

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Daniela Aparecida Monteiro

Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de
GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel

Rio Claro – SP
2015

Daniela Aparecida Monteiro

Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de
GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro como requisito à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP
2015

537.2 Monteiro, Daniela Aparecida
M775p Propriedades elétricas de materiais híbridos de sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel. / Daniela Aparecida Monteiro. - Rio Claro, 2015

40 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Eletricidade. 2. Processo sol-gel. 3. Espectroscopia de impedância. 4. Mecanismo de Grotthuss. I. Título.

Monteiro, Daniela Aparecida. **Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel**. 2015. 40f. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Física. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2015.

ERRATA

Página	Linha	Onde se lê	Leia-se	Comentário
i	16	$8,04 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	-
ii	16	8.04×10^{-9}	1.95×10^{-8}	-
22	11-12	Assim obtendo filmes com espessuras de $15,3 \mu\text{m}$, com um erro de $\pm 0,5 \mu\text{m}$.	-	-
23	10-12	GT(3:1) $15,3 \pm 0,5$ GT(5:1) $15,3 \pm 0,5$ GT(7:1) $15,3 \pm 0,5$	GT(3:1) $33 \pm 0,5$ GT(5:1) $36 \pm 0,5$ GT(7:1) $37 \pm 0,5$	-
26	23-25	GT(3:1) $2,48 \cdot 10^{-9}$ 6,21 GT(5:1) $3,46 \cdot 10^{-9}$ 6,91 GT(7:1) $8,04 \cdot 10^{-9}$ 6,91	GT(3:1) $5,38 \cdot 10^{-9}$ 13,42 GT(5:1) $8,13 \cdot 10^{-9}$ 16,25 GT(7:1) $1,95 \cdot 10^{-8}$ 16,72	A Figura 23 continuará tendo o mesmo comportamento conforme foi apresentado na dissertação, bem como a Figura 25.
36	13	$8,04 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	-

Daniela Aparecida Monteiro

Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro como requisito à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente
IGCE/UNESP/Rio Claro

Prof. Dr. Alexandre Mesquita
IGCE/UNESP/Rio Claro

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
IQSC/USP/São Carlos

Rio Claro, 22 de maio de 2015.

Dedico aos meus pais,
João B. Monteiro e Divina S. L. Monteiro
e ao meu noivo Vinicius A. S. Appolari.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, por me conduzir e dar forças.

Ao meu orientador prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, por sua disponibilidade durante esses dois anos de mestrado.

Ao prof. Dr. Dante Luis Chinaglia, por disponibilizar os equipamentos necessários às medidas elétricas e por ser um professor tão dedicado. Não me esquecerei dos seus ensinamentos que vão além das matérias, são para a vida.

Ao prof. Dr. Giovani Gozzi por me ensinar a técnica de espectroscopia de impedância e pelas valiosas discussões pertinentes ao trabalho.

Ao prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath, que me ensinou os primeiros passos de uma pesquisa, me ensinou a disciplina e a sistemática dentro do laboratório, minha sincera gratidão.

A todos os professores que participaram da minha formação acadêmica, especialmente ao prof. Dr. Dario Antonio Donatti e ao prof. Dr. Dimas Roberto Vollet integrantes do Laboratório de Novos Materiais.

Ao prof. Dr. Edson Denis Leonel, pela competência em conduzir o programa de pós-graduação e por todo apoio que nos oferece.

Ao prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, do Grupo de Polímeros da USP em São Carlos, por disponibilizar o uso dos equipamentos necessários para as medidas deste trabalho.

Ao aluno de pós-doutorado Dr. Washington Souza e ao técnico Bruno Bassi do Grupo de Polímeros da USP em São Carlos, pelo auxílio durante as medidas deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, Lorena D. S. Alencar, Taína Z. Fermino, Kelly Tasso, Amanda P. Perissinotto, Carlos M. Awano, Thiago da Silveira, Thiago e Lucas Mello pelo apoio e pelos momentos de descontração.

À CAPES pelo suporte financeiro e incentivo ao desenvolvimento da pesquisa.

A persistência é o caminho do êxito.
Charles Chaplin

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vii
MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS.....	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1. O processo sol-gel	3
2.2. Materiais Híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS (ORMOSIL).....	5
2.3. Mecanismo de condução na matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS.....	7
2.4. Espectroscopia de Impedância	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1. Preparação da matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS	18
3.2. Obtenção de Filmes Finos por <i>Dip-Coating</i>	20
3.3. Preparação dos filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS para medidas de espectroscopia de impedância.....	21
3.4. Medidas de Espectroscopia de Impedância em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1. Medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com diferentes composições.....	26
4.2. Medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes temperaturas.....	29

4.3. Medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação.....	32
5. CONCLUSÕES	36
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
7. REFERÊNCIAS.....	38

RESUMO

Materiais híbridos de Sílica/Orgânico também conhecidos como Silicatos Modificados Organicamente (ORMOSIL) são muito estudados devido à variedade de alcóxidos de silício funcionalizados com moléculas orgânicas ligadas covalentemente ao silício (epóxi, vinil, amina, fenil, etc). Neste trabalho foram investigadas as propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) e TEOS (tetraetilortosilicato), preparadas pelo processo sol-gel, a partir da hidrólise ácida. Os Materiais híbridos de Sílica/orgânico foram preparados por deposição do *sol* de GPTS/TEOS por *dip-coating*, em substratos de vidro. Eletrodos de ouro foram depositados paralelamente às faces da amostra para a realização de medidas de espectroscopia de impedância. O estudo foi realizado em amostras com diferentes composições de GPTS/TEOS e diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação, destas amostras em diferentes composições, foram realizadas medidas em diferentes temperaturas. Foi determinado que a condutividade aumenta com a concentração de GPTS na matriz híbrida, os valores foram de $8,04 \cdot 10^{-9}$ S/cm e $8,74 \cdot 10^{-10}$ S/cm, para os filmes GT(7:1) e GT(1:1), respectivamente. O mecanismo de transporte envolve íons H^+ que transferem carga protônica ao oxigênio do epóxi proveniente do GPTS, esse mecanismo de transporte é descrito pelo mecanismo de Grotthuss. A energia de ativação diminuiu com a aumento da razão de GPTS, sendo 0,54 eV e 0,83 eV, para os filmes GT(7:1) e GT(3:1), respectivamente. Portanto, a concentração de GPTS, favorece a mobilidade de portadores na matriz, sendo também que o número de portadores de carga presentes na solução catalisadora aumenta proporcionalmente com a razão molar de GPTS. A temperatura de tratamento térmico de densificação favorece o processo de mobilidade dos portadores devido a eliminação de poros da matriz, aumentando a condutividade do material híbrido.

Palavras-chave: sol-gel; híbrido de sílica/orgânico; propriedades elétricas; mecanismo de Grotthuss; espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

Organic/silica hybrid materials also known as Organically Modified Silicates (ORMOSIL) have been object of study due to the diversity of organically functionalized silicon alcoxides with organic groups covalently bonded to the silicon (epoxy, vinyl, amino, phenyl, etc). This work aims the study of the electrical properties of the organic/silica hybrid materials prepared by sol-gel technique derived from the acid hydrolysis of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS). Organic/silica hybrid films were deposited on glass substrates by *dip-coating* technique and sandwiched between gold electrodes to allow the *impedance spectroscopy* measurements. The study was carried out on film samples with different GPTS/TEOS molar ratio and films submitted to different thermal treatments for densification. Also *impedance spectroscopy* measurements were performed at different temperatures for samples with different GPTS/TEOS molar ratio. It was determined regarding the increase of the GPTS concentration in the hybrid matrix that the conductivity increases from 8.74×10^{-10} S/cm to 8.04×10^{-9} S/cm for films GT(1:1) and GT(7:1), respectively. The transport mechanism involves H^+ ions transfer protonic charge to the oxygen of epoxy groups, and this transport mechanism is described by Grotthuss model. The activation energy decreases with the increase of the increase of the GPTS concentration, being 0.83 eV and 0.54 eV and for the GT (3: 1) and GT (7: 1), respectively. Therefore, the concentration of GPTS, promotes the mobility of carriers in the matrix, and also the number of charge carriers present in the catalyst solution increases proportionately with the increase in the molar ratio of GPTS. The thermal treatment for densification promotes elimination of pores in the hybrid matrix favoring the mobility of charge carriers increasing the conductivity of the hybrid material.

Key-words: sol-gel; organic/silica hybrid; electrical properties; Grotthuss mechanism; impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de alcóxidos metálicos. a) alcóxido metálico e b) alcóxido metálico funcionalizado.	1
Figura 2: Formação do gel: a) particulado e b) polimérico. Adaptado da referência [15].	4
Figura 3: Esquema de preparação de diferentes materiais pelo processo sol-gel. Adaptado da referência [14].	5
Figura 4: Configuração molecular dos alcóxidos: a) TEOS e b) GPTS.	6
Figura 5: Formação de diferentes espécies químicas após a abertura do anel epóxi na matriz híbrida de Sílica/orgânico. Adaptado da referência [10].	8
Figura 6: Polimerização do terminal epóxi proveniente do GPTS. Adaptado da referência [17].	8
Figura 7: Representação esquemática dos diferentes casos de ligações protônicas, onde o próton é coordenado por uma ou duas espécies. Adaptado da referência [23].	10
Figura 8: Potencial para transferência protônica entre oxigênios com diferentes distâncias Q. Adaptado da referência [23].	10
Figura 9: Coordenadas de transferência protônica: q é a posição do próton, com respeito ao centro da ligação de hidrogênio; Q é a distância entre o doador e o receptor de prótons. Adaptado da referência [23].	11
Figura 10: Diferentes casos de transferência protônica no potencial E(q,Q). A transição de estado está indicada na linha tracejada. Adaptado da referência [23].	12
Figura 11: Esquema do processo de transferência protônica, ilustrando o salto do íon H ⁺ , definido por <i>hopping</i>	12
Figura 12: Resposta da corrente elétrica ao sinal da tensão elétrica do tipo senoidal.	14
Figura 13: Amostra submetida à tensão alternada.	15
Figura 14: Circuito RC-paralelo.	15
Figura 15: Ajuste teórico do espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo (linhas tracejadas são para uma amostra com menor resistência e menor capacitância, em relação às linhas solidas).	17

- Figura 16: Esquema simplificado do sistema de refluxo utilizado dentro da capela para a preparação da matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS..... 19
- Figura 17: Diagrama esquemático que ilustra o funcionamento da técnica *dip-coating* [33])..... 21
- Figura 18: Foto de um filme híbrido de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com os eletrodos prontos para realização das medidas de espectroscopia de impedância..... 22
- Figura 19: Foto de um filme híbrido de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS na câmara de amostra pronto para realização das medidas de espectroscopia de impedância..... 24
- Figura 20: Medida de espectroscopia de impedância obtida para o filme GT(1:1)..... 25
- Figura 21: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições, (a) Z' vs. f e (b) $-Z''$ vs. f 26
- Figura 22: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições, (a) GT(1:1), (b) GT(3:1), (c) GT(5:1) e (d) GT(7:1). 27
- Figura 23: σ_{dc} e f_c vs. razão molar de GPTS/TEOS dos filmes híbridos de Sílica/orgânico (barra de erro na condutividade $\sim 0,1 \cdot 10^{-9}$)..... 29
- Figura 24: Medidas de espectroscopia de impedância para o filme híbrido de Sílica/orgânico GT(1:1) em diferentes temperaturas, (a) Z' vs. f e (b) $-Z''$ vs. f . 30
- Figura 25: Gráficos de $\ln\sigma_{dc}$ vs. $1/T$ para os filmes híbridos de Sílica/orgânico. (a) GT(1:1), (b) GT(3:1), (c) GT(5:1) e (d) GT(7:1)..... 31
- Figura 26: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação, (a) Z' vs. f e (b) $-Z''$ vs. f 32
- Figura 27: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação, (a) GT25, (b) GT40, (c) GT60 e (d) GT80. 33
- Figura 28: σ_{dc} vs. Temperatura de tratamento térmico de densificação dos filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS, com composição GPTS:TEOS(1:1). (barra de erro na condutividade $< 0,1 \cdot 10^{-9}$) 35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS (razão molar)	20
Tabela 2: Filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados para medidas de espectroscopia de impedância	23
Tabela 3: Resultados das medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes composições.	26
Tabela 4: Fator de qualidade R^2 dos ajustes provenientes da equação 15 para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições.....	27
Tabela 5: Valores de energia de ativação para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes composições com os respectivos erros.	31
Tabela 6: Resultados das medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com diferentes tratamentos térmicos de densificação.	34
Tabela 7: Fator de qualidade R^2 dos ajustes provenientes da equação 15 para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação.	34

LISTA DE ABREVIATURAS

SOL	sólido no líquido (<i>solids on liquids</i>)
ORMOSIL	silicatos organicamente modificados (<i>Organically Modified Silicates</i>)
PEMFC	membrana trocadora de íons em célula combustível (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
ATR	Refletância Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
GPTS	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano
TEOS	tetraetilortosilicato
TMOS	tetrametilortosilicato
APTS	aminopropiltriétoxisilano
VTES	viniltriétoxisilano
ac	corrente alternada (<i>alternad current</i>)
dc	corrente contínua (<i>direct current</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área do eletrodo (cm^2)
C	capacitância elétrica (F)
l	espessura do filme (μm)
R	resistência elétrica (Ω)
I_0	amplitude do sinal da corrente (A)
V_0	amplitude do sinal de excitação (V)
K	constante dielétrica
E_σ	energia de ativação da condutividade elétrica (eV)
f	frequência (Hz)
f_C	frequência característica (Hz)
j	unidade imaginária ($\sqrt{-1}$)
K_B	constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K)
ϵ_0	Constante dielétrica do ar ($8,854 \cdot 10^{-14}$ F/cm)
T	temperatura ($^\circ\text{C}$) e (K)
Z^*	impedância elétrica complexa (Ω)
σ_{ac}	condutividade ac (S/cm)
σ_{dc}	condutividade dc (S/cm)
σ_0	condutividade para temperaturas muito elevadas (S/cm)
ω	frequência angular (rad)
μ	mobilidade ($\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)
n	densidade de portadores (m^{-3})
e	carga do portador (C)

MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

Os materiais híbridos de Sílica/orgânico preparados através do processo sol-gel apresentam importantes propriedades ópticas e estruturais, sendo motivo de intensa investigação científica e tecnológica. Podemos destacar a matriz híbrida de Sílica/orgânico preparada à base de GPTS/TEOS, que tem excelente transparência no UV-VIS e interessantes propriedades mecânicas que podem ser controladas no processo de síntese sol-gel.

As motivações para o presente trabalho vêm a partir da busca por novos materiais com propriedades elétricas e boa transparência na região UV-VIS, que possam ser sintetizados por rota líquida, como é o caso dos materiais produzidos por processo sol-gel. Trabalhos recentes do grupo de pesquisa têm sido desenvolvidos sobre as propriedades estruturais e ópticas de materiais híbridos de sílica/orgânico derivados de GPTS [1, 2], e GPTS/TEOS [3]. No entanto o estudo das propriedades elétricas da matriz híbrida de Sílica/orgânico derivada de GPTS/TEOS são ainda muito pouco reportados na literatura atual [4, 5, 6].

O objetivo geral deste trabalho foi a caracterização elétrica dos materiais híbridos de sílica/orgânico preparados a partir da hidrólise ácida dos alcóxidos de silício, GPTS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) e TEOS (tetraetilortosilicato). Foi realizada a caracterização elétrica em filmes híbridos de sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS, empregando a técnica de espectroscopia de impedância, visando elucidar os mecanismos de condução nesta matriz híbrida.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- 1) Estudo das propriedades elétricas na matriz híbrida de Sílica/orgânico com diferentes composições de GPTS/TEOS.
- 2) Estudo das propriedades elétricas na matriz híbrida de Sílica/orgânico com medidas realizadas na faixa de temperaturas de 0 a 80 °C.
- 3) Estudo das propriedades elétricas e influência do tratamento térmico de densificação em amostras tratadas a 25 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C.

1. INTRODUÇÃO

O processo sol-gel é uma metodologia de síntese que permite a obtenção de materiais vítreos, vitro-cerâmicos ou cerâmicos à partir de uma rota com precursores líquidos. O processamento de materiais via sol-gel traz vantagens como temperatura de preparação próxima da ambiente e consumo de energia significativamente menor comparado ao método tradicional de obtenção de vidros por fusão. O primeiro precursor sintetizado a partir do processo sol-gel foi um alcóxido de silício descoberto por Ebelmen obtido a partir de SiCl_4 e álcool, onde verificou-se que este composto gelificava quando exposto à atmosfera [7]. No entanto, esses materiais permaneceram de interesse exclusivo na área de química por quase um século [8]. até que finalmente foi reconhecido e estudado por Geffcken [9] em 1930 e esses alcóxidos puderam ser utilizados na preparação de filmes de óxidos.

Os alcóxidos são compostos formados por átomos metálicos ligados quimicamente a grupos hidrolisáveis (OR), onde M simboliza o metal e R é um radical orgânico hidrolisável, como ilustrado na Figura 1-a. Existem também os alcóxidos metálicos funcionalizados com radicais orgânicos que são ligados covalentemente ao átomo metálico. A Figura 1-b mostra a estrutura de um alcóxido metálico funcionalizado, neste caso, X representa o grupo funcional orgânico não hidrolisável.

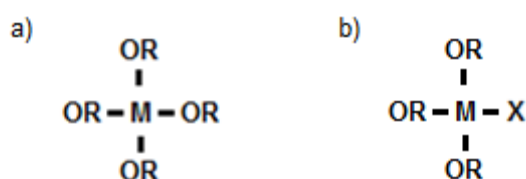


Figura 1: Esquema de alcóxidos metálicos. a) alcóxido metálico e b) alcóxido metálico funcionalizado.

Os alcóxidos de silício mais conhecidos e estudados são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). Estes são chamados de tetraalcóxidos de silício porque possuem quatro grupos hidrolisáveis ao redor do metal e após a hidrólise e policondensação formam-se ligações (Si-O-Si) que resultam em uma rede tridimensional de Sílica [10].

Os alcóxidos funcionalizados de silício possuem 3 grupos hidrolisáveis e um grupo orgânico funcionalizado ligado covalentemente ao metal, como por exemplo o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), aminopropiltriethoxisilano (APTS) e viniltriethoxisilano (VTES). Estes são denominados trialcóxidos de silício. Os radicais orgânicos não-hidrolisáveis são empregados para fortalecer as interações entre as fases orgânica e inorgânica do material [11]. Os alcóxidos funcionalizados de silício possibilitam obter materiais multifuncionais, onde a fase inorgânica governa as propriedades de dureza, fragilidade e transparência enquanto que propriedades como porosidade e estabilidade térmica dependem da fase orgânica. Dessa forma os materiais resultantes podem exibir funcionalidades do radical orgânico não-hidrolisável, por exemplo: epóxi, amina, vinil [12]. Estes materiais híbridos são também denominados ORMOSIL, Silicatos Modificados Organicamente (*Organically Modified Silicates*) e são portanto o produto final obtido a partir da síntese sol-gel a partir dos precursores alcóxidos funcionalizados.

As propriedades estruturais como estudo da porosidade [1, 2] e propriedades ópticas como luminescência [13] das matrizes híbridas de Sílica/orgânico tem sido motivo de interesse da comunidade científica. Também mais especificamente no caso dos materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com propriedades luminescentes [3].

No entanto, sobre as propriedades elétricas dos materiais híbridos de Sílica/orgânico e especificamente os híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS são ainda pouco reportados na literatura. Alguns trabalhos recentes envolvendo estudo das propriedades elétricas de matrizes híbridas de TEOS/GPTS/SO₃/ácido fosfotungstico [4] Sílica/orgânico à base de TEOS/GPTS/trimetilfosfato [5], e matriz de GPTS/triazol e aminotriazol [6] reportam resultados obtidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância [4, 5, 6].

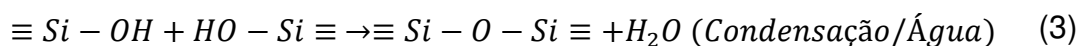
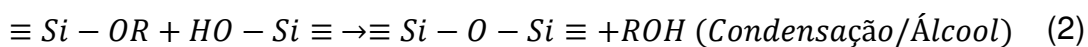
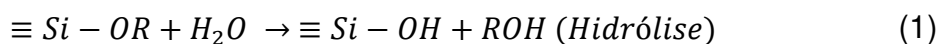
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. O processo sol-gel

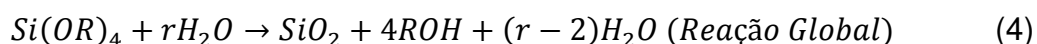
O *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido, “*solids on liquids*”. Um colóide é uma suspensão com fase dispersa aproximadamente entre 1 e 1000 nm, onde forças gravitacionais são desprezíveis e interações são regidas por forças de curto-alcance, como a atração de Vander Waals [14].

Havendo mudanças de pH e/ou temperatura, a viscosidade do *sol* aumenta significativamente devido à conectividade entre as partículas, assim, o material se torna um gel, e este processo é chamado de gelificação. Dessa forma define-se o processo sol-gel.

Três reações estão envolvidas no processo sol-gel, as quais são representadas pelas equações 1, 2 e 3 [14]:



A reação de hidrólise, equação 1, representa a substituição dos grupos (OR) por grupos hidroxila (OH) em um alcóxido metálico. Simultaneamente, reações de condensação envolvendo grupos silanol (Si-OH) geram siloxano (Si-O-Si) por produção de álcool (ROH) na reação de condensação por álcool, equação 2, ou por água (H₂O) na reação de condensação por água, equação 3. Posteriormente à reação de hidrólise equação 1 às equações 2 e 3, a hidrólise está completa. A reação global envolvida no processo sol-gel é descrita pela equação 4.



Embora a condensação dos grupos silanol (Si-OH) possa ser obtida termicamente sem o emprego de catalisadores, a hidrólise é mais rápida e completa quando catalisadores são adicionados. Vários catalisadores podem

ser empregados e no processo sol-gel, ácidos ou bases são comumente utilizados. Neste trabalho específico, foi utilizado um catalisador ácido [14].

A Figura 2 mostra a estrutura da rede híbrida formada pela hidrólise catalisada por ácido ou base [15]. Hidrólise catalisada por base produz sós particulados altamente condensados (Figura 2-a), enquanto que, hidrólise catalisada por ácido produz sós poliméricos fracamente ramificados (Figura 2-b) [14].

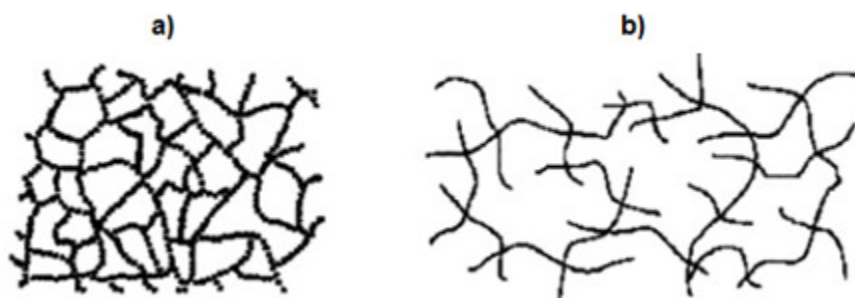


Figura 2: Formação do gel: a) particulado e b) polimérico. Adaptado da referência [15].

Reações de hidrólise e condensação levam ao crescimento de *aglomerados* de Sílica que eventualmente colidem e ligam-se para formar o gel. Estes aglomerados crescem por condensação de polímeros ou agregação de partículas, desta forma, ligações formadas entre os aglomerados produzem um único aglomerado gigante. O aglomerado gigante abrange todo o recipiente que o contém, e é definido de gel. O ponto de gel é o tempo decorrido, do qual, o último aglomerado é formado para completar o aglomerado gigante.

A secagem do gel pode resultar em três tipos de produtos finais [14]:

- Xerogel, onde (do grego xero quer dizer seco), trata-se da secagem por evaporação da fase líquida. Seu volume é reduzido comparado ao volume inicial do gel úmido.

- Aerogel, que consiste na secagem em autoclave em condições supercríticas para remoção da fase líquida. Nessas condições não existe interface entre líquido e vapor, nem pressões de capilares evitando que haja encolhimento do gel. Esse processo é chamado secagem supercrítica, o produto final é chamado de aerogel os quais podem de fato ser principalmente ar, tendo uma fração de volume de sólido de aproximadamente 1 % em massa.

- Criogel, (do grego crio quer dizer frio) consiste na extirpação da fase líquida por congelamento e sublimação.

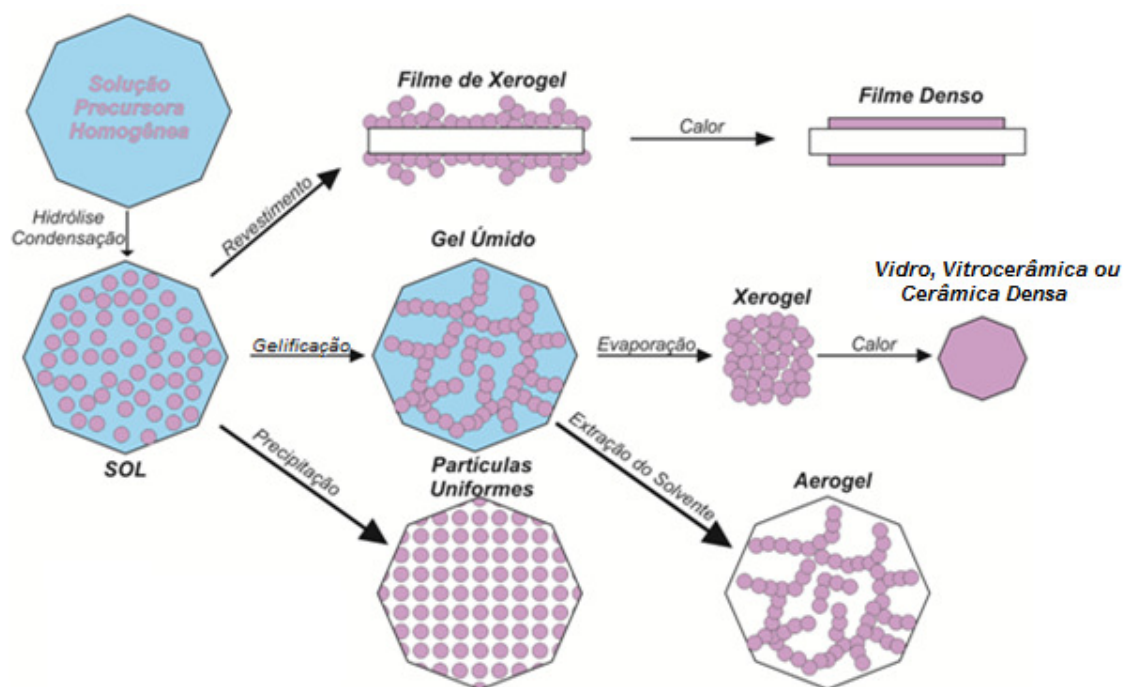


Figura 3: Esquema de preparação de diferentes materiais pelo processo sol-gel. Adaptado da referência [14].

Variações nas condições de secagem afetam profundamente as estruturas do produto final, além da possibilidade de obter diversas estruturas partindo de uma mesma composição (Figura 3). Entre diversas vantagens, destacam-se, o processamento de produtos com alta pureza, baixas temperaturas de preparação e consumo de energia significativamente menor comparado ao processo de obtenção tradicional de vidros por fusão [16].

2.2. Materiais Híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS (ORMOSIL).

Os materiais híbridos de Sílica/orgânico possibilitam, por meio dos precursores utilizados no processo sol-gel, a formação de materiais correspondendo a uma classe reconhecida de materiais híbridos, os chamados ORMOSILs que combinam as vantagens do processo *sol-gel* que utiliza alcóxido metálico, solventes orgânicos e temperaturas relativamente baixas de processamento. Os *ORMOSILs* à base de Sílica/orgânicos podem ser divididos em três tipos:

Tipo 1- Armadilha orgânica: São moléculas ou polímeros orgânicos embutidos nos poros da matriz de sílica. Não há nenhuma ligação entre a parte orgânica e a inorgânica.

Tipo 2- Impregnação orgânica: É muito utilizada como controlador da porosidade dos géis de sílica (tamanho e distribuição). A ligação entre a fase orgânica e a inorgânica é feita por meio de ligações de hidrogênio que impede a separação de fase e conferindo transparência ao compósito.

Tipo 3- Orgânico-inorgânico quimicamente ligado: A fase orgânica e inorgânica é quimicamente ligada por ligação covalente. A natureza mais forte da ligação covalente melhora as propriedades mecânicas e térmicas desses híbridos.

O TEOS é um dos alcóxidos mais usados para preparação de materiais híbridos de Sílica/orgânico por meio do processo sol-gel. Os melhores sistemas para se obter *ORMOSILs* provém da reação combinada de alcóxidos de silício funcionalizados com componentes orgânicos como, por exemplo, os alcóxidos do tipo epóxi-silicatos GPTS. Tais alcóxidos permitem obter *ORMOSILs* do tipo 3, uma vez que o silício está covalentemente ligado ao grupo orgânico. Quando estes grupos orgânicos são incorporados na matriz, o encolhimento é baixo, resultando num volume de componente orgânico que preenche os poros entre as cadeias inorgânicas [17]. O material atinge a densidade final já a baixas temperaturas, especialmente os grupos orgânicos podem ser ligados por polimerização do epóxi, como no caso do GPTS. Os alcóxidos utilizados neste trabalho são do tipo 3. A estrutura molecular dos alcóxidos TEOS e GPTS é apresentada na Figura 4.

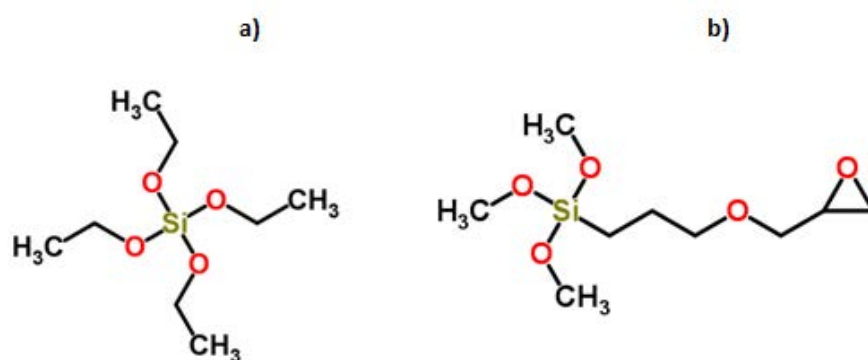


Figura 4: Configuração molecular dos alcóxidos: a) TEOS e b) GPTS.

O TEOS é um tetralcóxido de silício frequentemente usado no processo sol-gel por causa do processo de hidrólise ser termodinamicamente mais favorável para a formação de ligações siloxano (Si-O-Si) [14]. Reações de policondensação dos alcóxidos de silício podem resultar numa variedade de estruturas, desde partículas monodispersas até redes de sílica polimérica, dependendo das condições durante a síntese, por isso é o alcóxido mais utilizado no processo sol-gel. [18].

GPTS é um importante trialcóxido de silício que exibe funcionalidades do silício e de um grupo epóxi na molécula, apresenta 3 radicais hidrolisáveis. É comumente empregado como agente acoplante para fortalecer as interações entre as fases orgânicas e inorgânicas. Apresenta aplicações por exemplo em óptica [19].

2.3. Mecanismo de condução na matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS.

A estrutura geométrica dos híbridos à base de GPTS/TEOS é uma rede tridimensional composta por SiO_2 ligada covalentemente a grupos poliméricos epóxi provenientes do GPTS. Tais grupos epóxi podem estar parcialmente ou totalmente polimerizados entre si, o que altera significativamente as propriedades elétricas do material híbrido. A Figura 5 mostra a formação de diferentes espécies químicas após a abertura do anel epóxi, este é um processo lento que ocorre com o tempo de envelhecimento das amostras. Após a abertura do anel epóxi, observa-se que podem ser encontradas diferentes espécies químicas: diol e anel dioxano; formação de um terminal metil éter pela reação de abertura do epóxi com metanol e finalmente reações para formar as cadeias de poliéter [10].

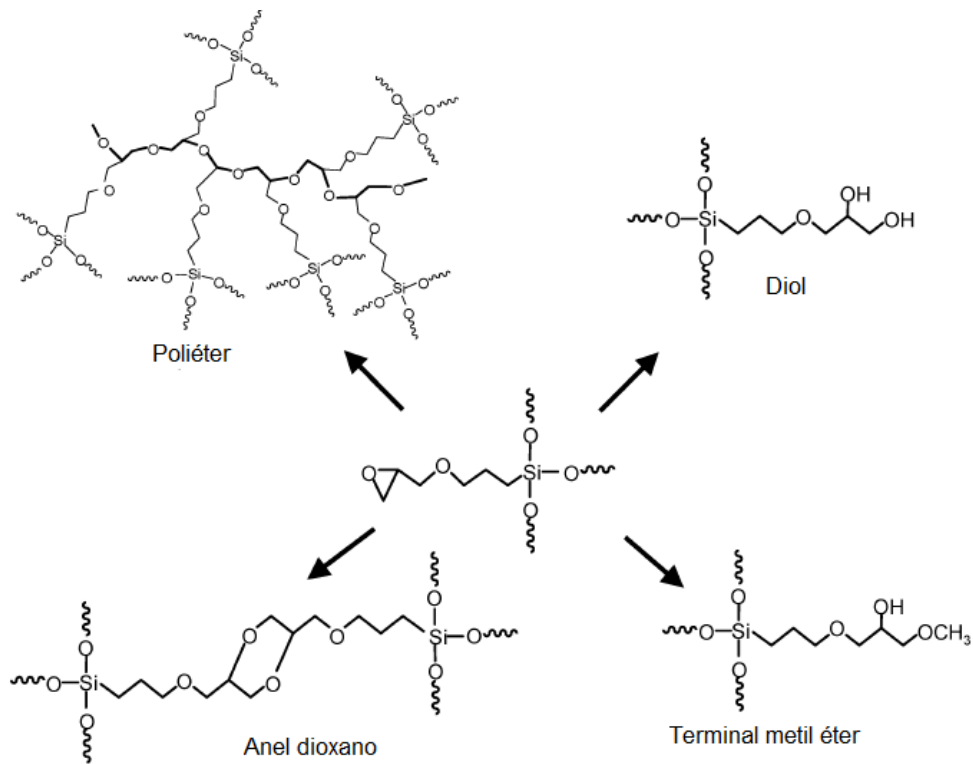


Figura 5: Formação de diferentes espécies químicas após a abertura do anel epóxi na matriz híbrida de Sílica/orgânico. Adaptado da referência [10].

A Figura 6 mostra a polimerização do epóxi que é iniciada por ataques nucleofílicos da água catalisada por ácido sobre grupos epóxi. Neste processo vários grupos epóxi se abrem e se conectam entre si iniciando a formação de uma cadeia poliéter [17]. Grupos hidroxila resultarão da abertura do anel epóxi, esse processo é chamado de clivagem e o oxigênio toma um próton (H^+) ao invés de atacar outro grupo epóxi, conduzindo à terminação da cadeia [17]. Na presença de doadores de prótons esse é um mecanismo altamente provável, como é o caso dos íons H^+ presentes na solução catalisadora utilizada para a hidrólise no processo sol-gel [17].

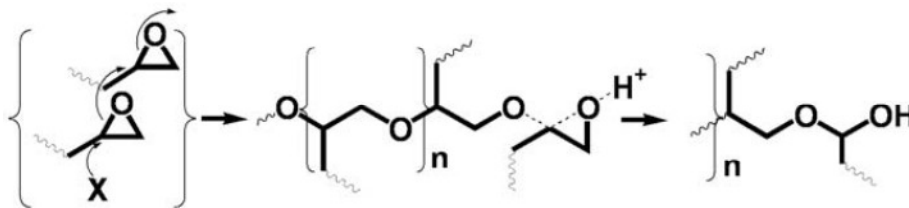


Figura 6: Polimerização do terminal epóxi proveniente do GPTS. Adaptado da referência [17].

As propriedades elétricas do material são avaliadas segundo a equação 5 [20].

$$\sigma = ne\mu \quad (5)$$

Onde σ é a condutividade, n é a densidade de portadores de carga (portadores por unidade de volume), a grandeza e é a carga do portador, e μ é a mobilidade dos portadores de carga.

De acordo com o mecanismo de Grotthuss, o H^+ transfere carga protônica de um oxigênio para outro adjacente [21, 22]. A transferência do H^+ para o oxigênio forma ligações OH [15]. Esse mecanismo tem sido considerado para explicar condutividade iônica em géis obtidos pelo processo sol-gel por [21]. A formação do portador de carga protônica ocorre em meio aquoso quando as moléculas de água estão difundindo, carregando prótons que estão solvatados na solução catalisadora ácida utilizada no processo sol-gel, como é o caso das matrizes híbridas estudadas neste trabalho. O mecanismo de condução envolvendo o H^+ é chamado de condutividade protônica. Esse mecanismo é muito conhecido, porém, pouco estudado para matrizes de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS. As próximas considerações serão apresentadas segundo a referência [23].

A Figura 7-a mostra um próton que se encontra na posição de equilíbrio dentro de um poço de potencial devido a densidade eletrônica do oxigênio. Quando existem dois oxigênios próximos (~ 250 - 280 pm), o próton pode estar aprisionado em um poço de potencial composto pelos poços dos dois átomos de oxigênio. Neste caso ocorre a formação de uma ligação curta (ligação forte, doador de próton) e uma ligação longa (ligação fraca, receptor de próton) (Figura 7-b). A Figura 7-c mostra que para distâncias muito pequenas entre oxigênios (~ 240 pm) o próton é envolvido em dois poços equivalentes. A constante reorganização dos prótons no meio com a reorientação das espécies individuais resulta na formação de uma trajetória ininterrupta para a migração dos prótons e assim para que ocorra a condução protônica.

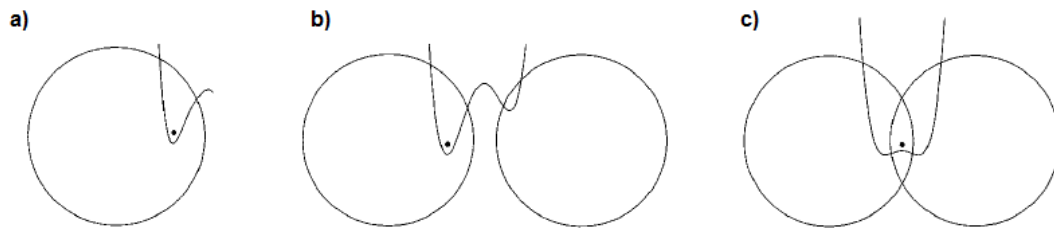


Figura 7: Representação esquemática dos diferentes casos de ligações protônicas, onde o próton é coordenado por uma ou duas espécies. Adaptado da referência [23].

Na Figura 8, a barreira de transferência protônica reflete o fato de que o próton sofre uma depleção da densidade eletrônica. Neste caso, a energia a ser superada para que o próton ultrapasse a barreira entre o doador e o receptor protônico entre os oxigênios está diretamente condicionada à distância Q . Para distâncias muito pequenas entre os oxigênios, o doador não precisa ultrapassar nenhuma barreira de energia até o receptor. Deve-se destacar que, a largura e a profundidade do poço de potencial dependem também da composição química do material (além da distancia entre os oxigênios) e tem fundamental importância no processo de transferência protônica e nos valores de energia de ativação.

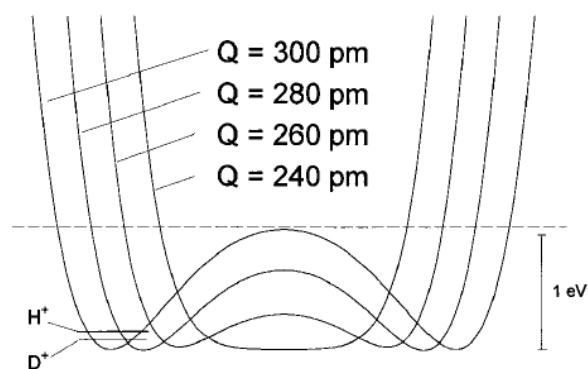


Figura 8: Potencial para transferência protônica entre oxigênios com diferentes distâncias Q . Adaptado da referência [23].

A Figura 9 mostra as coordenadas de transferência protônica.

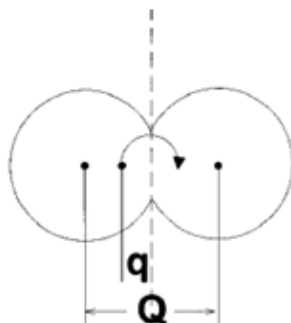


Figura 9: Coordenadas de transferência protônica: q é a posição do próton, com respeito ao centro da ligação de hidrogênio; Q é a distância entre o doador e o receptor de prótons. Adaptado da referência [23].

A Figura 10 a-c mostra as maneiras possíveis de uma transferência protônica por *hopping* no potencial $E(q, Q)$ da Figura 9. Na Figura 10-a a transferência protônica é obtida através das vibrações da rede. A frequência de estiramento dos grupos hidroxila (OH) é 10^{14} s^{-1} . Flutuações nas coordenadas de separação Q , no entanto, possibilitam barreiras de energia mais baixas (Figura 10-b). Ou como na Figura 10-c excitação apenas em Q , quando um próton está energeticamente pronto para a transferência protônica.

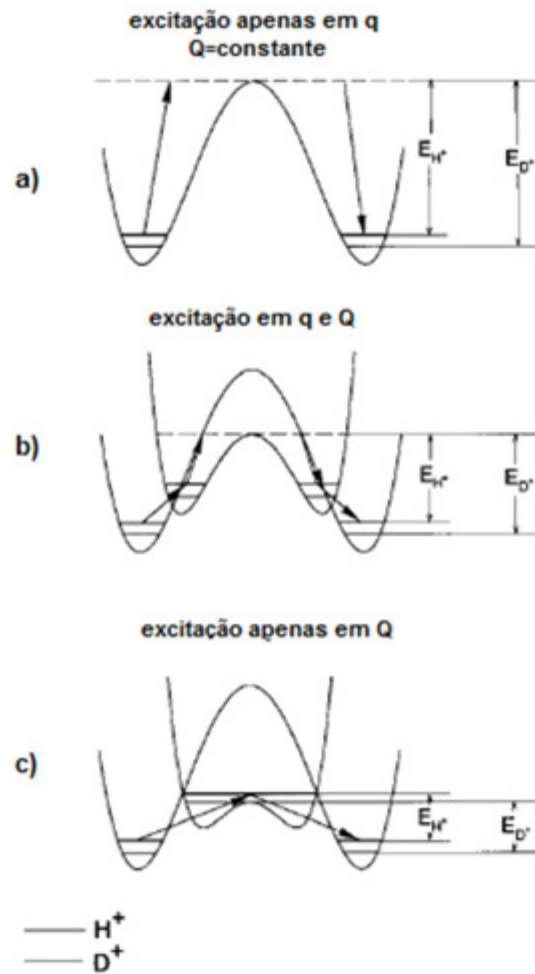


Figura 10: Diferentes casos de transferência protônica no potencial $E(q, Q)$. A transição de estado está indicada na linha tracejada. Adaptado da referência [23].

A Figura 11 ilustra o processo de transferência protônica que é definido por *hopping* [24], este mecanismo consiste no salto do íon H^+ de um oxigênio para outro adjacente, como se sugere que ocorra na matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS.

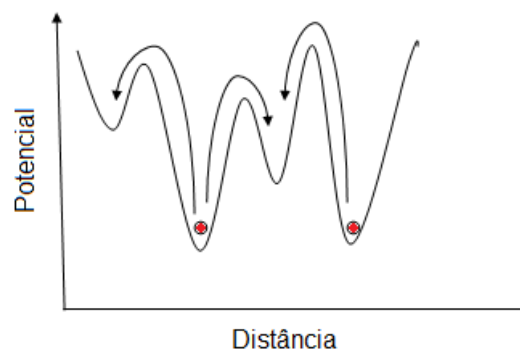


Figura 11: Esquema do processo de transferência protônica, ilustrando o salto do íon H^+ , definido por *hopping*.

As setas indicam as tentativas de salto. A uma temperatura $T(K)$ a probabilidade de um íon H^+ ter uma energia maior que E_σ e ter condições de se deslocar de um sítio a outro próximo é proporcional a $\exp \frac{E_\sigma}{K_B T}$. Onde k_B é a constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K) e E_σ é a energia de ativação para a condutividade dada em eV [25].

A dependência da condutividade dc com a temperatura é dada pela equação 6 [26]:

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{E_\sigma}{K_B} \frac{1}{T} \quad (6)$$

Onde:

K_B é a constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

E_σ é a energia de ativação para a condutividade dada em eV.

σ_0 é a condutividade crítica para temperaturas muito elevadas (S/cm).

2.4. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para a investigação das propriedades elétricas de diversos materiais. A técnica de medida consiste em dispor eletrodos paralelamente às duas faces da amostra do material a ser investigado.

O procedimento é aplicar uma tensão elétrica alternada do tipo senoidal, e obter-se a resposta da corrente elétrica alternada do material que está sob investigação, com mesma frequência e um deslocamento de fase (Figura 12).

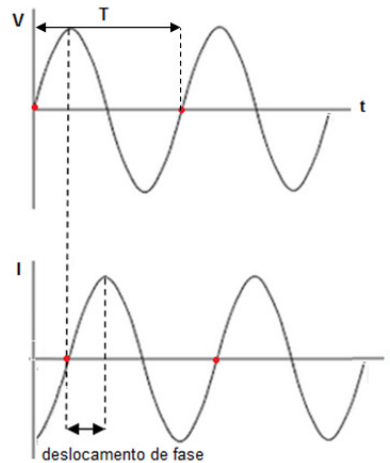


Figura 12: Resposta da corrente elétrica ao sinal da tensão elétrica do tipo senoidal.

O sinal de excitação da figura é expresso pela equação 7:

$$V_m(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (7)$$

Onde $V_m(t)$ é a diferença de potencial no tempo, V_0 é a amplitude do sinal de excitação e $\omega = 2\pi f$.

Há uma relação da corrente $I_m(t)$ com a diferença de potencial $V_m(t)$ separados por um deslocamento de fase θ , equação 8:

$$I_m(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (8)$$

A impedância do material é obtida a partir da equação 9:

$$Z^* = \frac{V_m(t)}{I_m(t)} \quad (9)$$

Onde Z^* é a impedância, $V_m(t)$ é a tensão e $I_m(t)$ é a corrente elétrica para uma amostra submetida à tensão alternada, análogo à Lei de Ohm.

Para determinar a impedância, recorre-se às relações de Euler:

$V_m(t) = V_0 e^{j\omega t}$ e $I_m(t) = I_0 e^{j\omega t - j\theta}$, para as equações 7 e 8, respectivamente.

Onde $j = \sqrt{-1}$. A equação 10 mostra a impedância tomada entre as partes real e imaginária.

$$Z^* = Z_0(\cos\theta + j\text{sen}\theta) \quad (10)$$

A representação da impedância como um número complexo é dado pela equação 11:

$$Z^* = Z' + Z''j \quad (11)$$

O espectro de impedância é aquele composto das partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência, daquele material a ser investigado disposto entre dois eletrodos [27, 28].

A Figura 13 apresenta uma amostra submetida à tensão alternada.

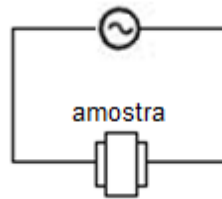


Figura 13: Amostra submetida à tensão alternada.

A amostra ilustrada na Figura 13 pode ser representada por um resistor e um capacitor em paralelo, apresenta impedância representada pela equação 9 com Z^* desempenhando o papel da impedância equivalente.

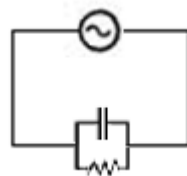


Figura 14: Circuito RC-paralelo

Considerando a amostra representada por um resistor e um capacitor em paralelo (Figura 14). A equação 9 é reescrita como equação 12:

$$\frac{I^*}{V^*} = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \quad (12)$$

A impedância equivalente pode ser obtida em termos de $Z_1^* = R$ e $Z_2^* = \frac{1}{j\omega C}$, onde Z_1^* é a resistência e Z_2^* é a reatância capacitiva [29]. Temos, portanto, a equação 13:

$$\frac{1}{Z^*} = \left(\frac{1}{R}\right) + j\omega C \text{ ou } Z^* = \frac{R}{(1 + j\omega C)} \quad (13)$$

Multiplicamos o numerador e o denominador da equação 13 por $(1 - j\omega C)$, tem-se a equação 14:

$$Z^* = \frac{R(1 + j\omega RC)}{(1 + j\omega RC)(1 - j\omega RC)} = \frac{R - j\omega R^2 C}{(1 + j\omega RC)^2} \quad (14)$$

Reescrevemos a equação 14 como equação 15:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} j \quad (15)$$

A Figura 15 mostra o espectro de impedância para um resistor e um capacitor em paralelo, modelo proveniente da equação 15. As curvas tracejadas apresentam um modelo onde o circuito é de uma amostra com menor resistência e menor capacitância, em relação ao ajuste com linhas sólidas. A partir da resistência R é possível determinar, a condutividade, σ_{dc} do material, segundo a equação 16 e a partir da capacitância C é possível obter-se a constante dielétrica, K do material, segundo a equação 17:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (16)$$

$$K = \frac{C}{\epsilon_0} \frac{l}{A} \quad (17)$$

Onde ϵ_0 é a constante dielétrica do ar ($8,854 \cdot 10^{-14}$ F/cm). l igual à espessura e A é a área do eletrodo do material a ser investigado.

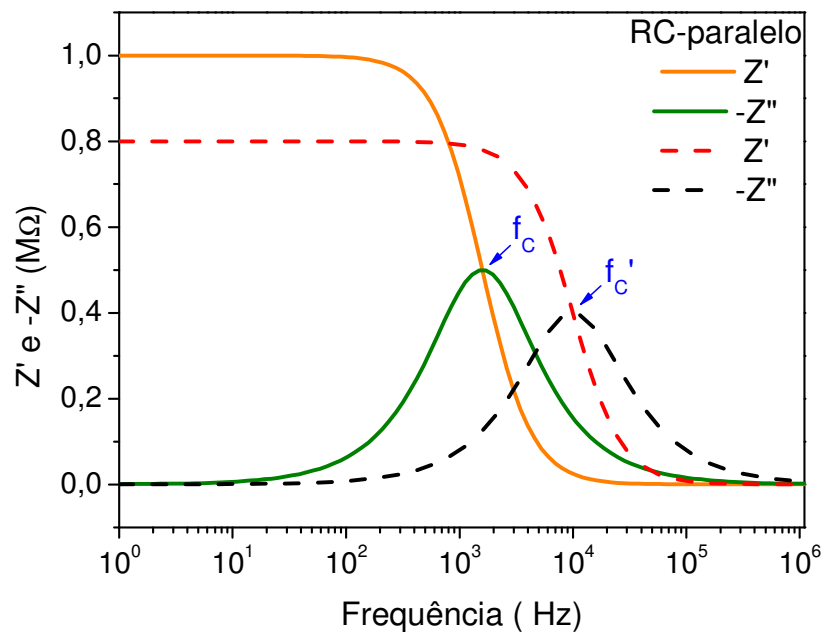


Figura 15: Ajuste teórico do espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo (linhas tracejadas são para uma amostra com menor resistência e menor capacitância, em relação às linhas solidas).

Os resultados obtidos de um espectro de impedância fornecem informações a respeito das propriedades intensivas e extensivas do material a ser investigado [26, 30, 31]. Para um processo termicamente ativado, pode-se determinar a E_{σ} por meio de gráficos de $\ln \sigma_{dc}$ vs. $\frac{1}{T}$, obedecendo à equação do tipo Arrhenius, equação 6.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos os métodos experimentais para a realização deste trabalho. Na seção 3.1 será descrita a preparação das matrizes híbridas de Sílica/orgânico utilizadas neste trabalho. A seção 3.2 trata do fundamento do método de *dip-coating* utilizado para a obtenção dos filmes híbridos. Já na seção 3.3 serão descritos os métodos de preparação dos filmes híbridos investigados neste trabalho, bem como o detalhamento de cada um desses filmes híbridos. E por fim a seção 3.4 trata do método de obtenção das medidas de espectroscopia de impedância.

3.1. Preparação da matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS

Para a preparação da matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS e TEOS, os materiais e equipamentos utilizados foram:

- Tetraetilortossilicato (TEOS) (Aldrich, 98%)
- Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) (Aldrich, 98%)
- Etanol (Synth, 99,5%)
- H₂O (água destilada).
- HNO₃ (ácido nítrico).
- Agitador magnético
- Sistema de refluxo

Foram preparadas duas soluções separadamente, uma contendo GPTS e TEOS, outra contendo apenas GPTS como alcóxidos.

O procedimento experimental para a matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS consiste em fazer uma solução com 30 ml de GPTS, 30 ml de TEOS e 3 ml de etanol e homogeneizar no agitador magnético durante 30 minutos à temperatura de 80 °C, em condições de refluxo. Com o auxílio de um condensador, para que não seja liberado o etanol por evaporação (Figura 16). Decorridos os 30 minutos, deve-se manter a solução em temperatura ambiente e com agitação. Apenas o condensador permanece resfriando o

sistema de refluxo no balão de erlenmayer, aguardando até que a temperatura retorne à temperatura ambiente. A temperatura deve ser ambiente para poder adicionar ao balão de erlenmayer uma solução ácida, utilizada como catalisador das reações envolvidas no processo sol-gel. A solução ácida consiste em 0,8 ml de ácido nítrico e 9 ml de água destilada misturados em uma proveta graduada, sendo que o ácido deve ser diluído na água. Após a solução contendo os alcóxidos chegar à temperatura ambiente, a solução catalisadora ácida foi adicionada à mistura e deixada em condições de refluxo durante 24 horas à temperatura de 80 °C.

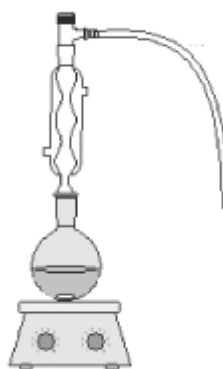


Figura 16: Esquema simplificado do sistema de refluxo utilizado dentro da capela para a preparação da matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS.

O procedimento experimental para a solução de GPTS puro é o mesmo que para a solução de GPTS/TEOS. A quantidade utilizada do alcóxido GPTS foi 54 ml, 20 ml de etanol, 15 ml de água destilada e 1 ml de ácido nítrico. Para amostras variando a composição, o estudo foi realizado com quatro composições:

- 1-A solução contendo apenas GPTS/TEOS.
- 2-Adicionou-se 10 ml da solução de GPTS e 10 ml da solução de GPTS/TEOS.
- 3- Adicionou-se 13,3 ml da solução de GPTS e 6,6 ml da solução de GPTS/TEOS.
- 4- Adicionou-se 15 ml da solução de GPTS e 5 ml da solução de GPTS/TEOS.

Com estas quatro novas composições, foi fabricado filmes híbridos de Sílica/orgânico com razões molares unitárias de GPTS:TEOS (1:1), (3:1), (5:1)

e (7:1). A Tabela 1 apresenta todos os valores dos demais materiais utilizados para a preparação das matrizes híbridas de Sílica/orgânico.

Tabela 1: Filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS (razão molar)

Filmes GPTS:TEOS	Água H ₂ O	Ácido nítrico HNO ₃	Etanol C ₂ H ₅ OH
(1:1)	4	0,1	0,4
(3:1)	10	0,3	3,2
(5:1)	16	0,5	6
(7:1)	22	0,7	8,8

As medidas de espectroscopia de impedância são obtidas por meio de um analisador de impedância do tipo *Solartron 1260A*. Este equipamento realiza medidas numa ampla faixa de frequências que vai desde 10 μ Hz até 32 MHz [32], fornecendo o par da impedância complexa entre as partes real e imaginária em função da frequência.

3.2. Obtenção de Filmes Finos por *Dip-Coating*

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para obtenção de filmes finos a partir de soluções é a técnica *dip-coating*. Esta técnica é descrita como um método de deposição de filmes, onde o substrato a ser revestido é imerso num líquido que se encontra no interior de um recipiente apropriado e retirado do recipiente com velocidade bem definida. A espessura do filme é principalmente definida pela velocidade de puxamento do substrato [33].

A Figura 17 apresenta o diagrama esquemático que ilustra a técnica de revestimento de filmes por *dip-coating* em três etapas: a imersão, deposição e drenagem e evaporação do solvente. Para imersão a superfície do substrato a ser revestido deve ser devidamente limpa como uma lâmina de vidro de microscópio, pois qualquer irregularidade interfere na qualidade dos filmes. Em seguida a deposição e drenagem da solução no substrato. Ainda na etapa de deposição e drenagem começa a ocorrer o processo de evaporação, que continua na última etapa, neste processo a evaporação ocorre devido à volatilização dos solventes.

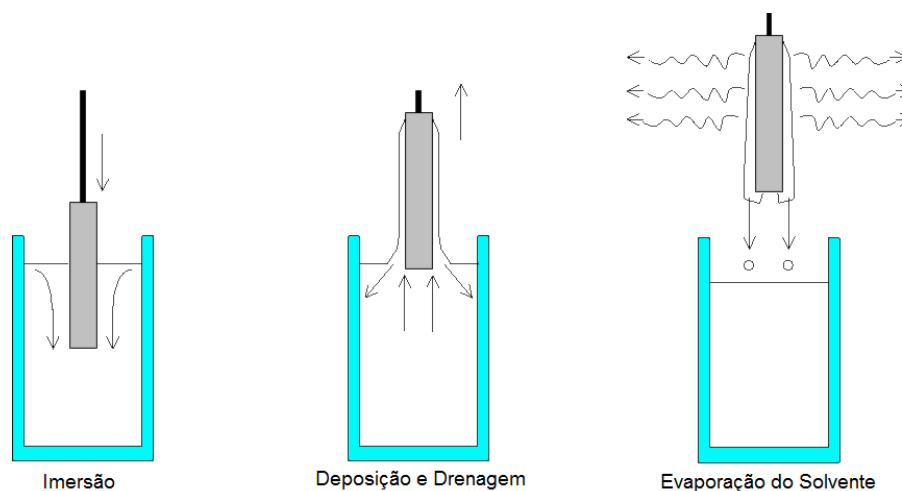


Figura 17: Diagrama esquemático que ilustra o funcionamento da técnica *dip-coating* [33])

Segundo [33], a partir da espessura dos filmes, podem ser determinadas algumas grandezas, mostradas na equação (18):

$$h = 0,94 \frac{(\eta V)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (dg)^{1/2}} \quad (18)$$

Onde h é a espessura do filme, η é a viscosidade, V é a velocidade de puxamento, γ_{LV} é a tensão superficial, d é a densidade e g é a gravidade.

3.3. Preparação dos filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS para medidas de espectroscopia de impedância.

A preparação dos filmes finos derivados da matriz híbrida de Sílica/orgânico para medidas elétricas inicia-se pela preparação dos substratos para deposição dos filmes. As lâminas de vidro são conduzidas ao banho ultrassônico durante 30 minutos em uma solução à base de hidróxido de sódio NaOH [4M]. Após o banho com hidróxido de sódio, foi feita uma lavagem apenas com água destilada. Novamente as lâminas de vidro foram levadas ao banho ultrassônico, desta vez somente com água destilada durante 30 minutos. Com as lâminas previamente limpas, foi feita evaporação dos eletrodos nas faces mais polidas das lâminas de vidro com o auxílio de transparências para o molde dos eletrodos.

Nesta primeira evaporação, foram depositados eletrodos de alumínio para aderir melhor à superfície do vidro, em seguida uma segunda evaporação

foi realizada sobre os eletrodos de alumínio, desta vez a deposição foi para obtenção de eletrodos de ouro. A deposição dos eletrodos foi feita através de evaporação térmica com a evaporadora Edwards (Auto 306 *Evaporation System*).

Com os eletrodos já evaporados, as lâminas de vidro foram revestidas com filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS, por meio da técnica de revestimento de filmes *dip-coating* (Seção 3.2).

A técnica *dip-coating* é realizada em condições de umidade controladas no interior de uma *Glove-Box* da marca *plas-labs* entre 5 e 10 % de umidade. Os filmes híbridos foram depositados no substrato de vidro, com velocidade de puxamento de 42,34 cm/min, assim obtendo filmes com espessuras de 15,3 μm , com um erro de $\pm 0,5 \mu\text{m}$. Após a deposição dos filmes no substrato, os filmes são conduzidos ao tratamento térmico de densificação.

Foram obtidos filmes híbridos com as razões molares de GPTS:TEOS (1:1), (3:1), (5:1) e (7:1), com tratamento térmico de densificação de 80 °C durante 4 horas. Também foram realizados diferentes tratamentos térmicos de densificação, de 25 °C (filme mantido à temperatura ambiente), 40 °C, 60 °C e 80 °C. Após os tratamentos térmicos de densificação dos filmes híbridos de Sílica/orgânico foi realizada uma segunda evaporação de ouro sobre os filmes híbridos.

A Figura 18 apresenta um filme depositado sobre substrato de vidro, mostrando os eletrodos já depositados para a obtenção das medidas de espectroscopia de impedância. A área dos eletrodos foi padronizada em 0,25 cm². Os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS apresentam excelente transparência no UV-vis.

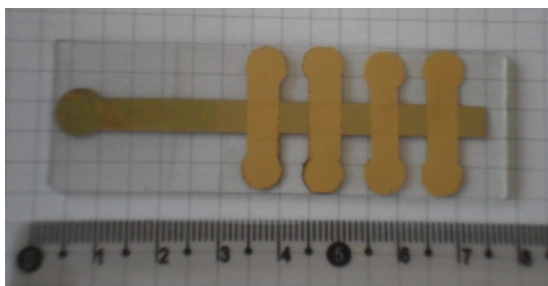


Figura 18: Foto de um filme híbrido de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com os eletrodos prontos para realização das medidas de espectroscopia de impedância.

A Tabela 2 apresenta dados referentes aos filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados neste trabalho. Foram padronizados códigos para melhor identificar os filmes híbridos, descritos na primeira coluna à esquerda.

Tabela 2: Filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados para medidas de espectroscopia de impedância

Filmes	Espessura (μm)	Tratamento Térmico ($^{\circ}\text{C}$)	GPTS:TEOS (razão molar)
GT(1:1)	$15,3 \pm 0,5$	80	(1:1)
GT(3:1)	$15,3 \pm 0,5$	80	(3:1)
GT(5:1)	$15,3 \pm 0,5$	80	(5:1)
GT(7:1)	$15,3 \pm 0,5$	80	(7:1)
GT25	$15,3 \pm 0,5$	25	(1:1)
GT40	$15,3 \pm 0,5$	40	(1:1)
GT60	$15,3 \pm 0,5$	60	(1:1)
GT80	$15,3 \pm 0,5$	80	(1:1)

3.4. Medidas de Espectroscopia de Impedância em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS.

Os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS foram submetidos à técnica de espectroscopia de impedância para investigação das propriedades elétricas. As medidas de espectroscopia de impedância em filmes com diferentes razões molares de GPTS/TEOS e em diferentes tratamentos térmicos de densificação foram realizadas em temperatura ambiente.

Os filmes híbridos com diferentes composições também foram submetidos à técnica de espectroscopia de impedância medida em diferentes temperaturas. As medidas foram realizadas nos filmes GT(1:1), GT(3:1), GT(5:1) e GT(7:1) na faixa de 0 a 80 $^{\circ}\text{C}$, com o objetivo de se chegar até a menor temperatura na qual os filmes apresentassem resultados. Essas medidas em diferentes temperaturas foram obtidas por meio de um criostato óptico modelo CCS-400/202 da marca Janis. Os filmes foram colocados no interior do criostato com auxílio de contatos de tinta prata nos eletrodos.

A Figura 19 apresenta a foto de um filme híbrido de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS na câmara de amostra pronto para realização das medidas de espectroscopia de impedância.

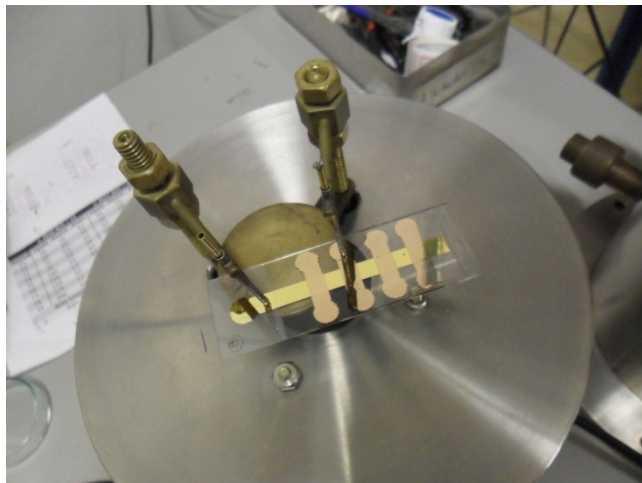


Figura 19: Foto de um filme híbrido de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS na câmara de amostra pronto para realização das medidas de espectroscopia de impedância.

No caso dos filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS investigados neste trabalho, que são isolantes, faz-se necessário a atuação conjunta de uma interface dielétrica modelo *Solartron 1296* acoplada ao analisador de impedâncias. A função básica da interface dielétrica é amplificar o intervalo mensurável de corrente de $6 \mu\text{A}$ a 100 fA , assim permitindo a medida de impedâncias mais altas [34]. O impedancímetro, *Solartron 1260A* foi utilizado para a obtenção das medidas de impedância. Neste trabalho foram realizadas medidas no intervalo de frequências entre 10^7 e 10^{-2} Hz, e um sinal de tensão de amplitude 3 V para excitação da amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 20 apresenta uma medida típica dos espectros de impedância obtidos para os filmes híbridos estudados com o ajuste RC-paralelo descrito pela equação 15, dessa forma determina-se a resistência e a capacitância do filme híbrido considerando a sua geometria. A partir das equações (16) e (17), determina-se a condutividade e a constante dielétrica, respectivamente. A frequência característica está indicada no espectro de impedância, onde ocorre a intersecção da impedância real com a imaginária. O erro da medida está apresentado no espectro de impedância. Na faixa de frequência que compreende de 10 a 10^7 Hz, o mecanismo de condução é devido à condução protônica, ou seja, dos íons H^+ . Segundo Nakamura et al, o transporte de H^+ é um processo rápido e, portanto é observado em altas frequências [35]. Já para o mecanismo de baixas frequências, compreendendo numa faixa de 10^{-2} a 1 Hz não foram elucidados neste trabalho. Nas próximas seções todas as medidas serão apresentadas na faixa de frequências de 10 a 10^7 Hz.

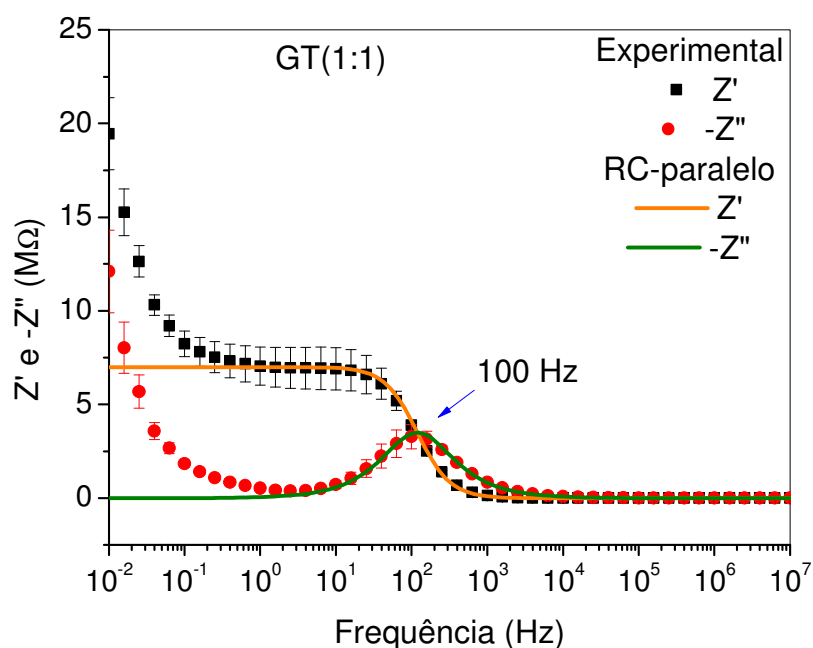


Figura 20: Medida de espectroscopia de impedância obtida para o filme GT(1:1).

4.1. Medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com diferentes composições.

A Figura 21 mostra os gráficos de Z' e $-Z''$ vs. f obtidos dos filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições obtidas através medida de espectroscopia de impedância. Observa-se que para o filme híbrido GT(1:1), a resistência no limite dc está em torno de 7 M Ω . Conforme a razão molar de GPTS é aumentada, a resistência do material no limite dc é reduzida gradativamente até atingir a menor resistência para o filme híbrido GT(7:1) de 0,76 M Ω (Tabela 3).

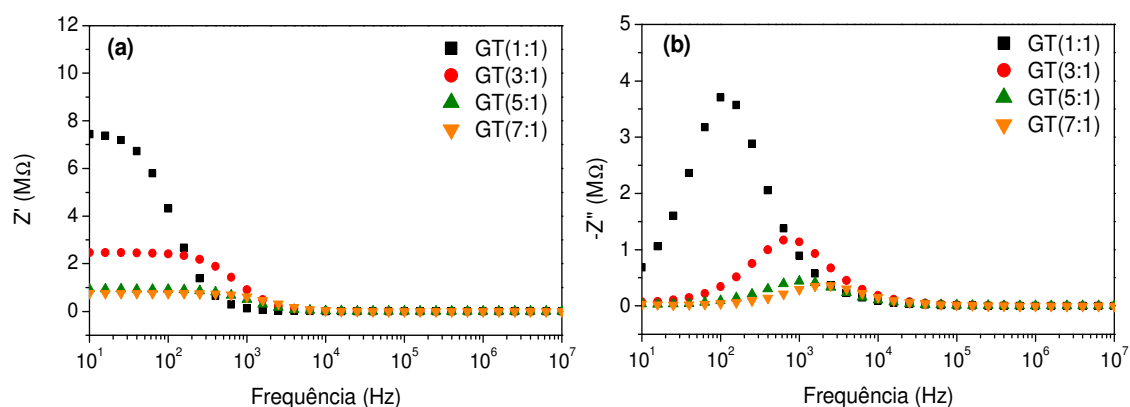


Figura 21: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições, (a) Z' vs. f e (b) $-Z''$ vs. f .

A Tabela 3 mostra os resultados dos ajustes das medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes composições obtidas com o ajuste da equação 15, tais ajustes estão apresentados na Figura 22.

Tabela 3: Resultados das medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes composições.

Filmes	Resistência (Ω)	Capacitância (F)	Condutividade (S/cm)	Constante Dielétrica	Frequência característica (Hz)
GT(1:1)	$7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$8,74 \cdot 10^{-10}$	13,13	100
GT(3:1)	$2,45 \cdot 10^6$	$0,9 \cdot 10^{-10}$	$2,48 \cdot 10^{-9}$	6,21	630,9
GT(5:1)	$1,77 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3,46 \cdot 10^{-9}$	6,91	1000
GT(7:1)	$0,76 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-10}$	$8,04 \cdot 10^{-9}$	6,91	2511,8

A Figura 22 apresenta os espectros de impedância obtidos para cada uma das composições estudadas. A equação 15 foi utilizada para o ajuste dos dados experimentais e a partir destes ajustes foi possível determinar a resistência e a capacitância dos filmes. Assim, por meio das equações 16 e 17 foi possível determinar a condutividade e a constante dielétrica apresentada na Tabela 3. As frequências característica que estão indicadas nos espectros de impedância, sendo que à medida que a concentração de GPTS foi aumentada, as frequências foram deslocadas para valores maiores. O fator de qualidade R^2 para os ajustes estão apresentados na Tabela 4.

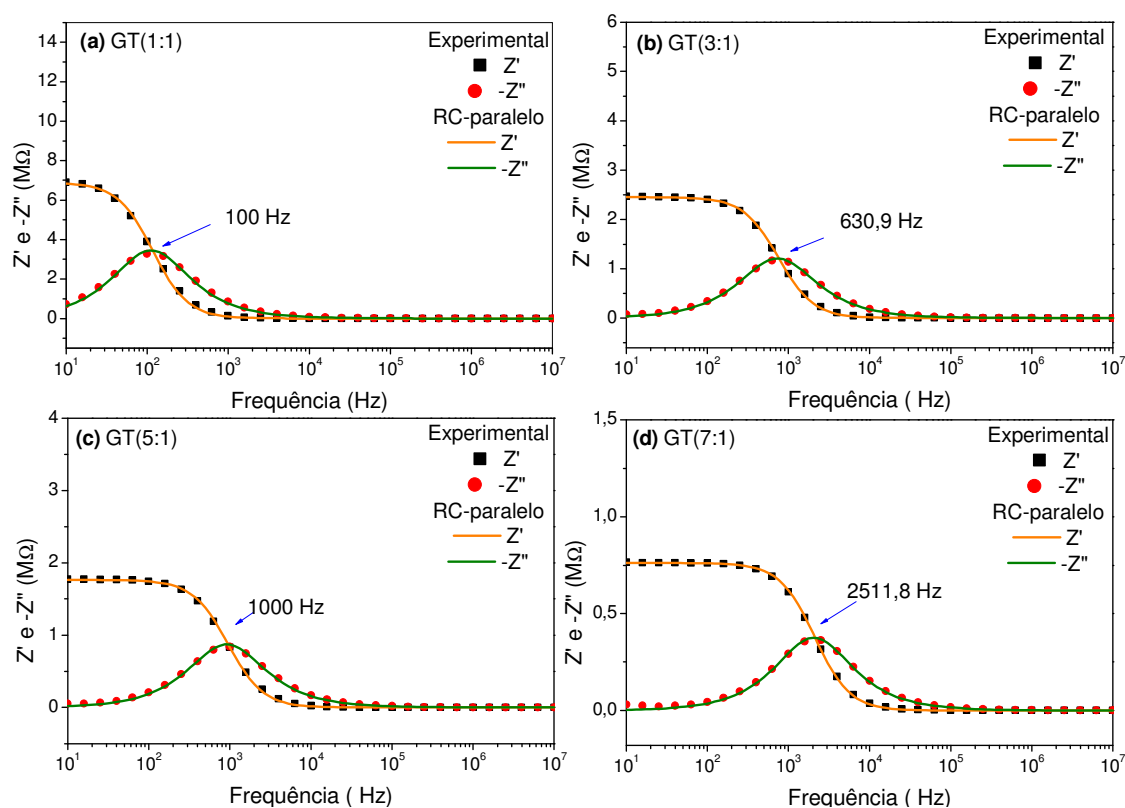


Figura 22: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições, (a) GT(1:1), (b) GT(3:1), (c) GT(5:1) e (d) GT(7:1).

Tabela 4: Fator de qualidade R^2 dos ajustes provenientes da equação 15 para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes composições.

Filmes	R^2 [Z']	R^2 [$-Z''$]
GT(1:1)	0,9994	0,99664
GT(3:1)	0,99982	0,99833
GT(5:1)	0,99972	0,99695
GT(7:1)	0,9999	0,99532

Conforme a discussão conduzida na seção 2.3 [5, 17] o GPTS possui um grupo epóxi que se abre e polimeriza, favorecendo o transporte de íons H^+ por cadeias polimerizadas, processo este descrito pelo mecanismo de Grotthuss. Em medidas de infravermelho por refletância total atenuada (ATR), as quais não estão apresentadas neste trabalho, observamos a ausência dos picos referentes ao anel epóxi em 2995 e 3060 cm^{-1} , portanto indicando a abertura do mesmo [36, 37], para todas as composições estudadas neste trabalho. Adicionalmente ao aumento na concentração de GPTS há o aumento proporcional de íons H^+ usados na hidrólise, os quais são portadores de carga. Dessa forma pode-se concluir que os nossos resultados concordam com a literatura, conforme aumenta a concentração de GPTS, aumenta a condutividade, podendo ser justificada pelo mecanismo de Grotthuss e aumento de portadores de carga.

A Figura 23 apresenta o gráfico de σ_{dc} e f_C vs. razão molar de GPTS na matriz de GPTS/TEOS. Este gráfico foi produzido a partir dos valores de σ_{dc} apresentados na Tabela 3. Neste gráfico fica evidente que o aumento da concentração de GPTS acarreta o aumento da σ_{dc} e também o da f_C , de maneira que σ_{dc} e f_C foram praticamente proporcionais para cada uma das diferentes composições estudadas. O crescimento não linear da σ_{dc} com a concentração de GPTS pode ser explicado pelo aumento da razão de GPTS, favorecendo a mobilidade somando ao aumento no número de portadores H^+ , como mencionado anteriormente. Este comportamento é explicado pelo aumento de dois parâmetros na equação 5, aumento de n e μ .

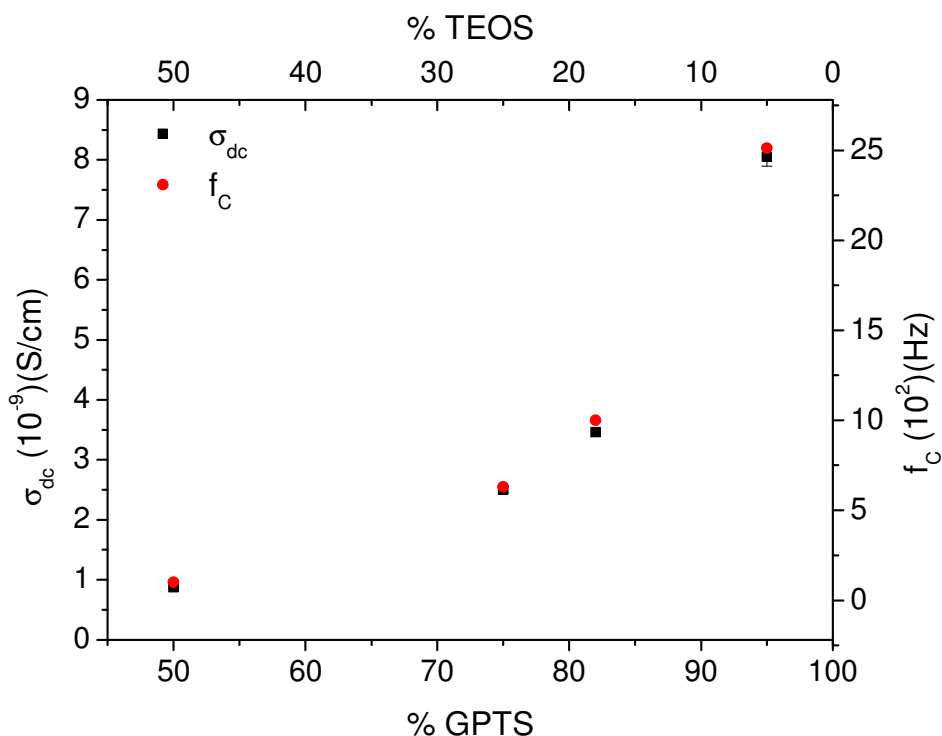


Figura 23: σ_{dc} e f_c vs. razão molar de GPTS/TEOS dos filmes híbridos de Sílica/orgânico (barra de erro na condutividade $\sim 0,1 \cdot 10^{-9}$).

4.2. Medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes temperaturas.

Para todos os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância em diferentes temperaturas. A Figura 24 apresenta gráficos de Z' e $-Z''$ vs. f obtidos de medidas de um filme híbrido submetido a diferentes temperaturas. Com o ajuste dos dados experimentais pela equação 15 que descreve o comportamento de um circuito RC-paralelo, foi possível determinar a resistência e a capacitância dos filmes híbridos. Deste mesmo modo foram obtidas medidas de espectroscopia de impedância em diferentes temperaturas para cada um dos filmes híbridos investigados neste trabalho. Por meio da equação 16 determinamos a σ_{dc} para cada temperatura em que foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância.

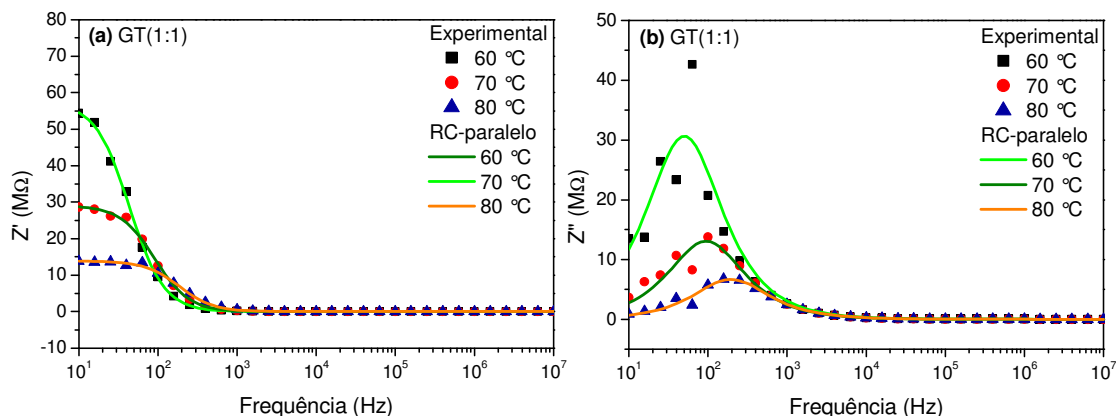


Figura 24: Medidas de espectroscopia de impedância para o filme híbrido de Sílica/orgânico GT(1:1) em diferentes temperaturas, (a) Z' vs. f e (b) $-Z''$ vs. f .

Para o filme híbrido GT(1:1), foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância nas temperaturas de 80 °C, 70 °C e 60 °C. Para o filme híbrido GT(3:1), obteve-se resultado das medidas de espectroscopia de impedância nas temperaturas de 80 °C, 70 °C, 60 °C e 50 °C. Os filmes GT(1:1) e GT(3:1) trincavam quando foram submetidos a temperatura de 50 e 40 °C, não sendo possível obter resultados em temperaturas menores. Isto pode ser explicado pela baixa quantidade de GPTS presente na matriz híbrida de Sílica/orgânico, o que confere propriedades de flexibilidade no material [12].

Já para os filmes GT(5:1) e GT(7:1), as medidas de espectroscopia de impedância foram obtidas para as temperaturas de 80 °C, 70 °C, 60 °C, 50 °C, 40 °C, 30 °C, 20 °C, 10 °C e 0 °C. Estes filmes permaneceram intactos em todas as condições de temperatura em que foram realizadas as medidas. Filmes de GT(5:1) e GT(7:1) apresentaram respostas das medidas de espectroscopia de impedância em maior número de temperaturas comparado aos filmes de GT(1:1) e GT(3:1). Para simplificação não apresentamos todos os resultados dos filmes em diferentes temperaturas.

A Figura 25 apresenta gráficos de $\ln\sigma_{dc}$ vs. $1/T$ para os filmes híbridos de Sílica/orgânico. Este gráfico resulta do ajuste dos dados experimentais pela equação 15 e da obtenção da condutividade pela equação 16. A partir do ajuste dos dados experimentais na Figura 25 baseado na equação 6 é possível determinar a energia de ativação do transporte de cargas, E_{σ} , do material para cada uma das composições estudadas. Os valores de energia de ativação obtidos para os filmes híbridos estão apresentados na Tabela 5, bem como os

erros respectivos. Assim, foi observado que quanto maior for a concentração de GPTS, menor será a E_{σ} na matriz híbrida de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS. Segundo [17] o GPTS preenche os poros na matriz de Sílica/orgânico facilitando a condução que ocorre por meio dos íons H^+ na fase orgânica.

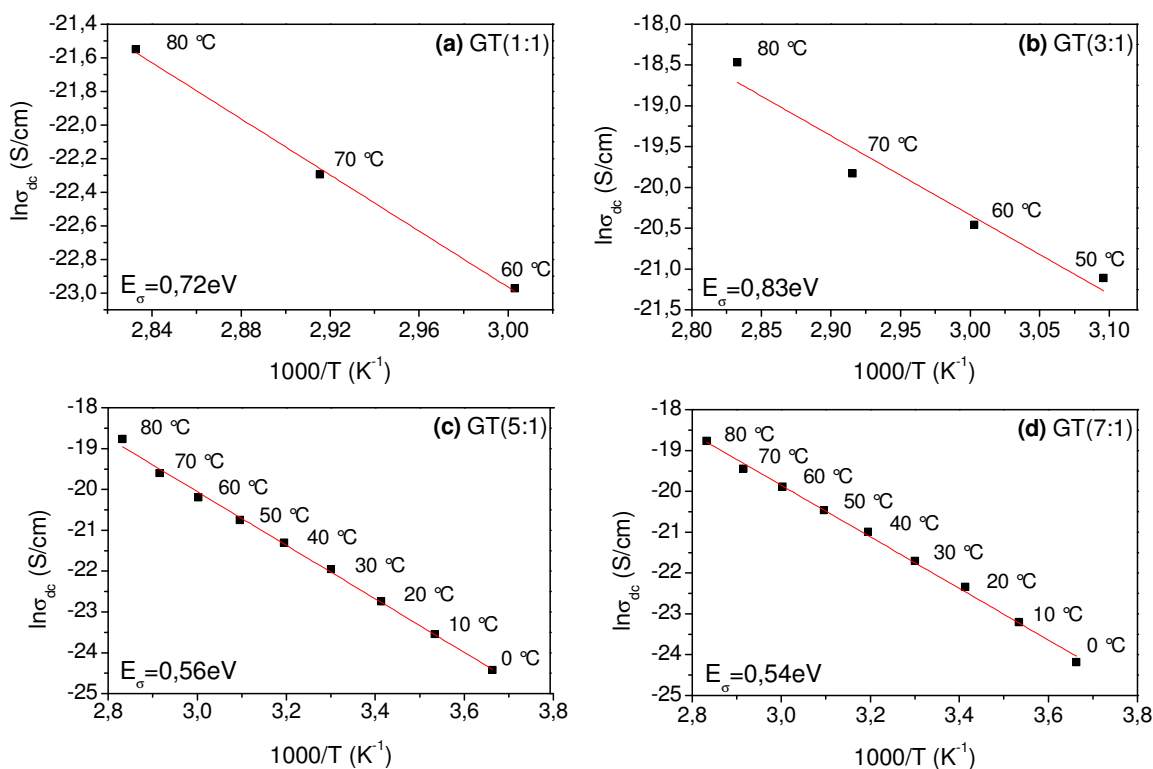


Figura 25: Gráficos de $\ln \sigma_{dc}$ vs. $1/T$ para os filmes híbridos de Sílica/orgânico. (a) GT(1:1), (b) GT(3:1), (c) GT(5:1) e (d) GT(7:1).

Tabela 5: Valores de energia de ativação para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes composições com os respectivos erros.

Filmes	Energia de ativação (eV)	Erro (eV)
GT(1:1)	0,72	$\pm 0,03$
GT(3:1)	0,83	$\pm 0,13$
GT(5:1)	0,56	$\pm 0,01$
GT(7:1)	0,54	$\pm 0,01$

4.3. Medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação.

A Figura 26 mostra os gráficos de Z' e $-Z''$ vs. f para as medidas de espectroscopia de impedância realizadas em filmes híbridos de Sílica/orgânico submetidos a diferentes tratamentos térmicos de densificação e produzidos com razão molar de GPTS:TEOS (1:1). Neste caso observou-se que com tratamentos térmicos de densificação com temperaturas mais elevadas, a resistência elétrica do filme diminuiu gradativamente.

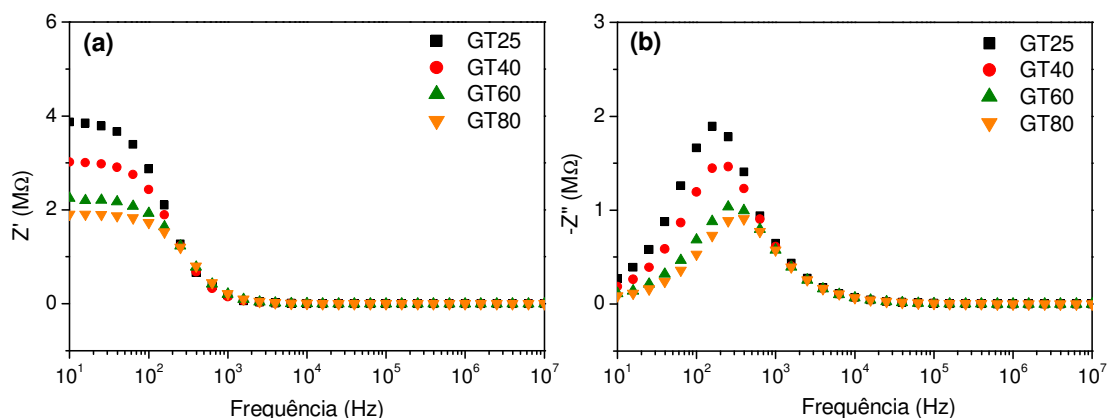


Figura 26: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico em diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação, (a) Z' vs. f e (b) $-Z''$ vs. f .

A Figura 27 apresenta os espectros de impedância obtidos para cada um dos filmes híbridos submetidos a diferentes tratamentos térmicos de densificação.

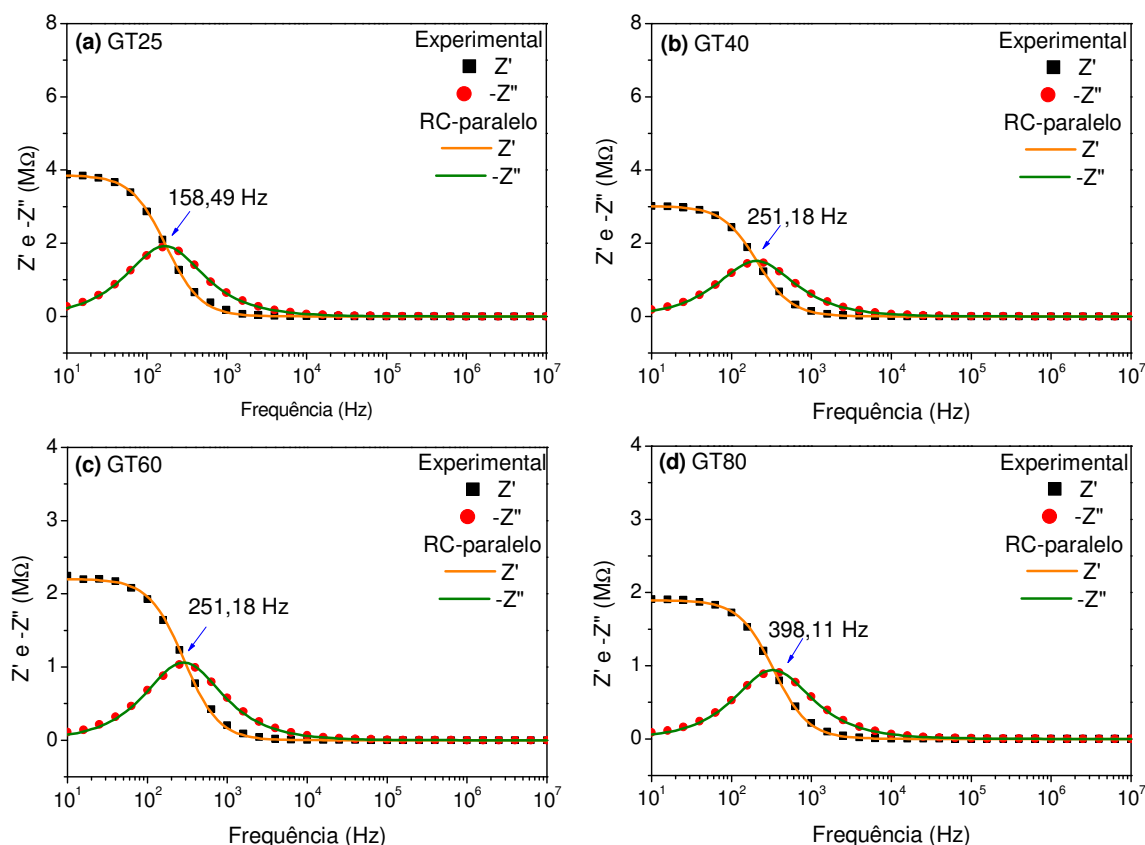


Figura 27: Medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação, (a) GT25, (b) GT40, (c) GT60 e (d) GT80.

A equação 15 foi utilizada para o ajuste dos dados experimentais permitindo obter a resistência e capacitância dos filmes. As frequências característica obtidas estão indicadas nos espectros de impedância. Sendo que à medida que as temperaturas de tratamentos térmicos são elevadas, essas frequências características foram deslocadas para frequências mais altas. As equações 16 e 17 foram utilizadas para determinar a condutividade e a constante dielétrica. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6. O fator de qualidade R^2 para os ajustes estão apresentados na Tabela 7.

Sabe-se que os poros na matriz híbrida de Sílica/orgânico funcionam como uma “resistência” à mobilidade de portadores [4]. Dessa forma com o tratamento térmico de densificação ocorre eliminação de poros da matriz híbrida favorecendo a mobilidade (μ) dos portadores de carga, o que justifica o

aumento da condutividade com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras.

Tabela 6: Resultados das medidas de espectroscopia de impedância para os filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS com diferentes tratamentos térmicos de densificação.

Filmes	Resistência (Ω)	Capacitância (F)	Condutividade (S/cm)	Constante Dielétrica	Frequência característica (Hz)
GT25	$3,9 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	16,58	158,49
GT40	$3 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$	19,34	251,18
GT60	$2,23 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,74 \cdot 10^{-9}$	17,27	251,18
GT80	$1,9 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$3,22 \cdot 10^{-9}$	18,65	398,11

Tabela 7: Fator de qualidade R^2 dos ajustes provenientes da equação 15 para os filmes híbridos de Sílica/orgânico com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos de densificação.

Filmes	R^2 [Z']	R^2 [$-Z''$]
GT25	0,99965	0,99928
GT40	0,99991	0,99917
GT60	0,99948	0,997987
GT80	0,99979	0,99841

A Figura 28 mostra o gráfico de σ_{dc} vs. Temperatura de tratamento térmico de densificação das amostras. Observa-se que σ_{dc} apresenta um crescimento linear em função da temperatura de tratamento térmico de densificação das amostras. O aumento linear de σ_{dc} com a temperatura de tratamento térmico é explicado devido ao favorecimento apenas do parâmetro mobilidade dos portadores de carga, μ , descrito pela equação 5.

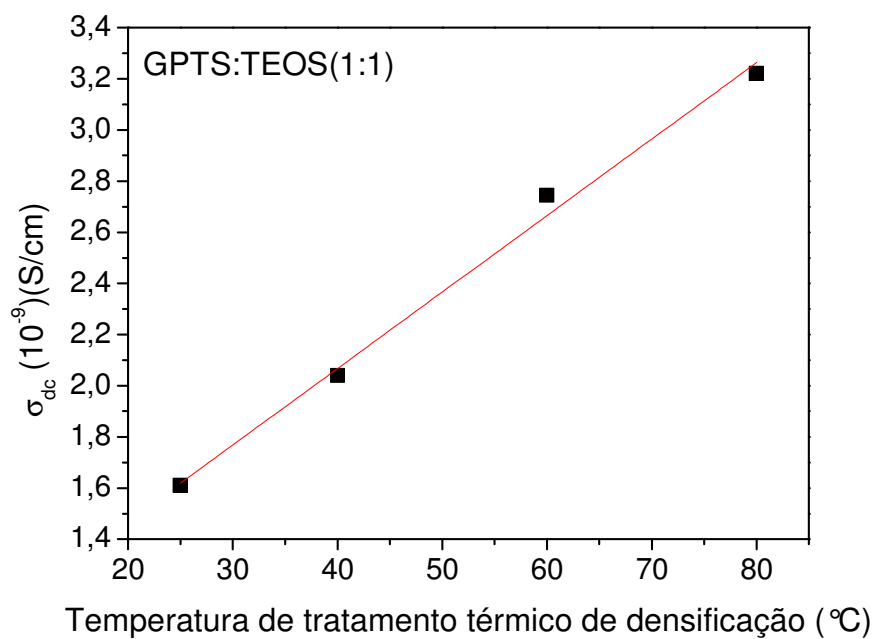


Figura 28: σ_{dc} vs. Temperatura de tratamento térmico de densificação dos filmes híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS, com composição GPTS:TEOS(1:1). (barra de erro na condutividade $< 0,1 \cdot 10^{-9}$)

5. CONCLUSÕES

As propriedades elétricas dos materiais híbridos de Sílica/orgânico derivados de GPTS/TEOS foram avaliadas usando a técnica de espectroscopia de impedância. Essas propriedades foram avaliadas em função da composição (razão molar de GPTS/TEOS), bem como da temperatura durante as medidas e da temperatura de tratamento térmico de densificação dos filmes.

Os materiais híbridos derivados de GPTS/TEOS estudados neste trabalho exibiram características compatíveis com um mecanismo de transporte de carga protônica por *hopping*, descrito pelo mecanismo de Grotthuss, tratando-se da transferência de prótons H^+ através dos oxigênios existentes na estrutura do material híbrido, principalmente nas espécies polimerizadas provenientes do GPTS.

Os valores de condutividade para a matriz híbrida com diferentes composições variaram de $8,74 \cdot 10^{-10}$ S/cm para $8,04 \cdot 10^{-9}$ S/cm, para os filmes com composições GT(1:1) e GT(7:1), respectivamente. Neste contexto, quanto maior a concentração de GPTS na matriz híbrida de Sílica/orgânico, maior a condutividade do material. O crescimento não linear da σ_{dc} com a concentração de GPTS pode ser explicado pelo aumento da razão de GPTS, favorecendo a mobilidade de portadores somado ao aumento no número de portadores H^+ .

Para as medidas de espectroscopia de impedância realizadas em diferentes temperaturas, foi observado que a energia de ativação diminuiu com o aumento da concentração de GPTS nas amostras. Isto é entendido porque os oxigênios do epóxi provenientes do GPTS que estão presentes na matriz estão mais próximos entre si e facilitam a condução protônica. Os valores de energias de ativação foram de 0,83 eV e 0,54 eV, para os filmes com composições GT(3:1) e GT(7:1), respectivamente.

Já para os filmes submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico, apresentaram condutividades maiores para maiores temperaturas de tratamento térmico. A condutividade elétrica apresentou um crescimento linear com o aumento da temperatura de tratamento térmico da amostra, devido à eliminação de poros na amostra favorecendo a mobilidade dos portadores de carga.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar as propriedades dos materiais utilizados neste trabalho, em termos das medidas de transiente para elucidar o mecanismo de condução em baixas frequências.

Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos de sílica/orgânico: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido, do tipo PEMFC.

7. REFERÊNCIAS

- [1] C. Awano, F. de Vicente, D. Donatti e D. Vollet, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 24274-24280, 2012.
- [2] D. Vollet, D. Donatti, C. Awano, W. Chiappim Júnior e F. de Vicente, *Macromolecules*, vol. 44, pp. 6849-6855, 2011.
- [3] L. Alencar, V. Pilla, A. Andrade, D. Donatti, D. Vollet e F. de Vicente, *Chemical Physics Letters*, vol. 599, pp. 63-67, 2014.
- [4] J. Mosa, A. Durán e M. Aparicio, *Journal of Membrane Science* vol. 361, pp. 135-142, 2010.
- [5] G. Lakshminarayana e M. Nogami, *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 4731-4740, 2009.
- [6] S. Çelik e A. Bozkurt, *Polymer*, vol. 52, pp. 4670-4675, 2011.
- [7] J. Ebelmen, *Ann.*, vol. 57, pp. 331, 1846.
- [8] D. Bradley, R. Mehrotra e D. Gaur, *Metal Alkoxides*, New York: Academic Press, 1978.
- [9] W. Geffcken e E. Berger, "German Patent". Patente 736 411, 1939.
- [10] P. Innocenzi, C. Figus, T. Kidchob, M. Valentini, B. Alonsod e M. Takahashi, "Dalton Trans.," pp. 9146–9152, 2009.
- [11] M. Robertson, R. Rudkin, D. Parsonage e A. Atkinson, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26., pp. 291-295, 2003.
- [12] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popalld e L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 696-753, 2011.
- [13] C. Sanchez, K. J. Shea e S. Kitagawa, *Chem Soc Rev*, vol. 40, pp. 471-472, 2011.
- [14] C. Brinker e S. G.W., *Sol-Gel Csience-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego: Academic Press, 1990.
- [15] E. Skovroinski, *Aplicação de Géis de Polifosfatos à Construção de Dispositivos Eletroquímicos*, Recife: Dissertação de Mestrado, 2008.
- [16] L. Hench e J. West, *Chemical rewiews*, v. 90, pp. 33-72, 1990.

- [17] P. Shajesh, S. Smitha, P. Aravind e K. Warriar, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, pp. 691-697, 2009.
- [18] C. Sanchez, G. Soller-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. Mayer e V. Cabuil, *Chem. Mater*, vol. 13, pp. 3061-3083, 2001.
- [19] V. Tomer, G. Polizos, E. Manias e C. Randall, *Journal of Applied Physics*, vol. 108, pp. 074116 1-14, 2010.
- [20] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica 3- Eletromagnetismo*, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- [21] L. G. Mendesa, A. Galembeck e M. E. F. B. Diniz, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 281, pp. 99-104, 2006.
- [22] O. Markovitch, H. Chen, S. Izvekoy, F. Paesani, G. A. Voth e N. Agmon, *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 9456–9466, 2008.
- [23] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.* vol. 8, pp. 610-641, 1996.
- [24] J. Dyre, P. maass, B. Rolling e D. Sidebottom, *Reports on progress in Physics*, vol. 72, pp. 1-15, 2009.
- [25] J. Dyre e T. Schroeder, *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, pp. 873-892, 2000.
- [26] J. Dyre, *Journal of Applied Physics*, vol. 64, pp. 2456-2468, 1988.
- [27] C. Böttcher, *theory of Polarization Electric*, Amsterdam: Elsevier, 1973.
- [28] J. Macdonald e E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy-Theory, Experiment and Applications*, New Jersey: Willey-Interscience, Hoboken, 2005.
- [29] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro e R. Hessel, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30, pp. 4504 1-9, 2008.
- [30] R. Bianchi, ., G. Leal Ferreira, C. Lepienski e R. Faria, *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 4602-4607, 1999.
- [31] G. Gozzi, D. Chinaglia, T. Schmidt, L. Walmsley, C. Constantino, A. Job, L. Santos e J. O. Oliveira, *Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 3888-3894, 2006.
- [32] *Manual de operação do analisador de impedância, Modelo 1260A*, Solartron Instruments.

- [33] H. Schmidt e M. Menning, "Wet Coating Technologies for Glass," INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany, 11 2000. [Online]. Available: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>. [Acesso em 02 12 2014].
- [34] *Manual de operação da interface dielétrica, Modelo 1296*, Solartron Instruments.
- [35] O. NAKAMURA, T. KODAMA, I. OGINO e Y. MIYAKE, *Chemistry Letters*, pp. 17-18, 1979.
- [36] P. Proposito, L. Brigo, G. Della Giustina, A. Perucchi, S. Lupi, and G. Brusatin, 35th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, DOI: 10.1109/ICIMW.2010.5612998, IEEE, 2010.
- [37] G. Renard, M. Mureseanu, A. Galarneau, D. A. Lerner e D. Brunel, *New J. Chem.*, vol. 29 , pp. 912-918, 2005.