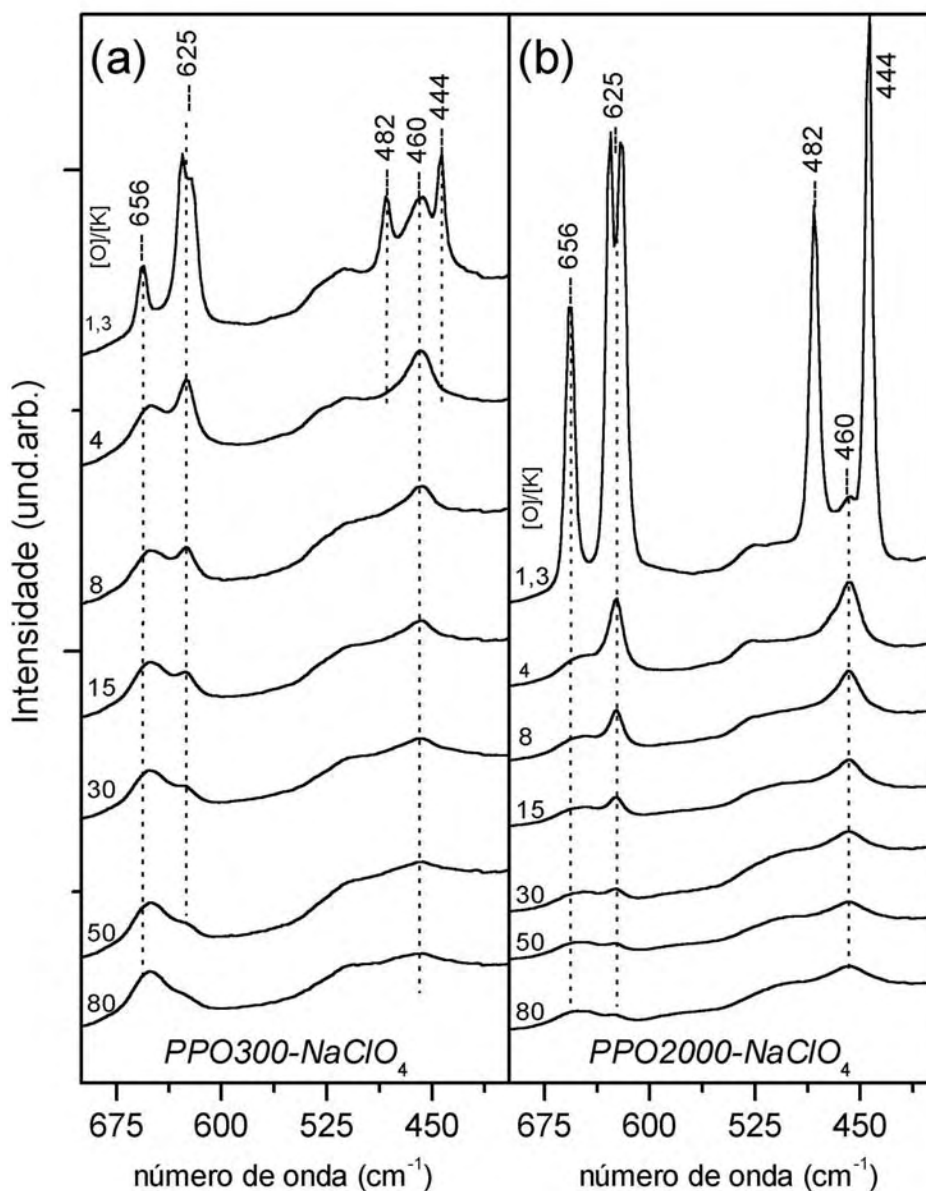


Figura VII.15 – Parte do espectro Raman entre 700 e 400 cm⁻¹ observadas nos híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopados com NaClO₄.

4. Híbridos dopados com NaBF₄ – Espécies agregadas em amostras diluídas

Conforme observado no capítulo anterior para a série de amostras preparadas com NaBF₄ a presença da sais insolúveis (observados por técnicas de absorção XANES e RMN ²³Na) em matrizes compostas de altas massas moleculares, geravam eletrólitos de baixa condutividade. Através da espectroscopia Raman podemos verificar também a presença de agregados iônicos, além conhecer a proporção relativa de cada tipo de espécie nas diferentes concentrações conforme mostrado a seguir.

A Figura VII.16 mostra o espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com NaBF_4 em diferentes razões $[\text{O}]/[\text{K}]$. Nas amostras PPO300 e PPO2000 mais concentradas em dopante pode-se observar a presença de 2 bandas devido ao estiramento do $\delta(\text{BF}_4)$ em 783cm^{-1} e 765cm^{-1} . A forma dessas bandas em escala ampliada é mostrado na Figura VII.17 (a) e (b) para amostras PPO300 e PPO2000 respectivamente. Vários autores atribuem a existência de bandas de deformação em frequências mais elevadas à espécies iônicas associadas, como pares ou trio de íons e agregados¹¹⁻¹⁷. Para as duas massas moleculares do híbrido estudadas, a contribuição relativa a espécies associadas diminui com o teor de dopante, sendo que a mesma se anula para amostras PPO300 em razões $[\text{O}]/[\text{Na}]$ maiores que 8, por outro lado a contribuição da banda em 765cm^{-1} relativa a espécies livres, é observada para as duas massas moleculares em todo intervalo de concentração. Contrariamente dos híbridos PPO2000 nota-se que para as amostras PPO300 a completa eliminação das espécies acopladas conforme ilustrado no histograma da Figura VII.18.

Um ponto interessante pode ser ressaltado com relação ao tipo das espécies associadas nesses híbridos. Por um lado, nas amostras preparadas com PPO2000 a presença destas espécies acopladas deve levar a um abaixamento da condutividade, de maneira simplificada pode-se dizer que o NaBF_4 não se dissocia bem em composições com alta proporção de PPO. Mas por outro lado, nos híbridos PPO300, os resultados Raman mostram a presença de espécies livres mesmo para teores elevados de dopante, mais ao contrario do esperado se observa valores muito baixos de condutividade. Analisando as propriedades de condução nesses materiais pode-se confirmar que os íons livres solvatados por esse híbrido não contribuem para a condutividade iônica. Este comportamento indica que a dissociação do NaBF_4 é favorecida pelo aumento da proporção dos grupos uréia presentes nas extremidades da cadeia polimérica.

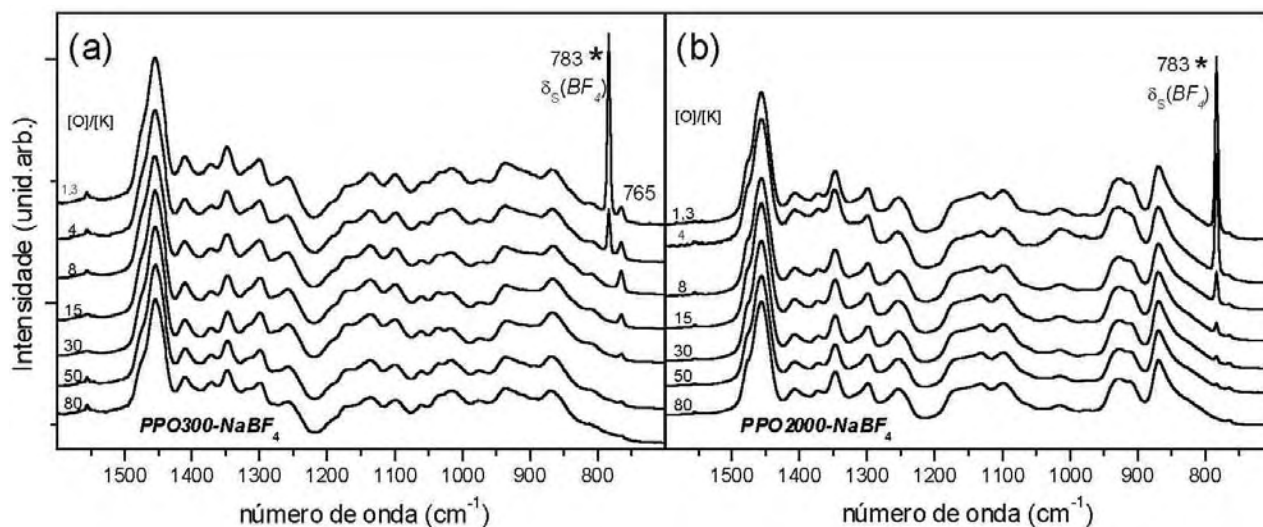


Figura VII.16 - Espectro Raman entre 1600 e 700 cm^{-1} de amostras híbridas PPO300 (a) e PPO2000 (b) dopadas com NaBF_4 nas razões $[\text{O}]/[\text{K}] = 1,3, 4, 8, 15, 30, 50$ e 80 .

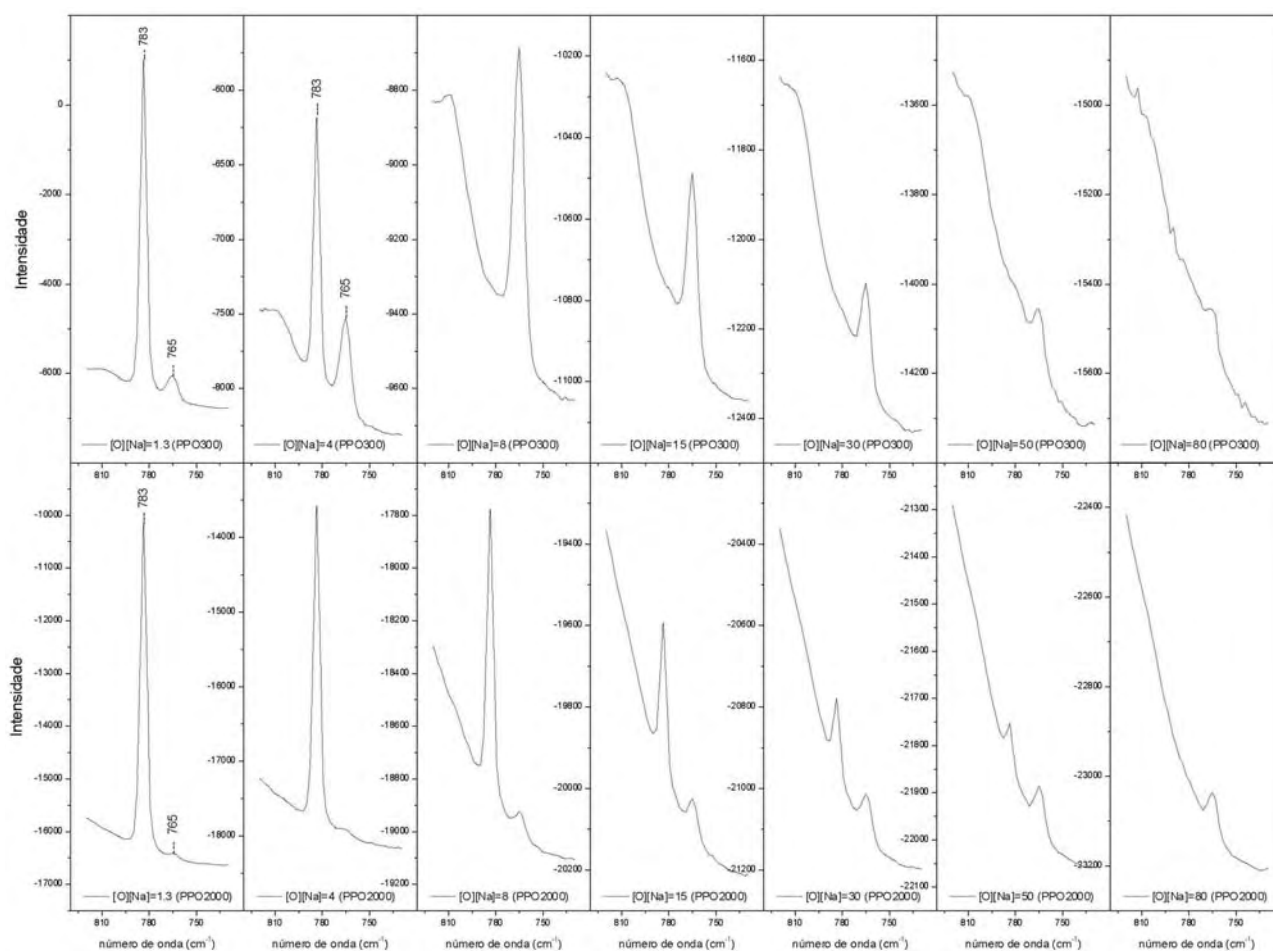


Figura VII.17 - Espectro Raman da bandas em 783cm^{-1} relativas a bandas de deformação do ânion BF_4^- de híbridos PPO300 e PPO2000, dopados com NaBF_4 .

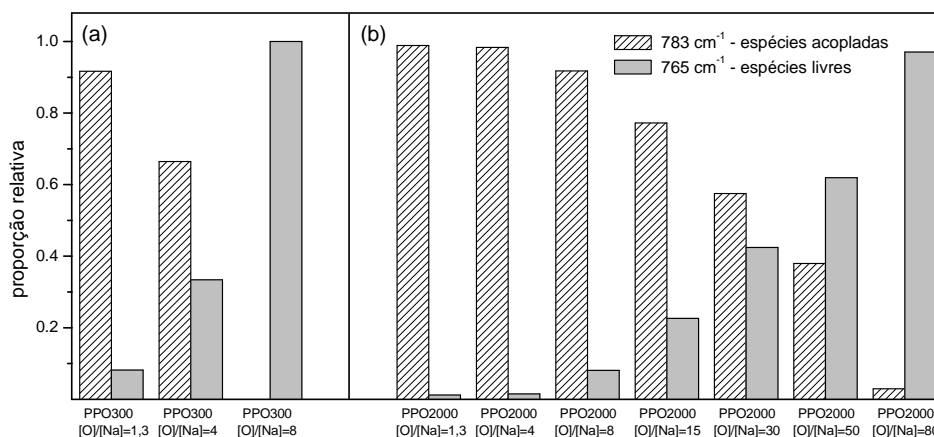


Figura VII.18 – Proporção relativa das bandas Raman na região do $\delta(\text{BF}_4)$ em função da concentração de NaBF_4 para híbridos PPO300 (a) e PPO2000 (b). As bandas em 783 e 765 cm^{-1} são relativas à espécies iônicas associadas e livres respectivamente.

Informação complementares sobre as espécies aniônicas presentes nos híbridos PPO300, PPO2000 e PPO4000 dopados com diferentes teores de NaBF_4 foram obtidas por medidas RMN-MAS do ^{19}F . Os espectros apresentados na Figura VII.19. Os espectros são caracterizados pela banda centrada em torno de -31ppm presente em todas as amostras estudadas. Para razões $[\text{O}]/[\text{Na}] \leq 4$ verifica-se a presença de duas bandas em -41 e -62 ppm indicando a formação de outras espécies aniônicas.

Outro aspecto interessante revelado pelos espectros RMN é a largura da banda em -30 ppm que é muito maior nos híbridos PPO300. Isto indica que o tempo de relaxação spin-spin é muito menor nos híbridos PPO300 devido a maior mobilidade dos átomos de flúor. Esta diferença no formato das bandas de RMN do ^{19}F para PPO300 e PPO4000, pode estar relacionado a processos de distintos de estabilização das espécies aniônicas da solvatação com agrupamentos distintos. Como mostrado no Cap.I, os agrupamentos tipo uréia podem atuar no processo de estabilização do ânion enquanto os polímeros tipo éter possuem energias negligenciáveis para a estabilização do ânion, e neste caso as pontes de hidrogênio atuam nesta estabilização. Pode-se sugerir que para híbridos PPO300 a estabilização do ânion ocorre majoritariamente por agrupamentos tipo uréia enquanto que para híbridos com altas massas moleculares esta estabilização é devida às pontes de hidrogênio do polímero.

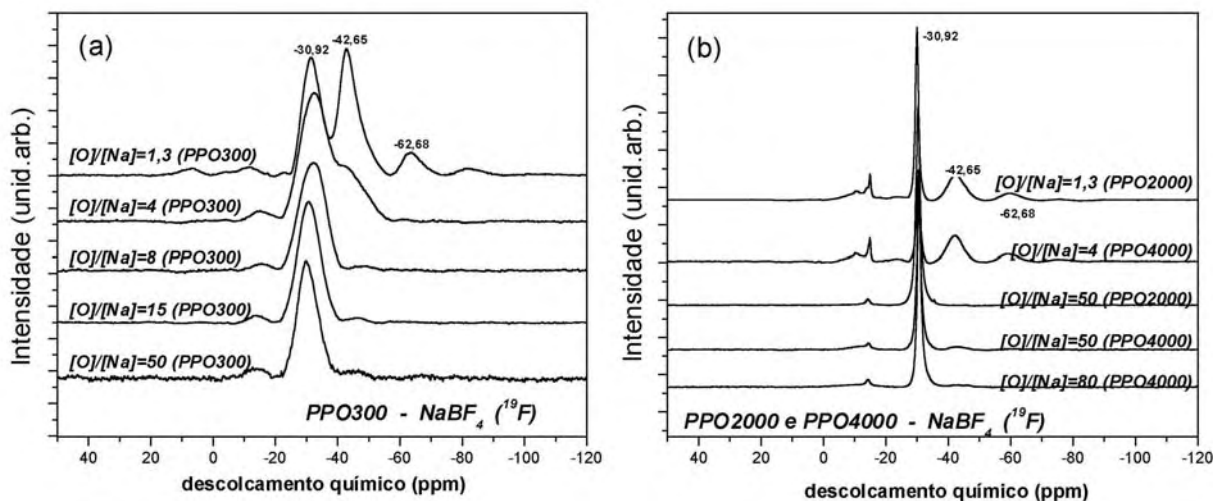


Figura VII.19 – Espectros de RMN-MAS ^{19}F registrados a temperatura ambiente para híbridos dopadas com NaBF_4 preparadas com PPO300 (a) e PPO2000 e PPO4000 (b). O in-set mostrado em (b) representa o espectro dos sais dopante NaBF_4 adquirido nas mesmas condições de medida.

5. Conclusões parciais do capítulo

Neste capítulo foram mostrados resultados do estudo espectroscópicos de eletrólitos híbridos contendo diferentes sais dopantes. Foram analisados através das técnicas de RMN ^{19}F e Raman os efeitos do teor de dopante e da massa molecular do PPO na formação de diferentes espécies aniônicas e derivadas dos sais dopantes. Foi verificado, para amostras que apresentaram baixa condutividade, nas dopagens com NaBF_4 a presença de bandas de deslocamento químico do ^{19}F que são associadas a espécies agregadas em importantes proporções em todo intervalo de concentração estudado. Nas amostras com altos valores de condutividade, como é o caso das dopagens com KCF_3SO_3 observou-se a presença de uma única banda de deslocamento químico de RMN ^{19}F para todos os intervalos de concentração estudados, adicionalmente a isto foram verificadas por Raman a presença de espécies aniônicas livres para todo intervalo de concentração de dopante estudado. Nas amostras que apresentaram valores de condutividade intermediária, como é o caso das dopagens com KCSN e NaClO_4 , foram verificadas por Raman espécies agregadas nas amostras com altos teores de dopagem, onde a presença de pares de íons e agregados, produzem materiais com condutividade inferior as dopadas com KCF_3SO_3 .

Referências do capítulo

1 TEETERS, D., FRECH, R., **Solid State Ionics**, n. 18-19, p. 271, 1986.

- 2 SCHANTZ, S., **J. Chem. Phys.**, n. 94, p. 6296, 1991.
- 3 LIN-VIEN, D., COLTHRUP, N.B., FATELEY, W.G., GRASSELLI, J.G., In: **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**, San Diego: Academic Press Inc., 1991.
- 4 SMITH, A.L., In: **Infrared Group Frequencies for Structure Determination in Organosilicon Compound**, Chemical, Biochemical and Industrial Applications of Infrared Spectroscopy, New York: John Wiley and Sons, 1985.
- 5 BELLAMY, L.J., In: **The infrared Spectra of Complex Molecules**, New York: John Wiley and Sons, 1975, v. 1, p.374.
- 6 HUMMEL, D.O., In: **Applied Infrared Spectroscopy**, (Ed.) D.O. Hummel, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1974, p.147.
- 7 YOUNG, C.W., SERVAIS, P.C., CURRIE, C.C., HUNTER, M.J., **J. Am. Chem. Soc.**, n. 70, p. 3758, 1948.
- 8 YOON, S., ICHIKAWA, K., MACKNIGHT, W.J., LING HSU, S., **Macromolecules**, n. 28, p. 4278, 1995.
- 9 ANGELL, C.A., **Solid State Ionics**, n. 9-10, p. 3, 1983.
- 10 ANGELL, C.A., **Solid State Ionics**, n.18-19, p. 72, 1986
- 11 BERMUDEZ, V. de Z., OSTROVSKII, D., LAVORYK, S., GONÇALVES, M., CARLOS, L.D., **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 6, p. 649, 2004.
- 12 SCHANTZ, S., SANDAHL, L., BORJESSON, L., TORELL, L.M., STEVENS, J.R., **Solid State Ionics**, n. 28-30, p. 1047 1988.
- 13 KAKIHANA, M., SCHANTZ, S., TORELL, L.M., BORJESSON, L., **Solid State Ionics**, n. 135, p. 351, 1989.
- 14 KAKIHANA, M., SANDAHL, L., SCHANTZ, S. TORELL, L.M., **Second International Symposium on Polymer Solid Electrolytes**, ISPE-2, pp.1, 1990.
- 15 RHODES, C.P., FRECH, R., **Solid State Ionics**, n. 136-137, p. 1131, 2000.
- 16 RHODES, C.P., FRECH, R., **Solid State Ionics**, n. 121, p. 91-99, 1999.
- 17 DONG, H., HYUN, J-K., RHODES, C.P., FRECH, R., WHEELER, R.A., **J. Phys. Chem. B**, n. 106, p. 4878, 2002.
- 18 KAKIHANA, M., SCHANTZ, S., STEVENS, J., TORELL, L.M., **Solid State Ionics**, n. 40-41, p. 64, 1990.
- 19 HUANG, W., FRECH, R., WHEELER, R.A., **J.Phys. Chem.**, n. 98, p. 100-110, 1994.
- 20 FRECH, R., MANNING, J., TEETERS, D., BLACK, B., **Solid State Ionic**, n. 28, p. 954, 1988.
- 21 GRAY, F., **Solid Polymer Electrolytes**, Cambridge: VHC, 1991.
- 22 PAKPE, B.L., RATNER, M.A., SHRIVER, D.F., **J Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci Tech.**, n. 129, p. 1434, 1982.
- 23 HESTER, R.E., PLANE, R.A., **Spectrochem. Acta**, n. 23 , p. 2289, 1967.
- 24 SCHANTZ, S., TORELL, J.L., STEVENS, J.R., **J.Appl. Phys.**, n. 64, p. 2038, 1988.
- 25 CHABANEL, M., LEGOFF, D., TOUJAJ, K., **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, n. 92, p. 4199, 1996.
- 26 SILVA, R.A., SILVA, G. G., PIMENTA, M.A., **Apply. Phys. Letter**, n. 67, p. 3352, 1995.
- 27 MILLER, A.G., MACKLIN, J.W., **J.Phys. Chem.**, n. 89, p.1193, 1995.
- 28 JAMES, D.W., MAYES, R.E., **Aust. J. Chem.**, n. 35, p. 1775, 1982.
- 29 SCHANTZ, S., **J. Chem. Phys.**, n. 94, p. 6296, 1991.
- 30 JAMES, D.W., MAYES, R.E., **Aust. J. Chem.**, n. 35, p. 1785, 1982.

CAPÍTULO VIII

Conclusões

1. Conclusões

Foi mostrado no capítulo de resultados iniciais, uma estreita correlação entre a estrutura das espécies formadas a partir dos sais alcalinos usados na dopagem e as propriedades de condução iônica dos híbridos siloxano-PPO. Foi evidenciado também a necessidade de otimização da rota de síntese dos híbridos uma vez que o uso de HCl como catalisador hidrolítico promove a formação de precipitados cristalinos de NaCl e de KCl prejudiciais às propriedades de condução iônica. As conclusões subseqüentes se baseiam em resultados de híbridos preparados com a utilização de teores reduzido de catalisador ácido, o que permitiu eliminar a precipitação de cloretos nos materiais finais.

A análise comparativa dos resultados obtidos com híbridos siloxano-PPO dopados pela adição de diferentes sais de potássio e de sódio permitiu estabelecer as seqüências de condutividade dos híbridos preparados com PPO de MM=300, 2000 e 4000 g/mol. As diferenças nos valores de condutividade foram atribuídas a quantidade de íons livres em cada composição e à mudanças na mobilidade das cadeias poliméricas induzidas pela dopagem em teores elevados. Ao contrario do comportamento verificado nos eletrólitos poliméricos tradicionais, foi mostrado que mesmo os híbridos com elevados valores de T_g , como é o caso daqueles dopados com KCF_3SO_3 apresentam valores elevados de condutividade. Aliado à isto, as análises por difração de raios X e DSC permitiram evidenciar a presença de sais não dissociados nos híbridos e a formação de complexos cristalinos.

A maior afinidade de solvatação das espécies iônicas de alguns sais pelos agrupamentos tipo uréia presentes nas extremidade das cadeias foi evidenciado. Por outro lado, a afinidade de solvatação de certos íons pelos oxigênios tipo éter da cadeia polimérica resultam na formação de ligações cruzadas e de complexos cristalinos responsáveis pelo aumento da temperatura de transição vítrea e diminuição da mobilidade iônica. Como consequência desses efeitos a seqüência de condutividade encontrada nas amostras dopadas com sais de **potássio** com $[O]/[K]=8$ foi a seguinte: **$KCF_3SO_3 > KSCN >> KI$** . Por outro lado, foi mostrado que a seqüência de solubilidade encontrada nas dopagens com KI é: **$PPO300 >> PPO2000 > PPO4000$** , o que foi atribuído a solvatação preferencial dos íons K^+ e I^- pelos agrupamentos tipo uréia presentes da extremidade das cadeias. A seqüência de condutividade encontrada nas amostras dopadas com sais de **sódio** com $[O]/[K]=15$ foi a seguinte: **$NaClO_4 > NaI >> NaBF_4$** . Foi verificado que nas amostras pouco condutoras dopadas com $NaBF_4$ e KI o comportamento é dependente do sal dopante. Nas amostras dopadas com KI a condutividade é praticamente independente da T_g , sugerindo que o aumento da rigidez das cadeias pela dopagem não afeta de maneira considerável a mobilidade iônica. Por outro lado, nas amostras dopadas com $NaBF_4$ a

temperatura de transição vítrea praticamente não varia enquanto a condutividade diminui com o aumento teor de dopante. Este comportamento foi atribuído a baixa concentração de ligações cruzadas nos materiais e diminuição da concentração de espécies livres com o aumento da concentração de NaBF_4 .

Aspectos da nano-estrutura desses híbridos foram correlacionados com propriedades de condução iônica das amostras dopadas com diferentes sais. A evolução da distancia (d_s) e do tamanho dos domínios de correlação em função da concentração de sal foi correlacionada com a habilidade das espécies iônicas em participar na formação de ligações cruzadas. Observou-se uma boa correlação entre a evolução dos parâmetros nano-estruturais com os resultados de DSC. A evolução do tamanho dos domínios de correlação com o teor de dopante apresenta diferenças marcantes tanto em função do tipo do sal como da massa molecular da matriz híbrida. Verificou-se que o aumento do teor de dopante a partir da adição de KI e NaBF_4 causa o aumento do tamanho dos domínios de correlação o que foi atribuído a coordenação preferencial dos íons pelos agrupamentos uréia nas extremidades das cadeias poliméricas. Em outro extremo, foi observado para as amostras dopadas com KCSN, KCF_3SO_3 , NaClO_4 e NaI uma diminuição do tamanho de correlação com aumento do teor de dopante, sendo que esta variação foi mais intensa em híbridos PPO4000. Este comportamento é consistente com a solvatação preferencial dessas espécies iônicas pelos oxigênios tipo éter do PPO, que favorece a formação de ligações cruzadas e a conseqüente redução da distancia de correlação e do tamanho dos domínios de correlação. Este fenômeno tem conseqüência direta nas propriedades de condução e na temperatura de transição vítrea dos híbridos.

Foi mostrado que a solubilidade dos sais e a formação de diferentes espécies catiônicas é fortemente influenciada pela proporção entre os oxigênios do tipo éter presentes ao longo das cadeias de PPO e os grupos uréia existentes em suas extremidades. As conclusões obtidas são fundamentais na análise comparativa dos resultados de condutividade de amostras preparadas com diferentes massas moleculares e das alterações da forma dos espectros de absorção XANES e ressonância magnética nuclear do ^{23}Na . Com isso, conseguiu-se correlacionar as seqüências de condutividade dos híbridos dopados com diferentes teores de sais distintos com as seqüências de solubilidade nas amostras preparadas com PPO de diferentes massas moleculares. Ficou claro que a utilização de sais com extrema facilidade de se dissociarem em matrizes PPO300, como por exemplo dopagens com KI e NaBF_4 , geram eletrólitos maus condutores mesmo quando esses sais estão dopando composições com altas massas moleculares. Propõe-se que esses sais quando dopam híbridos PPO300 encontram-se

dissociados sim, porém não contribuem para o processo de condução por serem solvatados preferencialmente pelos agrupamentos uréias.

A partir de espectroscopia de RMN do ^{19}F e Raman buscou-se indentificar as espécies aniônicas derivadas da adição de diferentes sais dopantes. Nas amostras que apresentaram baixa condutividade obtidas pela dopagem com elevados teores de NaBF_4 evidenciou-se a presença de bandas de deslocamento químico, associadas a espécies não dissociadas, por outro lado a espectroscopia Raman das mesmas amostras revelou importantes proporções das espécies agregadas em todo intervalo de concentração estudado. Nas amostras com altos valores de condutividade, obtidas pela dopagens com KCF_3SO_3 observou-se em todo intervalo de concentração estudado, a presença de uma única banda de deslocamento químico de RMN ^{19}F , adicionalmente foram verificadas por Raman a presença de espécies aniônicas livres. Nas amostras que apresentaram valores de condutividade intermediária, obtidas pela dopagem com KCSN ou NaClO_4 , foram verificadas por Raman espécies aniônicas agregadas para teores elevados de dopagem.

A partir da análise do conjunto dos resultados obtidos pede-se estabelecer as seguintes considerações gerais relacionadas correlações entre a estrutura e as propriedades de condução iônica dos materiais híbridos estudados:

- Os materiais que apresentaram boas propriedades de condução iônica, como no caso das dopagens com KCF_3SO_3 e NaClO_4 , são caracterizados pela presença, em praticamente todo de concentração estudado, pela presença de espécies iônicas solvatadas pelos oxigênios do tipo éter, que do ponto de vista espectroscópico podem ser classificadas como sendo “íons livres”. Contudo, a condutividade iônica diminui o aumento do teor de dopante para razões $[\text{O}]/[\text{M}]$ superiores a 8 (para o KCF_3SO_3) ou 15 (para o NaClO_4), refletindo uma forte diminuição da mobilidade iônica. O aumento da temperatura de transição vítrea, observado nesses casos, evidencia que este fenômeno deve-se à diminuição da mobilidade das cadeias de PPO. Além disso, ocorre uma contração da fase polimérica, evidenciada tanto pela diminuição do tamanho dos domínios quanto da distância de correlação entre as partículas de siloxano, presentes na extremidade das cadeias de PPO. Baseado em propostas encontradas na literatura, este conjunto de fenômenos, foi atribuído ao longo dessa tese à formação de ligações cruzadas. No entanto, a existência de tais ligações não foi evidenciada pelas técnicas espectroscópicas empregadas ao longo deste estudo, tornando questionável a contribuição deste tipo de ligação nas

propriedades de condução iônica dos híbridos siloxano-PPO. Assim sendo pode-se concluir que a diminuição do volume livre, evidenciado pela diminuição da distância de correlação entre as partículas de siloxano, limita o número de graus de liberdade conformacional das cadeias de PPO diminuindo a mobilidade dos seus segmentos. Este efeito pode resultar da necessidade de minimizar a repulsão eletrostática entre as espécies iônicas presentes em alta densidade ao longo das cadeias.

- Vários efeitos deletérios comprometem as propriedades de condução iônica dos híbridos siloxano-PPO dopados com NaBF_4 , NaI , KI e KCSN que vão desde a solubilização parcial do sal até a solvatação preferencial dos íons pelos agrupamentos uréia. Com a maioria desses dopantes observou-se a presença de cristais do sal precursor coexistindo com espécies espectroscopicamente livres. No caso do NaBF_4 e KI uma fração das espécies são solvatadas preferencialmente pelos agrupamentos uréia. Mesmo nas amostras mais dopadas ($1,3 < [\text{O}]/[\text{M}] < 15$) não se observa mudança na mobilidade das cadeias poliméricas a partir das medidas de temperatura de transição vítrea, que permanecem invariantes com a dopagem, indicando que a fração de íons solvatados pelos oxigênios do tipo éter não atinge a razão $[\text{O}]/[\text{M}] = 15$. Por outro lado, nos casos onde não há evidência da solvatação preferencial pelos grupos uréia observou-se a formação de complexos cristalinos PPO-sal como nas amostras dopadas com KCSN . Desta maneira pode-se concluir que os ânions dos sais dopantes exercem um papel determinante na formação e estabilização das espécies iônicas espectroscopicamente livres solvatadas pelos oxigênios do tipo éter.

ANEXO I

**Descrição das Técnicas
Experimentais**

1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ¹

Para se obter um espectro RMN é necessário que a amostra estudada possua núcleos com momento angular total (I). Requer-se também um campo magnético forte, uniforme e estável além de um gerador de radiofrequência (RF) apropriada.

Na presença de um campo magnético os vários estados de spin nuclear da uma dada amostra adquirem energias diferentes. Se considerarmos um campo magnético homogêneo e estático aplicado a um núcleo de $I=1/2$, tem-se para a energia E, ou a equivalente Hamiltoniana do sistema, correspondente a interação entre μ e β_0 :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (1)$$

onde o eixo z é escolhido como sendo a direção do campo magnético estático aplicado. A componente μ representa o momento magnético aplicado em um campo B_0 .

Para ocorrer transições entre os níveis de energia deve-se satisfazer a condição:

$$\hbar \omega_0 = \Delta E, \text{ onde } \omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (2)$$

Esta é a relação entre o campo de indução magnética B_0 e a frequência das radiações eletromagnéticas capazes de estimular as transições entre os estados de spin consecutivos para núcleos de relação giromagnética γ , onde γB_0 é chamado frequência de Larmor.

Após a aplicação do campo externo na amostra, considerando um sistema cujos núcleos possuam spin = $1/2$, podemos determinar a população desses estados de spin através da equação de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp(\Delta E / kT) \quad (3)$$

onde N_+ e N_- são as populações dos níveis com spins $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e $\Delta E = E^- - E^+$. Através da expressão acima e do esquema mostrado na Figura 1, observamos que haverá um pequeno excesso de núcleos com spins no estado inferior, o que permite a absorção de energia quando $\omega_0 = \gamma B_0$.

Na realização de um experimento de RMN torne-se necessário retirar a magnetização de seu estado de equilíbrio M_0 . Assim, deve-se aplicar uma perturbação ao sistema de spins que satisfaça a Regra de Ouro de Fermi, a qual define a probabilidade de transição entre dois níveis de energia:

$$P_{\min} \propto \left| \langle m | H_{RF}(t) | n \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_0). \quad (4)$$

Para que a probabilidade de transição seja diferente de zero, a perturbação deve obedecer duas condições: i) a aplicação de um segundo campo magnético B_1 , perpendicular ao campo magnético estático já aplicado, garante que a solução do elemento matriz do operador $\mathbf{H}_{RF}(t) = -\gamma \mathbf{I}_x (2B_1 \cos \omega t)$ seja diferente de zero, $\Delta m = \pm 1$; ii) que a sua atuação forneça ao sistema uma energia igual a $\Delta E = \hbar \gamma B_0$, ou que este segundo campo magnético, oscile no plano transversal com uma frequência igual a frequência de Larmor, $\omega_0 = \gamma B_0$.

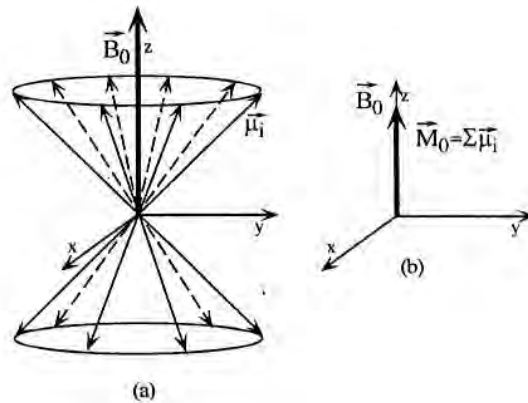


Figura 1 – Magnetização resultante ao longo do campo magnético B_0 (a) momento magnético, μ_i (b) magnetização resultante, M_0 .

Teremos então na presença desse campo rotativo \vec{B}_1 a alteração da distribuição dos estados de spin, o que significa deslocar a magnetização em relação a direção z de um ângulo θ num plano perpendicular a \vec{B}_1 . Este desvio da \vec{M} e sua precessão em torno da direção z determina o aparecimento de uma magnetização no plano xy , com componentes M_x e M_y (Figura 1). Em um experimento pulsado de RMN aplica-se um pulso de radiofrequência durante um intervalo de tempo t_p . Após este pulso a magnetização \vec{M} terá uma inclinação θ em relação a direção de \vec{M}_0 , dizemos então que foi aplicado um pulso θ de RF. Assim um experimento típico de RMN consiste na aplicação de um pulso $\pi/2$ de RF a um sistema de núcleos colocado num campo magnético estático \vec{B}_0 , e a detecção do sinal, resposta dos spins nucleares, é feita através da mesma bobina que produz \vec{B}_1 . O sinal produzido, que é induzido pelas componentes transversais da magnetização, oscila com frequência ω_0 devido a precessão do vetor \vec{M} em torno da direção z e, como esse sinal diminui com o tempo, é chamado de FID (Free Induction Decay). O espectro de RMN é usualmente representado através da Transformada

de Fourier (TF) do FID, que resulta em um gráfico da intensidade do sinal, proporcional a magnetização líquida, em função da frequência.

A Figura 2 mostra que após a aplicação de um pulso $\pi/2$ se tem uma magnetização no plano transversal, a componente longitudinal z é nula e a componente transversal é igual a magnetização de equilíbrio. Se não houvesse mecanismos para o sistema de spins retornar ao equilíbrio a magnetização permaneceria precessionando em torno de \vec{B}_0 , e o sinal induzido na bobina teria uma forma senoidal. Para o sistema de spins retornar ao equilíbrio deve-se ocorrer dois processos distintos e simultâneos de relaxação.

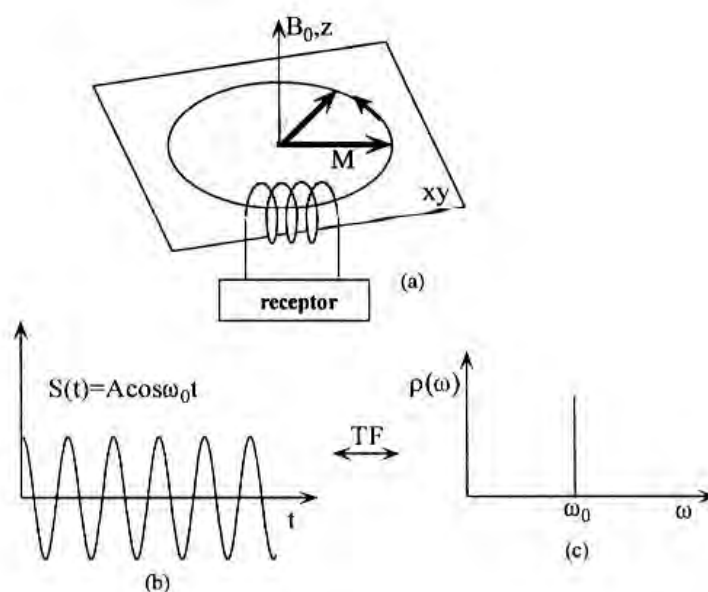


Figura 2 – (a) A precessão da magnetização nuclear induz uma tensão oscilatória em uma bobina ao redor da amostra, (b) tensão oscilatória e (c) Transformada de Fourier.²

Para uma amostra real, não se observa somente uma frequência de Larmor da mesma espécie o que deve-se a variação de campo magnético ao longo da amostra. Portanto, a magnetização transversal produzida imediatamente após um pulso de RF será constituída por várias magnetizações, que irão precessionar com frequências de Larmor diferentes no plano transversal. Conseqüentemente, a magnetização total tenderá a desaparecer ao longo do tempo devido ao espalhamento total dos spins no plano transversal (Figura 2) assim, o sinal de RMN deveria tender a zero depois de um intervalo de tempo denominado Tempo de Relaxação Transversal, T_2 , Figura 3 (b).

Como o campo magnético gerado pelo magneto não é perfeitamente homogêneo, a amostra sente uma diferença de campo $\delta\vec{B}$ e portanto, resultando em uma dispersão na frequência de

Larmor $\delta\omega = \gamma\delta B$. Para distinguir este efeito do verdadeiro tempo de relaxação T_2 , define-se o tempo T_2^* o qual inclui contribuições da largura da linha natural, T_2 , e da não-homogeneidade do campo magnético, como mostra a Figura 3 (b) e (c).

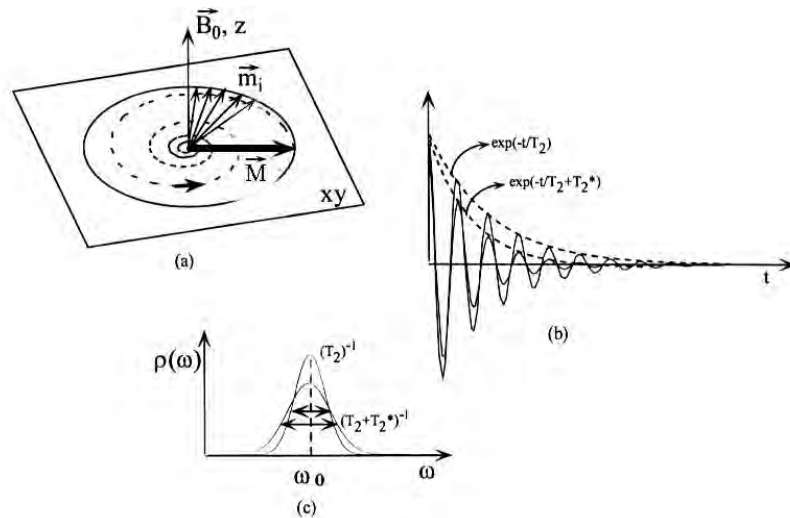


Figura 3- (a) Relaxação transversal e Sinal de RMN sob efeito da relaxação transversal; (b) FID, (c) Transformada de Fourier

Os sinais obtidos por RMN através de um pulso comum de $\pi/2$ em sólidos são muito largos devido as interações do núcleo investigado com a vizinhança. As interações anisotrópicas, que dependem da orientação dos eixos cristalográficos, em relação ao campo aplicado, não são observadas nos líquidos devido aos movimentos das moléculas, resultando em uma média nula dos campos locais produzidos sobre os núcleos. Conseqüentemente, os espectros de RMN nas amostras líquidas são bem resolvidos. Para ter espectros bem resolvidos em sólidos deve-se eliminar estas interações que alargam os sinais obtidos, e assim obter linhas características do deslocamento químico particular de cada espécie nuclear presente na amostra. Porém, antes de descrever as técnicas de alta resolução em sólidos é importante ter noções dos principais tipos de interações entre os núcleos e suas vizinhanças.

1.2 Interação de deslocamento químico

A determinação dos diferentes deslocamentos químicos isotrópicos dos núcleos atômicos ligados com grupos químicos distintos é o que caracteriza a espectroscopia de alta resolução em RMN. Os deslocamentos químicos são variações locais da frequência do sinal de RMN causadas pelas interações das nuvens eletrônicas com o campo magnético externo aplicado.

Para analisar o efeito da interação de deslocamento químico considera-se o hamiltoniano:

$$H = \hbar \sum_i \gamma_i \vec{I}_i \vec{\sigma}_i \vec{B}_0 \quad (5)$$

onde \vec{I}_i é o vetor de spin nuclear, $\vec{\sigma}_i$ é um tensor de segunda ordem simétrico característico de cada sítio nuclear e a soma se estende sobre todos os núcleos presentes na amostra. A forma das linhas obtidas, que corresponde as intensidades relativas a cada frequência, $I(\nu)$, pode ser calculada a partir da probabilidade de ocorrência de cada orientação de $\vec{\sigma}$, correspondente a ν . Algumas dessas formas $I(\nu)$ estão ilustradas na Figura 4 para algumas simetrias de $\vec{\sigma}$. Nos espectros reais as discontinuidades desaparecem devido a largura natural da ressonância para cada orientação.

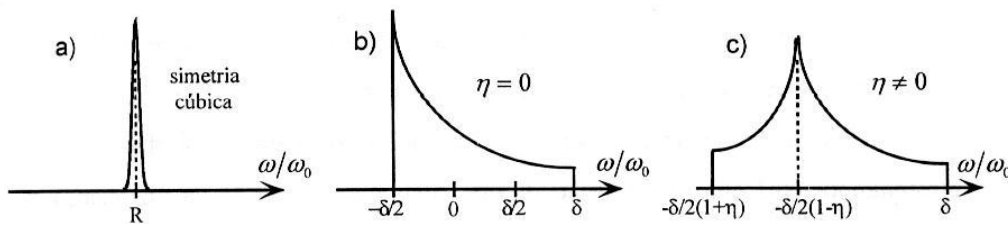


Figura 4- Representação esquemática de vários tipos de espectros de pó devido a anisotropia do deslocamento químico de um local de simetria: a) cúbica; b) axial ($\sigma_{\perp} < \sigma_{\parallel}$); c) rômbrica ($\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$)

1.3 Interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética resultado do acoplamento entre os núcleos vizinhos com momentos magnéticos $\vec{\mu} = \hbar \gamma \vec{I}$ diferente de zero. O campo magnético local produzido por um núcleo no outro terá uma componente estática e uma componente girante quando $\vec{\mu}$ se encontra em precessão, Figura 5, na presença do campo magnético externo aplicado ao longo da direção z.

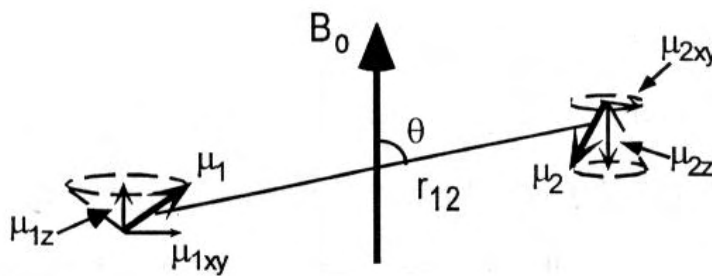


Figura 5 – Interação dipolar entre os momentos magnéticos nucleares μ_1 e μ_2 .

A intensidade do campo magnético dipolar (B_{dip}), ao longo de z, pode ser escrita como:

$$B_{dip} = \mu_1 \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (6)$$

onde μ_1 é o momento magnético do núcleo I, r a distancia internuclear e θ é o ângulo entre o vetor internuclear e o campo magnético externo.

Há núcleos que possuem uma abundancia natural ~100% e altos valores para seus fatores giromagnéticos (γ), como por exemplo, ^1H e ^{19}F . Há também os núcleos que apresentam diversas abundancia naturais e baixos fatores giromagnéticos. Como a interação dipolar magnética depende da vizinhança e do fator giromagnético temos que as interações com os núcleos abundantes e alto γ , por exemplo, as interações homonucleares $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ são muito fracas, e as interações heteronucleares $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ dominantes.

1.4 Interação quadrupolar elétrica

As interações quadrupolares elétricas ocorrem em núcleos com spins $I \geq 1$, que possuam uma distribuição de cargas assimétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes internamente na amostra. A interação elétrica entre o quadrupolo e o ambiente eletrônico ao seu redor em geral, diminui o tempo de vida dos estados magnéticos de spin nuclear, resultando em maior incerteza nos valores de energia daqueles estados e na ocorrência de bandas largas nos espectros de RMN.

No caso de um único spin podemos escrever o hamiltoniano do sistema como:

$$H_Q = \sum_i \frac{eQ_i}{I_i(2I_i - 1)h} \vec{I}_i \cdot \vec{V}_i \cdot \vec{I}_i \quad (7)$$

onde Q é o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e \vec{V} é o tensor de segunda ordem do gradiente de campo elétrico, simétrico e de traço nulo e representa a derivada segunda do potencial elétrico no sitio do núcleo.

2. RMN de sólidos

Como visto anteriormente as interações do spin nuclear com os campos magnéticos e/ou elétricos, provocam grande alargamento da linha dos espectros de RMN. Deste modo a principal dificuldade para a análises dos espectros obtidos para sólidos deve-se ao alargamento das linhas pelas interações dipolares magnéticas, quadrupolares elétricas e de deslocamento químico. Este alargamento provoca o desaparecimento, parcial ou completo, das informações estruturais contidas num espectro de RMN. Assim sendo, a utilização de técnicas de alta resolução em sólidos consiste em minimizar os

efeitos das interações que causam o alargamento da linha no espectro de RMN. É descrito abaixo as principais técnicas utilizadas na análise de sólido.

2.1 Desacoplamento Heteronuclear em Alta Potencia

O objetivo do desacoplamento heteronuclear em alta potencia é eliminar o alargamento de linha provocado pela interação dipolar heteronuclear. A redução do campo magnético efetivo produzido pelo momento magnético do ^1H , ao longo da direção do campo magnético externo é feita a partir da aplicação de um campo de radiofrequência que mantém o dipolo magnético do ^1H em alta rotação (Figura 6). Desta forma, nesse experimento de dupla ressonância, a excitação do núcleo investigado e do ^1H torna nulo o valor médio do campo criado pelo hidrogênio.

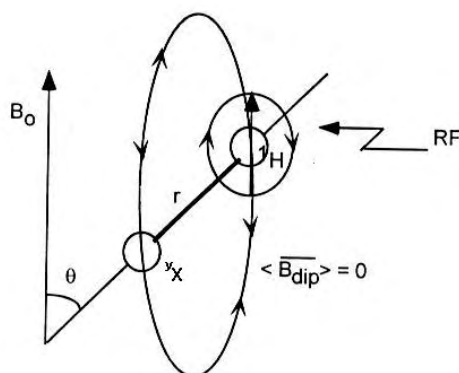


Figura 6 – Representação esquemática da interação dipolar heteronuclear. Devido a rápida rotação do momento magnético do ^1H , o seu campo magnético dipolar sobre o átomo estudado é em media reduzido a zero.

Esta técnica é fundamental em sistemas que possuem como maior fonte de alargamento a interação dipolar heteronuclear, pois geralmente a abundancia do núcleo estudado é $\sim 1\%$ e a do H^1 é de 100% . O desacoplamento é realizado durante a aquisição do sinal com a aplicação de um segundo campo oscilante na Frequência de Larmor para o hidrogênio. A aplicação de uma segunda radiofrequência não produz grandes problemas experimentais.

2.2 Rotação da Amostra em Torno do Angulo Mágico (MAS)

Como descrito anteriormente podemos notar que as interações: dipolar magnética, quadrupolar elétrica e de deslocamento químico, possuem uma dependência geométrica com um fator

comum ($3\cos^2\theta-1$). O fator geométrico pode ser anulado ($3\cos^2\theta-1$) na situação onde $\theta = 54,74^\circ$, denominado *ângulo mágico*. Desta forma, se pudéssemos alinhar todos os vetores internucleares, r , segundo o ângulo mágico, a interação dipolar seria nula. Porém, num sólido típico não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares. Deve-se então procurar uma maneira de levar todos esses vetores a uma configuração que, em media, estejam no ângulo mágico.

O efeito de girar a amostra em torno do ângulo mágico faz com que os diferentes vetores internucleares, com distintos ângulos, θ_{ij} em relação ao campo magnético externo, girar em diversos cones, como mostra a Figura 7. Se a rotação da amostra, em torno do eixo do cone, for suficientemente rápida, a orientação dos vetores internucleares, em media, coincidiria com o eixo dos cones, os quais possuem um ângulo médio de $54,74^\circ$ com o campo externo. Assim obtém-se a interação dipolar nula e assim resolução espectral é melhorada. Observa-se na Figura 8 a comparação do espectro de RMN de ^{31}P extraído com e sem MAS.

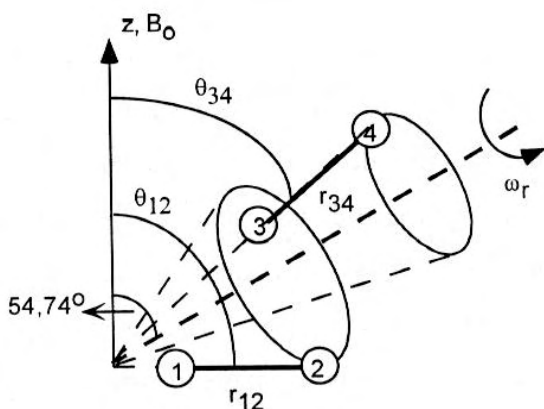


Figura 7 – Rotação da amostra em torno do ângulo mágico, sendo que o valor médio de todos os ângulos torna-se igual a $54,74^\circ$.

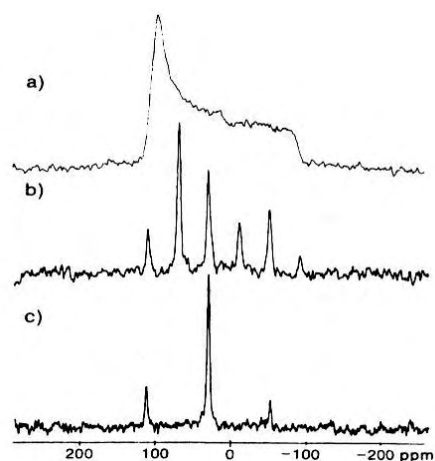


Figura 8 – Espectro de ^{31}P do óxido de trietilfosfina sólido em 34MHz; a) amostra estática; b) MAS, com frequência de rotação (ν_{rt}) de 1,5kHz; c) MAS, $\nu_{rt} = 3,0\text{kHz}$ ¹

3 Absorção de raios X (XANES e EXAFS)

A Espectroscopia de absorção de raios X, XANES e EXAFS, são baseadas no fenômeno de absorção da radiação X pela matéria e está relacionada com a medida do coeficiente de absorção em função da energia após a borda de absorção de um determinado elemento químico³. A borda de absorção pode ser definida como o valor da energia da radiação incidente a partir do qual seja possível provocar a ejeção de um elétron de uma camada mais interna para uma mais externa.

Quantitativamente, a probabilidade do fóton ser absorvido por um elétron de uma determinada camada depende do estado inicial (nível mais interno) e final do elétron (do fotoelétron ejetado). O fotoelétron pode ser representado como uma onda que se propaga a partir do átomo central absorvedor (espalhamento primário). Se o átomo absorvedor possuir um átomo vizinho, a onda será retroespalhada (espalhamento secundário). Esses dois fenômenos encontram-se representados pelas Figura 9 (a) e (b), respectivamente. A situação final será uma soma das ondas espalhadas e retroespalhadas a partir de cada um dos átomos vizinhos. A interferência entre a onda espalhada pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos origina uma variação senoidal de $\mu(E)$, conhecida como sinal EXAFS⁴ (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

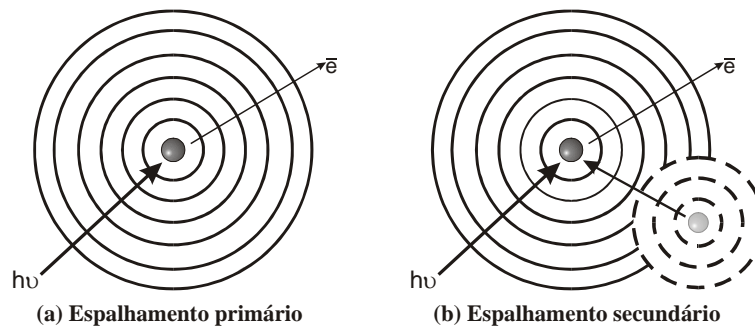


Figura 9 – Representação do fenômeno de espalhamento primário(a) e secundário(b).

A Figura 10 apresenta um exemplo de um espectro de absorção de raios X em função da energia dos fótons incidentes sobre uma amostra híbrida orgânica-inorgânica obtido próximo da borda K do átomo de potássio. Observa-se um aumento abrupto da absorção quando a energia dos fótons atinge o valor de E_K , que é o valor da borda de absorção, ou seja o valor da energia de ligação dos elétrons $1s$ do potássio. As oscilações de um espectro de absorção de raios X em função da energia revelam a presença de vizinhos em torno do átomo central absorvedor.

A amplitude dessas oscilações é função do número de átomos vizinhos e da desordem do sistema, e a frequência é função da distância entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos e da natureza desses átomos.

O sinal de EXAFS $\chi(E)$ é obtido após efetuar a normalização pela absorção atômica $\mu_0(E)$, que corresponde ao coeficiente de absorção do átomo absorvedor isolado, e da subtração da absorção antes da borda de absorção $\mu_1(E)$ dos espectros de $\mu(E)$. A absorção normalizada $\chi(E)$, ou

simplesmente sinal de EXAFS, em relação a absorção atômica $\mu_0(E)$ e a absorção da pré borda $\mu_1(E)$, calculados a partir de dados experimentais $\mu(E)$ é dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E) - \mu_1(E)} \quad (8)$$

As curvas $\mu_0(E)$ e $\mu_1(E)$ estão representadas na Figura 10. A Absorção atômica $\mu_0(E)$ é geralmente calculada pelo ajuste de um polinômio de ordem 3, 4 ou 5 na região de EXAFS, e a absorção da pré-borda $\mu_1(E)$ a partir da regressão linear para valores de energia inferiores a E_0 .

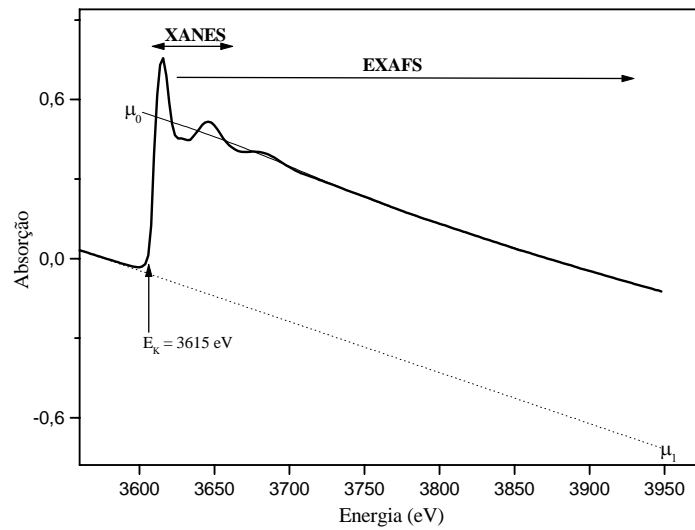


Figura 10 - Representação de um espectro de absorção de raios X de $\log(I_0/I)$ em função de E no modo de transmissão na borda K do átomo de potássio (que corresponde a ejeção de um elétron $1s$ do átomo de potássio pela absorção de um fóton de raios X com $E \geq E_K$, onde E_K é a energia da borda de absorção).

O sinal $\chi(k)$ no espaço de vetores de onda k pode ser expresso como uma soma de oscilações senoidais, segundo a equação:

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^N \frac{S_0^2}{k \cdot r_i^2} N_i |f_i(\theta, k, r_i)| \sin [2 \cdot k \cdot r_i + 2 \cdot \delta_c(k) + \phi_i(k)] e^{-2 \cdot \sigma_i^2 \cdot k^2} \cdot e^{-2 r_i} \quad (9)$$

onde k é o valor de onda do fotoelétron definido por:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{\hbar^2} \cdot (\hbar v - E_0)} \quad (10)$$

sendo m_e a massa do elétron, \hbar a constante de Planck, $\hbar v$ a energia do fóton incidente e E_0 a energia de ionização do material.

Os termos da equação que descreve o sinal de EXAFS $\chi(k)$ são divididos em duas categorias: os parâmetros estruturais e os eletrônicos⁵, a saber:

Parâmetros eletrônicos:

- S_0^2 : termo de redução devido aos efeitos multi-eletrônicos,

- $\lambda(k)$: livre caminho médio do elétron ejetado;

- $f_i(\theta, k, r)$: amplitude de retro-espalhamento segundo a direção θ em relação ao da onda incidente para o i ésimo átomo vizinho;

- δ_i : defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao átomo central;

- ϕ_i : defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao i ésimo átomo retro-difusor.

Parâmetros estruturais:

- σ_i : fator de Debye-Waller para o i ésimo vizinho;

- r_i : distância entre o átomo absorvedor e um i ésimo átomo vizinho;

- N_i : número de vizinhos.

As funções de fases e amplitudes podem ser calculadas através de métodos semi-impíricos com diferentes aproximações para a modelização da função de onda do fotoelétron³, como é o caso das funções tabeladas por Teo e Lee⁵, calculadas utilizando uma aproximação de ondas planas; através das funções de Mackale⁶, que utilizam no cálculo das funções de fase e amplitude a aproximação de onda esférica, ignorando a dependência em energia do elétron. As funções obtidas com esses métodos, são calculadas para um par isolado de átomos localizados a uma determinada distância interatômica. As funções de fase e amplitude podem ser também obtidas através da extração experimental a partir de compostos usados como referência. Esse método é sempre mais eficiente, se as estruturas da referência e da amostra a ser analisada são próximas. Neste caso, a transferência das funções de amplitude, de defasagem e de livre caminho médio do composto padrão para o material estudado é muito eficaz. Além disso, como o procedimento de extração do espectro de EXAFS é o mesmo para os dois compostos (padrão e amostra), a precisão será maior.

No caso do uso de funções de fase e amplitude teóricas, é necessário testar estas funções em compostos referências, cuja estrutura é bem conhecida, para poder determinar os termos de defasagem e do livre caminho médio do fotoelétron. No caso das amostras analisadas neste trabalho, foram utilizadas funções de fase e amplitude de retrodifusão extraídas dos compostos de referência (geralmente extraídas dos sais utilizados na dopagem) bem como funções de fase e amplitude teóricas. A simulação numérica pode ser feita sobre o espectro total $k\chi(k)$, mas é geralmente mais prático separar a simulação por esferas de coordenação, pois o número de parâmetros a ser ajustado é menor. Para isso, isola-se a contribuição $k\chi(k)$ de cada esfera de coordenação através de um filtro na transformada de Fourier inversa

4 Espectroscopia de Impedância ⁷

Na espectroscopia de impedância é a razão entre a tensão alternada aplicada ($V_0 \cos \omega t$) e a corrente resultante ($I_0 \cos (\omega t + \alpha)$) no material é dada por:

$$Z = \frac{V}{I} \xrightarrow{\text{função senoidal}} Z = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \alpha)} \quad (11)$$

onde ω é a frequência e α o ângulo de fase. Denomina-se ângulo de fase o deslocamento do máximo do pico entre a onda aplicada e a onda resultante.

A impedância Z pode ser representada na forma das componentes reais e imaginárias de um plano complexo assumindo a seguinte relação:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (12)$$

onde Z' é a componente real e Z'' a componente imaginária. A Figura 11 mostra a representação da impedância Z no plano complexo. A partir do qual temos:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{e} \quad (13)$$

$$Z = |Z| e^{j\alpha} \quad (14)$$

É sabido que a impedância do resistor do capacitor e do indutor é igual a R , $1/j\omega C$ e $j\omega L$ respectivamente, onde R é a resistência do resistor, C a capacitância do capacitor e L a indutância do indutor. Desta forma pode-se considerar três caso ideais:

∂ Resistor puro: neste a impedância é independente da frequência e o ângulo de fase é nulo ($\alpha = 0$). Conseqüentemente a impedância Z é função apenas de R :

→ $Z'' = 0$ → $\text{tg } \alpha = Z''/Z' = 0$ e $\alpha = 0$ (não existe ângulo de fase).

• Capacitor puro: neste caso a resposta a tensão senoidal é defasada de 90° ; ou seja:

→ Z é função somente da componente imaginária ($1/j\omega C$), $Z' = 0$ e $\text{tg } \alpha = \infty$ → $\alpha = \pi/2$.

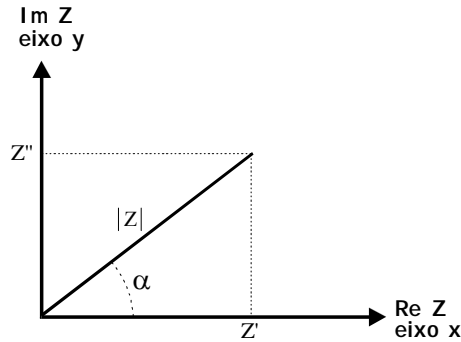


Figura 11 - Representação da impedância Z no plano complexo.

÷ Indutor puro: análogo ao caso anterior, se observa um ângulo de fase $\alpha = \pi/2$, porém aqui a resposta está adiantada em relação ao estímulo elétrico aplicado e a impedância Z é função de $j\omega L$.

Nos casos reais as amostras apresentam misturas desses três componentes e a análise do espectro de impedância é geralmente efetuada assumindo circuitos elétricos equivalentes. Como por exemplo podemos citar os circuitos equivalentes idealizados descritos a seguir:

a) O material condutor apresenta um comportamento típico de um circuito elétrico de um resistor em série com um capacitor (Figura 12a). A impedância Z assume:

$Z_{total} = Z_{resistor} + Z_{capacitor}$, e substituindo os valores de impedância do resistor e capacitor temos

$Z' = R$ e $Z'' = -\frac{1}{\omega C}$. O espectro de impedância desse circuito se assemelha com o apresentado na

Figura 12b. Pode-se obter o valor da resistividade do material para ω tendendo a zero.

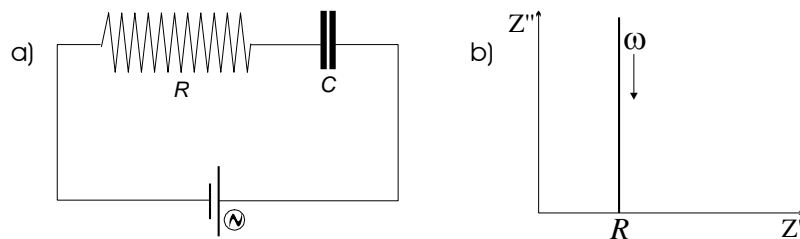


Figura 12 - Representação de um circuito resistor-capacitor em série (a) e espectro de impedância típico de um circuito resistor-capacitor em série (b).

b) Material condutor assemelha-se com o circuito representado na Figura 13a, onde um resistor é ligado em paralelo com um capacitor. Neste caso a impedância Z total assume a forma

$\frac{1}{Z_{total}} = \frac{1}{Z_{resistor}} + \frac{1}{Z_{capacitor}}$. Substituindo os valores de impedância de cada componente e

rearranjando obtêm-se:

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (15)$$

$$Z'' = -\frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2} \quad (16)$$

Da soma dos quadrados das equações (15) e (16), para ω tendendo a zero, obtêm-se a equação típica de uma circunferência de raio r . O espectro de impedância para uma amostra com o comportamento elétrico similar a esse circuito é o apresentado na Figura 13b. Graficamente pode-se obter o valor da resistividade R do material para ω tendendo a zero, ou seja, no intercepto da curva com o eixo Z' . Uma vez encontrado o valor de R , podemos também determinar o valor da capacitância C através da relação $\omega RC = 1$.

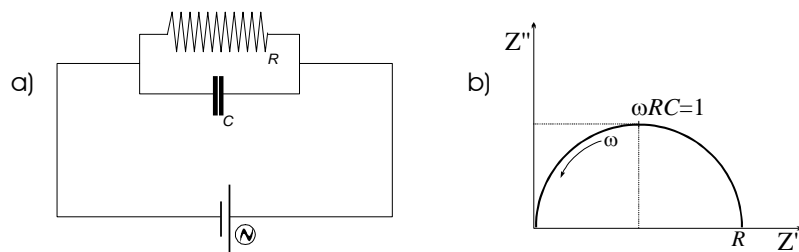


Figura 13 - Representação de um circuito resistor-capacitor em paralelo (a) e espectro de impedância típico de um circuito resistor-capacitor em paralelo (b).

A espectroscopia de impedância tem se mostrado uma ferramenta poderosa na pesquisa e desenvolvimento de materiais pois envolve uma medida elétrica relativamente simples, no qual os resultados podem ser correlacionados com parâmetros ou propriedades complexas dos materiais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas, defeitos (microestrutura), condutividade de sólidos e transição de fase. É um método de análise não destrutivo da amostra e pode ser aplicado em resistores (filmes metálicos), capacitores (eletrônicos, cerâmicos, filmes), indutores (aço, ferrita), materiais (condutores, semicondutores, dielétricos) bem como transistors, atenuadores e antenas.

Entretanto, muitas vezes os espectros de impedância obtidos são complexos e levam a possíveis ambigüidades na interpretação dos resultados. Pode-se considerar isso como uma desvantagem na utilização deste método.

4.1 Descrição do equipamento e aquisição de dados

Como descrito na seção anterior, na espectroscopia de impedância aplica-se uma tensão alternada $V_0 \cos \omega t$ a uma amostra condutora e o reposta é analisada em termos da corrente resultante $I_0 \cos (\omega t + \alpha)$.

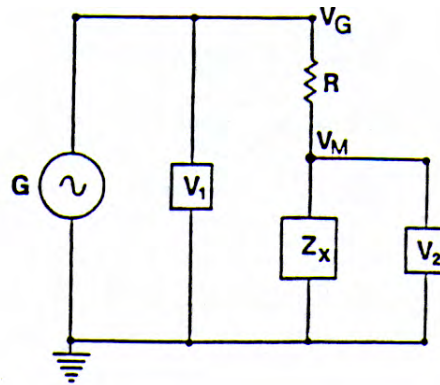


Figura 14 - Esquema simplificado do método de medida de impedância

O esquema mostrado na Figura 14 representa o circuito de medida básico simplificado empregado no analisador de impedância Solartrom, modelo 1260. Um gerador G envia um sinal ao resistor de referência R em série com a amostra de impedância desconhecida Z_x . Os voltmímetros V_1 e V_2 lêem a voltagem em V_g e V_m respectivamente, cujos valores estão relacionados com a impedância por:

$$\frac{V_M}{V_G} = \frac{Z_x}{R + Z_x} = Z' + jZ'' \quad (17)$$

que pode ser rearranjada em:

$$Z_x = \frac{RZ' + jZ''}{1 - (Z' + jZ'')} \quad (18)$$

5. Espalhamento e radiação a baixo ângulo

As técnicas de espalhamento elástico de luz (ELS), de raios X (SAXS) e neutrons (SANS) a baixo ângulo, praticamente não provocam perturbações nos sistemas e são bastante apropriadas para o acompanhamento *in-situ* dos processos de crescimento, agregação e gelatinização de sistemas coloidais e macromoleculares. O princípio geral dessas técnicas fundamenta-se no uso de radiação para

detectar inhomogeneidades espaciais de alguma propriedade do sistema, como índice de refração para a luz, a densidade eletrônica ou nuclear, para os raios X ou para os nêutrons, respectivamente⁸.

Como ilustrado na Figura 15a, as técnicas de espalhamento permitem medir dimensões entre 0,1nm a 1µm, fornecendo informações sobre a dimensão fractal, a geometria e a topologia dos sistemas coloidais^{9,10}. Na realidade, o intervalo de dimensão mensurável depende do comprimento de onda da radiação λ e do ângulo de observação do feixe espalhado θ , que definem o valor do vetor de espalhamento:

$$q = (4\pi/\lambda) \text{sen} (\theta/2) \quad (19)$$

Desse modo, a escala de comprimento é inversamente proporcional a q .

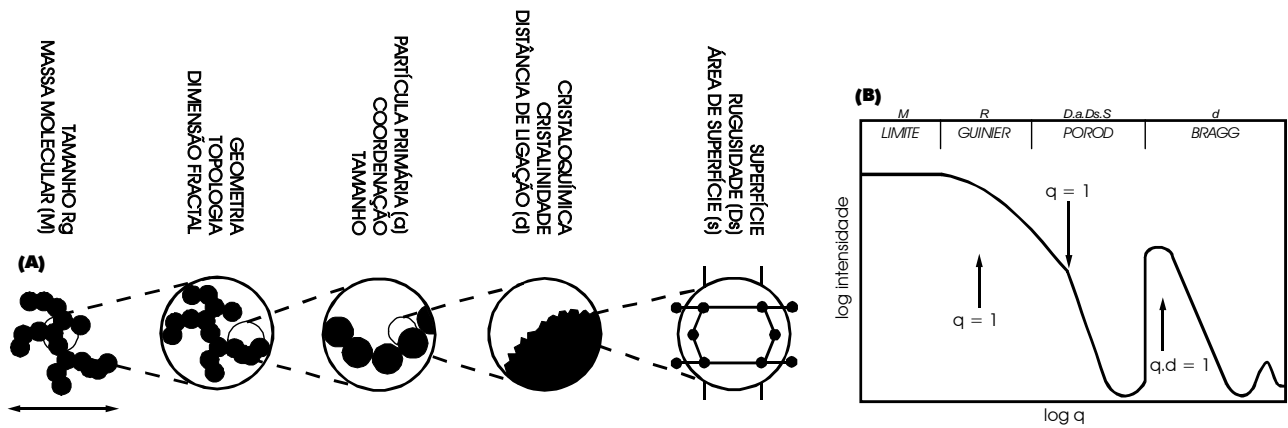


Figura 15 – Estrutura de um agregado coloidal representada em cinco escalas de dimensão diferentes a); parâmetros estruturais podem ser determinados a partir das curvas de espalhamento^{11, 12}; b) diferentes regiões das curvas de espalhamento.

O espalhamento de raios X a baixo ângulo resulta da diferença de densidades eletrônicas entre os objetos espalhadores e a matriz ou solvente. A intensidade de espalhamento, $I(q)$, produzida por um sistema isotrópico composto por uma matriz homogênea na qual objetos idênticos estão orientados randomicamente é dado por¹³:

$$I(q) = \phi P(q)^2 \cdot S(q) \quad (20)$$

onde $P(q)$ é a função de forma das partículas espalhadoras e $S(q)$ é a função de estrutura, que considera a correlação espacial entre elas. Nesta expressão, $\phi = N/V$, onde N é o número de partículas que espalham e V o volume irradiado. ϕ é um número de densidade expressa em cm^{-3} .

Como mostra a Figura 15b, dependendo do valor de q , informações distintas são fornecidas pelas curvas de espalhamento de soluções diluídas como: o raio de giro das macromoléculas (a) ou dos agregados (R), e a distância de ligação (d). O espalhamento a ângulos elevados ($q \cdot d = 1$), i.e., na região de Bragg, fornece informações sobre a distância interatômica. Para sistemas que

apresentam algum tipo de interferência devido à correlação espacial das partículas, a curva de espalhamento a baixo ângulo permite obter informações sobre a interação entre elas bem como sua distância de correlação espacial (ξ)¹⁴. A Figura 16 mostra o aspecto das curvas de espalhamento nos diferentes sistemas, concentrados e diluídos. E uma breve descrição dos modelos que permitem descrever esses diferentes sistemas de partículas dispersas é apresentado a seguir:

5.1 Sistema diluído de partículas

No caso de sistema diluído de partículas não há correlação espacial entre os objetos espalhadores e a função de estrutura assume o valor unitário ($S(q) = 1$) e a intensidade espalhada (Equação 20) é função exclusiva do fator de forma $I(q) = P(q)$. Nesse caso, a curva de $I(q)$ contém informações sobre o tamanho, a forma e a estrutura interna da partícula isolada. Neste tipo de sistema a curva de intensidade do feixe espalhado em função do vetor de espalhamento (q) pode assumir a forma da Figura 16a.

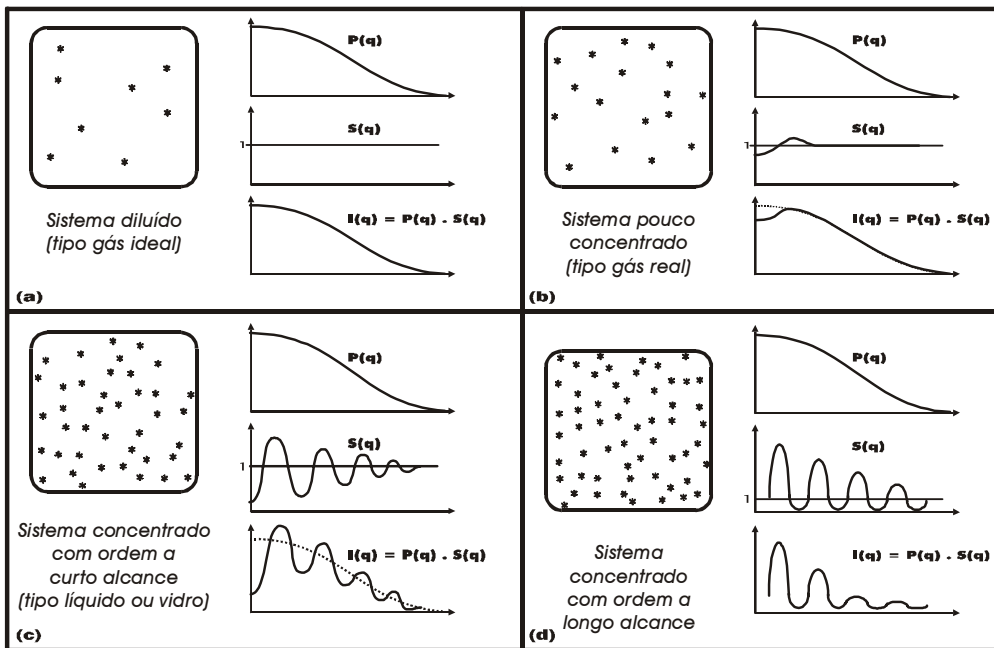


Figura 16 - Representação esquemática das curvas de SAXS correspondentes aos diversos tipos de amostras com diferentes graus de interação ou correlação espacial¹⁵.

A intensidade de espalhamento em baixos ângulos ($q.R \leq 1$), por um sistema diluído de partículas esféricas idênticas e orientadas ao acaso numa matriz homogênea, segue a lei de Guinier¹¹:

$$I(q) = I(0) \exp[(-R_g^2 \cdot q^2)/3] \quad (21)$$

onde $I(0)$ é a intensidade espalhada para q tendendo a zero e R_g é o raio de giro da partícula. Desta forma, a partir do coeficiente angular da porção linear da curva $\ln I(q) \times q^2$ pode-se calcular o raio de giro (R_g) das partículas.

a) Partículas densas

A região em $q.a > 1$ da curva de espalhamento mostrada na Figura 15b fornece informações sobre a interface entre a fase dispersa e a matriz. No caso de sistemas bifásicos, apresentando interface lisa e bem definida, esta região da curva de SAXS satisfaz a lei de Porod¹²:

$$I(q) \cdot q^4 = 2\pi(\rho_1 - \rho_2)^2 \cdot S \quad (\text{para } q \rightarrow \infty) \quad (22)$$

onde S é a superfície da interface entre as partículas e a matriz, ρ_1 e ρ_2 representam as densidades eletrônicas da partícula e da matriz, respectivamente.

A razão entre a área da superfície da partícula espalhadora e seu volume V pode ser obtida através da relação:

$$S/V = \pi \cdot Kp/Q \quad (23)$$

onde Kp é a constante da Lei de Porod, e Q é o invariante, que são expressas por:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^4 = Kp \quad (24)$$

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) d(q) = 2\pi^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi(1-\phi)^2 V \quad (25)$$

Nos sistemas diluídos constituídos por N partículas de volume V_0 a equação (25) pode ser escrita como:

$$Q = 2\pi^2 N (\rho_1 - \rho_2)^2 V_0 \quad (26)$$

b) Partículas não densas (agregados)

Em muitos sistemas as partículas não são densas, ou seja, são agregados que podem exibir estruturas com geometria fractal. Os sistemas fractais são caracterizados por duas propriedades: a primeira é a auto similaridade de forma, ou seja, o objeto apresenta a mesma forma geométrica em qualquer comprimento da escala de observação. A segunda propriedade caracteriza o objeto pela dimensão fractal D , definida como o expoente da relação entre M e a distância R a partir do centro do objeto:

$$M(R) \sim (R)^D \quad (27)$$

A dimensão fractal é uma propriedade que caracteriza a textura do sistema e fornece informações adicionais sobre a estrutura e o mecanismo de formação do material¹⁶.

A dimensão fractal pode ser obtida diretamente das curvas de espalhamento entre $q.R = 1$ e $q.a = 1$ da Figura 15b que obedece a lei de potência:

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (28)$$

Nos agregados fractais a autossimilaridade é limitada pelo raio da partícula primária a e pela distância de correlação ξ (tamanho dos agregados). Na realidade, ξ representa uma distância característica a partir da qual a estrutura não é fractal. Deste modo, para $q.\xi > 1$, a intensidade espalhada $I(q)$ por um objeto fractal de dimensão finita é representada pela função proposta por Teixeira¹⁶:

$$I(q) = 1 + \left[\left(\frac{1}{(q.a)^D} \right) \cdot \left(\frac{D.\Gamma(D-1)}{1 + \frac{1}{q^2.\xi^2}} \right)^{\frac{D-1}{2}} \cdot \sin[(D-1).\tan^{-1}(q.\xi)] \right] \quad (29)$$

onde Γ é a função gama. No intervalo de q compreendido entre $1/\xi < q < 1/a$ a equação 29 assume a forma da equação 28. Para $q \leq 1/\xi$ a relação 11 apresenta um comportamento tipo da lei de Guinier. A região de Guinier é observada experimentalmente quando os agregados fractais formam um sistema diluído.

5.2 Sistema concentrado de partículas

Nos sistemas concentrados ocorre o aparecimento de interações entre as partículas e nestes casos a função de estrutura apresenta oscilações em torno do valor unitário. Dependendo da natureza e intensidade da interação, o sistema de partículas adquire estruturas análogas a de um gás real (Fig.16b), a de um líquido (Fig.16c) ou de um material cristalino (Fig.16d). Nestes casos é possível determinar a distância média entre as partículas d_s a partir da relação:

$$d_s = 2\pi/q_{max} \quad (30)$$

onde q_{max} é o valor de q correspondente ao máximo do pico.

Referências

- 1 GIL, V.M.S., GERALDES, C.F.G.C., In: **Ressonância Magnética Nuclear (Fundamentos, Métodos e Aplicações)**, (Ed.). Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

- 2 TEO BOON, K., In: **EXAFS: Basic Principles and Data Analysis**", **Inorganic Chemistry Concepts 9**, (Ed.). Springer-Verlag, 1986.
- 3 REHR, J.J., ALBERS, R.C., **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 12, p. 8139-8149, 1990.
- 4 LEE, P.A., PENDRY, J.B., **Phys. Rev.B**, v. 11, n. 8, p. 2795-2811, 1975.
- 5 TEO, B.K., LEE, P.A., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, p. 2815-2820, 1979.
- 6 MACKALE, A.G., KNAPP, G.S., CHAN, S.K., **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 2, p. 841-846, 1986.
- 7 CHIADELLI, G., LUPOTTO, P., **Journal of the Electrochemical Society**, n. 138, p. 9, 1991.
- 8 MARTIN, J.E., HURD, A.J., **J. Appl. Cryst.**, n. 20, p. 61-78, 1987.
- 9 BOILOT, J.P., CHAPUT, F., POUXVIEL, J.C., **Silicates Industriels**, n. 11-12, p. 187, 1989.
- 10 SCHAEFER, D.W., et al, **AIP conference 154; Physics and Chemistry of Porous Media II.**, New York: American Institute of Physics, 1987, p. 63-80.
- 11 GUINIER, G., FOURNET, K.D., WALKE, C.B., YUDOVITCH, K.L., In: **Small Angle Scattering of X-Ray**, Freeman, New York, 1955.
- 12 POROD, G., In **Small Angle X-Ray Scattering**, (Ed.). GLATTER, O., KRATKY, O., London: Academic Press, 1982, n. 154, p. 17-51.
- 13 GUINIER, A., In: **X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies**, (Ed.). FREEMAN, W.H., Company, San Francisco, 1963, cap. 10.
- 14 DAHMOUCHE, K., SANTILLI, C.V., CHAKER, J.A., PULCINELLI, S.H., CRAIEVICH, A.F., **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 38, n. 38-1, p. 172-175.
- 15 WILLIAMS, C.E., In: **Small angle scattering from solids and solutions**, (Ed.). BARUCHEL, J., HODEAN, J.L., LECHMAN, M.S., REGNARD, J.R., SCHLENKER, C., Paris: Springer Verlag & Les Editions de Physique, 1993, cap. 10.
- 16 TEIXEIRA, J., **J.Appl.Cryst.**, n. 21, p. 781, 1988.