

**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

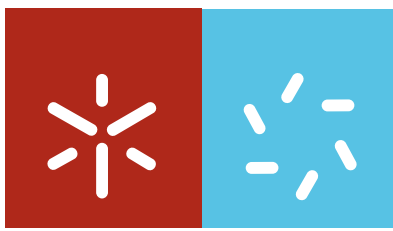
Paula Cristina Vieira Barbosa

**Desenvolvimento de novos electrólitos  
poliméricos sólidos**

Paula Cristina Vieira Barbosa **Desenvolvimento de novos electrólitos  
poliméricos sólidos**

UMinho | 2010

Julho de 2010



**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Paula Cristina Vieira Barbosa

## **Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos**

Tese de Doutoramento em Ciências,  
Especialização em Química

Trabalho realizado sob a orientação do

**Professor Doutor Michael John Smith**

e da

**Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva**

Julho de 2010

## DECLARAÇÃO

**Nome:** PAULA CRISTINA VIEIRA BARBOSA

**Endereço Electrónico:** pbarbosa@quimica.uminho.pt

**Título da Tese de Doutoramento:** Desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos sólidos

**Orientadores:** Professor Doutor Michael John Smith

Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva

**Ano de Conclusão:** 2010

**Designação do Doutoramento:** Doutoramento em Ciências, especialidade em Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_



---

*Aos meus pais*

*À minha irmã*

*Ao Gustavo*



---

## AGRADECIMENTOS

No seio da comunidade científica, o conceito de interdisciplinaridade está em permanente construção e desenvolvimento, o que obriga à constante redefinição das fronteiras da própria Ciência. Assim, este projecto de doutoramento, pela sua natureza científica, não deverá nunca ser encarado como um trabalho individual e isolado.

Neste sentido, e na tentativa de evitar injustas omissões, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma, em nome individual ou institucional, apoiaram, participaram e colaboraram nos quatro anos de trabalho apresentado nesta dissertação.

Não poderia no entanto concluir, sem antes expressar um agradecimento sincero e especial aos meus orientadores, Doutor Michael Smith e Doutora Manuela Silva, por todas as experiências que me proporcionaram ao longo destes últimos anos, pela sua disponibilidade e apoio incondicional e sempre presente.

O meu agradecimento à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela atribuição da bolsa de doutoramento (referência SFRH/BD/22707/2005) e os subsídios para deslocação e conferências.

---



### DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS

Na última década, a diminuição do consumo de energia e a procura de fontes alternativas para a produção de energia eléctrica têm assumido uma posição de relevo no seio da comunidade científica. Os electrólitos poliméricos sólidos (SPEs) constituem uma interessante classe de materiais que poderão conduzir ao desenvolvimento de novos dispositivos electroquímicos de estado sólido, cujo contributo poderá ser preponderante na resposta a estas questões de interesse estratégico para o futuro da humanidade.

No âmbito deste trabalho de doutoramento, foram preparados diversos electrólitos poliméricos sólidos recorrendo a duas abordagens sintéticas diferentes e caracterizados por espectroscopia de impedância complexa, calorimetria diferencial de varrimento, análise termogravimétrica e voltametria cíclica. A matriz polimérica poli(oximetilenoetileno) foi sintetizada através de um procedimento aperfeiçoado que permitiu a obtenção de um polímero com elevada estabilidade térmica e adequadas propriedades electroquímicas e mecânicas. Este polímero, designado de aPEO, foi caracterizado através de técnicas como a cromatografia de permeação de gel, análises térmicas, espectroscopia de impedância complexa e espectroscopia de ressonância magnética.

Recorrendo ao método de deposição, foram preparados SPEs baseados em diferentes matrizes hospedeiras, como o poli(carbonato de trimetileno) (p(TMC)), o poli(epiclorohidrin-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter) (p(EEO-AGE)), e o poli(oximetilenoetileno) (aPEO), e dopados com sais de lítio. Os electrólitos poliméricos produzidos apresentaram-se como sendo materiais flexíveis, transparentes e auto-sustentados. A rede interpenetrante aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apresentou os resultados de condutividade iónica mais elevados ( $1.13 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  para a composição aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub>, à temperatura ambiente).

A estratégia sol-gel foi utilizada para preparar sistemas híbridos orgânico-inorgânicos, designados de di-ureasils, constituídos por um esqueleto silicioso covalentemente ligado, através de grupos ureia, a cadeias de polioxi-etileno (PEO) de diferentes pesos moleculares e dopados com sais de lítio. Os híbridos di-ureasils

---

produzidos são transparentes e flexíveis, apresentando propriedades térmicas e electroquímicas adequadas para aplicação em diversos dispositivos tecnológicos. De entre todos os materiais híbridos preparados, o electrólito d-U(2000)<sub>10</sub>LiTFSI destacou-se pelo facto de apresentar o valor mais elevado de condutividade iónica ( $1.21 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  at 100°C).

Os resultados de estudos preliminares da aplicação de alguns dos sistemas de SPEs estudados em dispositivos electrocrómicos constituídos por quatro camadas, demonstraram que as propriedades mecânicas e electroquímicas dos electrólitos poliméricos são interessantes, na medida em que dão origem a dispositivos com elevado contraste óptico, curto tempo de resposta e boa variação de densidade óptica.

**DEVELOPMENT OF NOVEL SOLID POLYMER ELECTROLYTES**

During the last decade the reduction of energy consumption and the exploitation of alternative energy sources for electrical power generation have been attributed a position of priority by the scientific research community. Solid polymer electrolytes (SPEs) are an interesting class of materials that may lead to the development of novel solid-state electrochemical devices with potentially useful contributions in these high priority topics.

In this project several solvent-free polymer electrolytes were prepared using two different synthetic approaches and characterized by conductivity measurements, cyclic voltammetry at a gold microelectrode and thermal analysis. An improved procedure was used to prepare a poly[oxyethylene-oligo(oxyethylene)] network with good thermal stability and appropriate electrochemical and mechanical properties. This polymer, designated as aPEO, has been characterized by gel permeation chromatography, thermal analysis, conductivity measurements and nuclear magnetic resonance spectroscopy.

SPEs based on poly(trimethylene) carbonate, poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether), poly[oxyethylene-oligo(oxyethylene)] and interpenetrating networks based on poly(trimethylene carbonate) / poly(ethylene oxide) and poly(trimethylene carbonate) / poly[oxyethylene-oligo(oxyethylene)] blends have been prepared. The traditional solvent casting technique was used to produce electrolytes based on these polymer hosts and containing lithium salts. These electrolytes were presented as flexible, transparent and self-supporting films. At room temperature the highest conductivity results were obtained for the aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> interpenetrating network ( $1.13 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  at ambient temperature for the aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub> electrolyte).

The sol-gel synthetic strategy was used to prepare organic-inorganic hybrid electrolyte systems composed of a di-urea cross-linked poly(ethylene oxide) (PEO)/siloxane (di-ureasil) matrix with a wide concentration range of lithium guest salts. In these materials the di-ureasil matrices possess poly(oxyethylene) chains of different average molecular weights covalently bonded to siloxane domains by means

---

of urea cross-linkages. The di-ureasil hybrids produced were obtained as transparent and flexible materials, with thermal and electrochemical properties considered appropriate for a variety of technological applications. The d-U(2000)<sub>10</sub>LiTFSI electrolyte showed the highest ionic conductivity ( $1.21 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  at 100°C) of all hybrid organic-inorganic systems studied.

Four-layer sandwich structure prototype solid-state electrochromic devices were assembled and subjected to preliminary characterization. The results of this study demonstrated that mechanical and electrochemical characteristics of the polymer electrolytes were appropriate and led to devices with encouraging optical contrast, adequate response times and good optical density variation.

---

# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS .....	v
RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	ix
SIGLAS E ABREVIATURAS .....	xvii

## CAPÍTULO 1

1.1. Introdução.....	3
1.2. Conceito de Electrólito Polimérico .....	12
1.3. Electrólitos Poliméricos Sólidos .....	17
1.3.1. Materiais constituintes.....	17
1.3.1.1. Polímeros hospedeiros.....	18
1.3.1. 2. Sais.....	31
1.3.2. Estrutura e morfologia .....	38
1.3.3. Propriedades dos electrólitos polímeros sólidos .....	40
1.3.3.1. Estabilidade Electroquímica .....	40
1.3.3.2. Condutividade iónica .....	41
1.3.3.2.1. Propriedades de transporte iónico .....	45
1.3.3.2.1.1. Espécies iónicas.....	46
1.3.3.2.1.2. Mobilidade iónica.....	47
1.3.3.3. Estabilidade térmica .....	49
1.3.4. Aplicações .....	50
1.3.4.1. Baterias .....	50
1.3.4.2. Células de combustível .....	52
1.3.4.3. Dispositivos electrocrómicos .....	54
1.3.4.4. Células fotoelectroquímicas .....	57
1.3.4.5. Sensores .....	59
1.3.4.6. Aplicações médicas e farmacêuticas .....	60
1.4. Referências Bibliográficas.....	62

---

## CAPÍTULO 2

2.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos .....	73
2.2. O Processo Sol-Gel.....	75
2.2.1. Etapas de hidrólise e condensação .....	75
2.2.1.1. Factores que influenciam as etapas de hidrólise e condensação .....	77
2.2.2. Gelificação e Secagem .....	78
2.3. Aplicações .....	79
2.4. Referências Bibliográficas.....	83

## CAPÍTULO 3

3.1. Introdução.....	87
3.2. Descrição do laboratório de electrólitos poliméricos.....	87
3.2.1. Câmara de luvas .....	88
3.2.2. Equipamento necessário à preparação de filmes de SPE.....	92
3.3. Preparação e purificação dos reagentes utilizados .....	94
3.3.1. Matrizes poliméricas.....	95
3.3.2. Sais de Lítio.....	97
3.3.3. Outros reagentes.....	97
3.4. Preparação dos filmes de electrólitos poliméricos .....	100
3.4.1. Método de deposição .....	100
3.4.2. Processo sol-gel.....	101
3.5. Técnicas de caracterização dos electrólitos poliméricos .....	104
3.5.1. Determinação da condutividade dos electrólitos poliméricos .....	104
3.5.1.1. Fundamentos da Espectroscopia de Impedância Electroquímica – Técnica de Impedância ac .....	105
3.5.1.2. Medições de condutividade.....	114
3.5.1.2.1. Preparação das amostras para medições de condutividade .....	114
3.5.1.2.2. Instrumentos utilizados na determinação da condutividade .....	115
3.5.2. Estudos de voltametria cíclica.....	117
3.5.2.1. Preparação das amostras para estudos de voltametria cíclica .....	118
3.5.2.2. Instrumentos utilizados nos estudos de voltametria cíclica .....	120

3.5.3. Estudos realizados por análises térmicas.....	121
3.5.3.1. Termogravimetria (TGA) .....	122
3.5.3.1.1. Fundamentos do método .....	122
3.5.3.1.2. Equipamento utilizado .....	122
3.5.3.1.3. Preparação das amostras para estudos de termogravimetria .....	127
3.5.3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	128
3.5.3.2.1. Fundamentos do método .....	128
3.5.3.2.2. Equipamento utilizado .....	132
3.5.3.2.3. Preparação de amostras para estudos de DSC .....	139
3.6. Síntese da matriz polimérica poli(oximetilenoetileno) (aPEO) .....	140
3.6.1. Preparação e Purificação do Polímero Hospedeiro .....	141
3.6.1.1. Preparação do poli(oximetilenoetileno) (aPEO) .....	141
3.6.1.2. Purificação final do poli(oximetilenoetileno) (aPEO) .....	144
3.6.1.3. Caracterização da matriz aPEO por Cromatografia de Permeação de Gel .....	147
3.6.1.3.1. Descrição do Procedimento Experimental .....	149
3.6.1.4. Caracterização da matriz aPEO utilizando a técnica de RMN.....	149
3.6.1.4.1. Descrição do Procedimento Experimental .....	150
3.7. Dispositivos Electrocrómicos.....	150
3.7.1. Preparação dos filmes finos inorgânicos .....	151
3.7.2. Montagem dos dispositivos electrocrómicos.....	154
3.7.3 Caracterização dos dispositivos electrocrómicos por Espectroscopia de UV/Vis .....	155
3.8. Referências bibliográficas .....	156

## **CAPÍTULO 4**

4.1. Motivação do estudo .....	161
4.2. Electrólitos Poliméricos Sólidos preparados pelo método de deposição .....	161
4.2.1. SPEs baseados em p(TMC) e sais de lítio .....	161
4.2.1.1. Sistemas $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ e $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ .....	163
4.2.1.1.1. Resultados das análises térmicas.....	164
4.2.1.1.2. Resultados de condutividade iónica.....	167
4.2.1.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	172

4.2.1.2. Sistema p(TMC)/PEO (X/Y) <sub>n</sub> LiSbF <sub>6</sub> .....	174
4.2.1.2.1. Resultados das análises térmicas.....	175
4.2.1.2.2. Resultados de condutividade iónica.....	178
4.2.1.2.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	182
4.2.2. SPEs baseados em p(EEO-AGE) e sais de lítio.....	184
4.2.2.1. Sistemas p(EEO-AGE) <sub>n</sub> LiClO <sub>4</sub> e p(EEO-AGE) <sub>n</sub> LITFSI .....	187
4.2.2.1.1. Resultados das análises térmicas.....	188
4.2.2.1.2. Resultados de condutividade iónica.....	190
4.2.2.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	193
4.2.3. SPEs baseados em poli(oximetileno) e LiClO <sub>4</sub> .....	195
4.2.3.1. Matriz poli(oximetileno) (aPEO) .....	195
4.2.3.2. Sistema aPEO <sub>n</sub> LiClO <sub>4</sub> .....	203
4.2.3.1.1. Resultados das análises térmicas.....	204
4.2.3.1.2. Resultados de condutividade iónica.....	206
4.2.3.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	210
4.2.3.3. Sistema aPEO/p(TMC)(X/Y) <sub>n</sub> LiClO <sub>4</sub> .....	211
4.2.3.3.1. Resultados de análises térmicas .....	212
4.2.3.3.2. Resultados da condutividade iónica.....	216
4.2.3.3.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	220
4.3. Electrólitos Poliméricos Sólidos preparados pelo processo sol-gel.....	222
4.3.1. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000) e sais de lítio .....	227
4.3.1.1. Resultados das análises térmicas.....	228
4.3.1.2. Resultados de condutividade iónica.....	230
4.3.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	234
4.3.2. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900) e sais de lítio .....	235
4.3.2.1. Resultados das análises térmicas.....	236
4.3.2.2. Resultados de condutividade iónica.....	238
4.3.2.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	242
4.3.3. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600) e sais de lítio .....	242
4.3.3.1. Resultados das análises térmicas.....	243
4.3.3.2. Resultados de condutividade iónica.....	245
4.3.3.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	248



4.3.4. Comparação dos sistemas d-U(Y) <sub>n</sub> LiX.....	249
4.3.4.1. Resultados das análises térmicas.....	249
4.3.4.2. Resultados de condutividade iónica.....	252
4.3.4.3. Resultados da estabilidade electroquímica.....	254
4.4. Aplicação de SPEs em dispositivos electrocrómicos.....	256
4.4.1. SPEs baseados em p(TMC) e sais de lítio .....	257
4.4.2. Aplicação de SPEs baseados em matrizes di-ureasils e sais de lítio.....	262
4.4.2.1. Sistemas d-U(2000) <sub>n</sub> LiX (X = ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFSI <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) .....	262
4.4.2.2. Sistemas d-U(900) <sub>n</sub> LiX (X = ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFSI <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) .....	265
4.4.2.3. Sistemas d-U(600) <sub>n</sub> LiX (X = ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFSI <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) .....	268
4.5. Referências Bibliográficas.....	273

## CAPÍTULO 5

5.1. Conclusão.....	283
5.2. Perspectivas de trabalhos futuros.....	288

## APÊNDICES

A.1. Artigos publicados no âmbito do projecto de Doutoramento.....	291
A.2. Prémios atribuídos .....	292



---

## SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Área de eléctrodo
AC	Corrente alternada
aPEO	Poli(oximetilenoxietileno)
CERAMERS	Ceramic polymers
d	Espessura dos eléctrodos
DBP	Teoria da Percolação por Dinâmica de Ligações
DC	Corrente contínua
DCM	Diclorometano
DMC	Dimetilcarbonato
DMS	Dimetil siloxano
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EC	Material electrocrómico
ECD	Dispositivo electrocrómico
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
FT-Raman	Fourier transform Raman spectroscopy
GPC	Cromatografia de permeação de gel
GZO	Óxido de zinco dopado com gálio
ICPTES	3-isocianatopropiltriétoxissilano
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
IZO	Óxido de zinco dopado com índio

---

m	Massa da amostra
MEEGE	2-(2-metoxietoxi)etil glicidil eter
MEEP	Poli(metoxietoxietoxido-fosfazeno)
$M_w$	Massa molecular
$n_i$	Número de portadores de carga
ORMOCERS	Organically modified ceramics
ORMOLYTES	Organically modified silicate electrolytes
p(EEO-AGE)	Poli(epiclorohydrin-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter)
PC	Carbonato de propileno
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PEG	Poli(etilenoglicol)
PEI	Poli(imina de etileno)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PPO	Poli(óxido de propileno)
PSO	Poli(óxido de estireno)
$R_{ep}$	Resistência eléctrica do electrólito
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SPE	Electrólitos poliméricos sólidos
TCO	Óxido condutor transparente
$T_d$	Temperatura de degradação

---

TEOS	Tetraetoxisilano
$T_f$	Temperatura de fusão da fase cristalina
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
$t_i$	Número de transporte da espécie i
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher
XRD	X-ray Diffraction
$Z(\omega)$	Função impedância
$Z'$	Componente real da função impedância
$Z''$	Componente imaginária da função impedância
$z_i$	Carga iónica
$\Delta DO$	Varição da densidade óptica
$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Varição de entalpia
$\Delta S$	Varição de entropia
$\epsilon$	Constante dielétrica
$\mu_i$	Mobilidade iónica
$\Sigma$	Condutividade iónica



---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO AOS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS

A procura de novos materiais com vista à sua aplicação em dispositivos comerciais com boas propriedades electroquímicas e mecânicas, tem suscitado grande interesse por parte de cientistas em todo o mundo. Um dos mais promissores campos de investigação em todo o mundo está relacionado com o desenvolvimento e aplicação de electrólitos poliméricos em baterias secundárias de lítio, células de combustível, sensores ou em dispositivos electrocrómicos.

Neste capítulo pretende-se fazer o enquadramento teórico dos conceitos que estão na base do trabalho de investigação realizado nesta dissertação. Assim, irão focar-se os aspectos relacionados com a evolução do conceito de electrólito polimérico sólido ao longo das últimas décadas, bem como as suas aplicações em dispositivos electroquímicos. Serão também focados os aspectos relacionados com a estrutura e morfologia desta classe materiais, bem como as vantagens da sua utilização face aos electrólitos convencionais.





## 1.1. Introdução

A energia é essencial para o desenvolvimento de todas as nações, dado que é um recurso fulcral na produção da maior parte da riqueza industrial e comercial. Além de ser um importante factor de crescimento das economias mundiais, é também um elemento vital para o desenvolvimento sustentável de todos os países.

De acordo com a IEA (International Energy Agency, 2009), a oferta mundial de energia em 2007 foi cerca de 12.0 mil milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), enquanto o consumo final mundial de energia foi cerca de 8.3 mil milhões de tep (Figuras 1.1. e 1.2) [1].

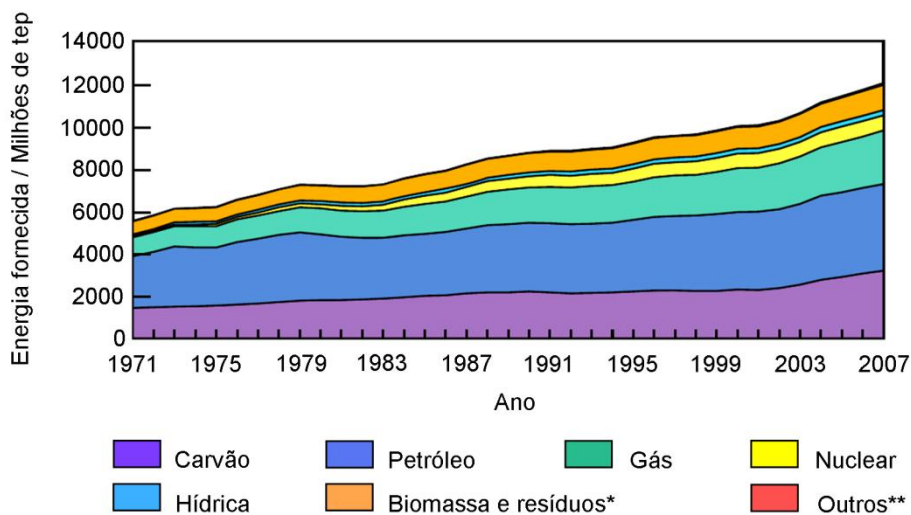


Figura 1.1. Evolução da oferta mundial de energia desde 1971 até 2007 [1]. (Obs.: \*Resíduos sólidos urbanos e resíduos industriais; \*\*inclui geotérmica, solar, eólica, etc).

O mundo actual encontra-se ainda demasiado dependente de energias não renováveis como o carvão e o petróleo. Cerca de 80% da produção de energia eléctrica provém de combustíveis fósseis e combustível nuclear, sendo que grande parte da energia consumida em transportes tem origem no petróleo. Por força da subida inexorável dos preços destas matérias-primas e da constatação generalizada de que as alterações climáticas são um grave problema, tem vindo a apostar-se nos últimos anos na procura de novas alternativas energéticas com menor impacto no ambiente.

As fontes de energia renováveis (sol, água, vento, biomassa e biogás) gozam de um reconhecimento cada vez maior face às energias tradicionais. Nos últimos anos, os

progressos científicos têm contribuído para converter as energias renováveis em fontes de produção de energia cada vez mais acessíveis e eficientes. Infelizmente, estas fontes de energia possuem custos de implementação e produção mais elevados do que as energias tradicionais, além de que são fontes de energia intermitentes, isto é, não são contínuas durante o seu processo de funcionamento. Isto leva a que haja uma necessidade de armazenamento destas energias em sistemas apropriados. Para além disso, a necessidade de armazenar energia e converter energia química em energia eléctrica para utilização em diversos dispositivos electroquímicos tem vindo a aumentar nas sociedades mais desenvolvidas. Assim, qualquer que seja a aplicação (estacionária, transporte ou portátil) o armazenamento de energia é fundamental.

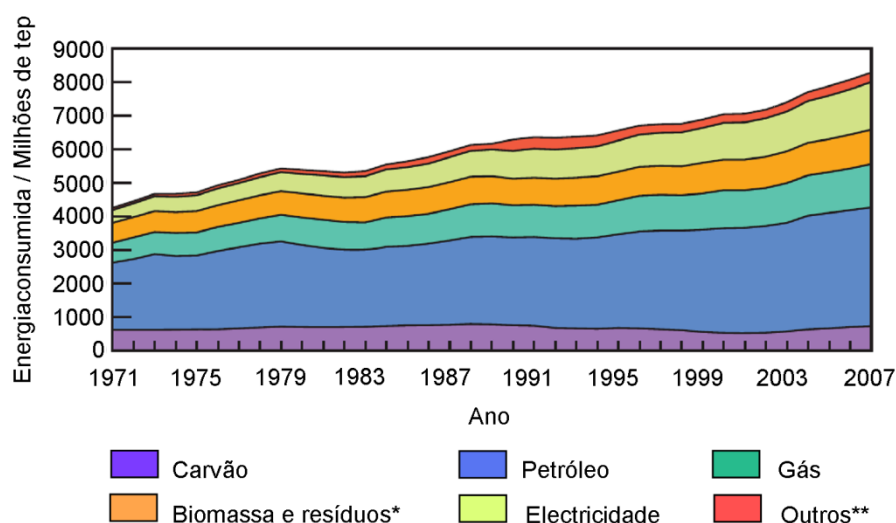


Figura 1.2. Evolução do consumo mundial de energia desde 1971 até 2007 [1]. (Obs.: \*Resíduos sólidos urbanos e resíduos industriais. Os valores de energia consumida até ao ano de 1994 foram obtidos por estimativa; \*\*Inclui geotérmica, solar, eólica, etc).

Existem vários sistemas de armazenamento de energia utilizados, entre eles:

- sistemas de armazenamento baseados em **ar comprimido** (CAES – “Compressed Air Energy Storage”) [2, 3].
- sistemas de armazenamento utilizando bombas em **centrais hidroeléctricas** [4].
- sistemas de armazenamento baseados em “**flywheels**” ou baterias electro-mecânicas [5].
- sistemas de armazenamento baseados em **baterias ou acumuladores** [6].

Os sistemas de armazenamento em baterias ou acumuladores oferecem vantagens em relação aos dispositivos de armazenamento anteriores, uma vez que em termos de fabrico são bastante competitivos, e o facto de se poder armazenar

energia em módulos constitui uma das principais razões para a escolha deste método de armazenamento de energia.

Além das baterias de grande capacidade (estacionárias, de tracção, sistemas de segurança informática, de arranque, iluminação e ignição), estão também disponíveis no mercado baterias para equipamentos portáteis, como câmaras digitais, rádios, máquinas de calcular, lanternas, brinquedos, computadores, etc. Os sistemas de armazenamento de energia recarregáveis baseados em lítio ocupam um lugar de destaque no mercado dos dispositivos electrónicos portáteis. De acordo com o Relatório de 2009 da Sony Corporation [7], foram registadas vendas no valor de 5.0 milhões de euros em componentes electrónicos, tendo a comercialização de baterias ião-lítio aumentado relativamente ao ano anterior.

As células actualmente comercializadas podem ser divididas de acordo com o seu princípio de funcionamento, sendo portanto, classificadas em: células primárias (as quais constituem sistemas não recarregáveis) e células secundárias (são sistemas recarregáveis, uma vez que as reacções electroquímicas que operam nestes sistemas podem ser revertidas por meio da aplicação de uma corrente externa).

No que concerne às células primárias, apesar de se registar um importante progresso nas células baseadas em lítio, o mercado comercial ainda é dominado pelas células primárias baseadas em sistemas aquosos, ou também designadas de sistemas de Leclanché (Figura 1.3) [8].

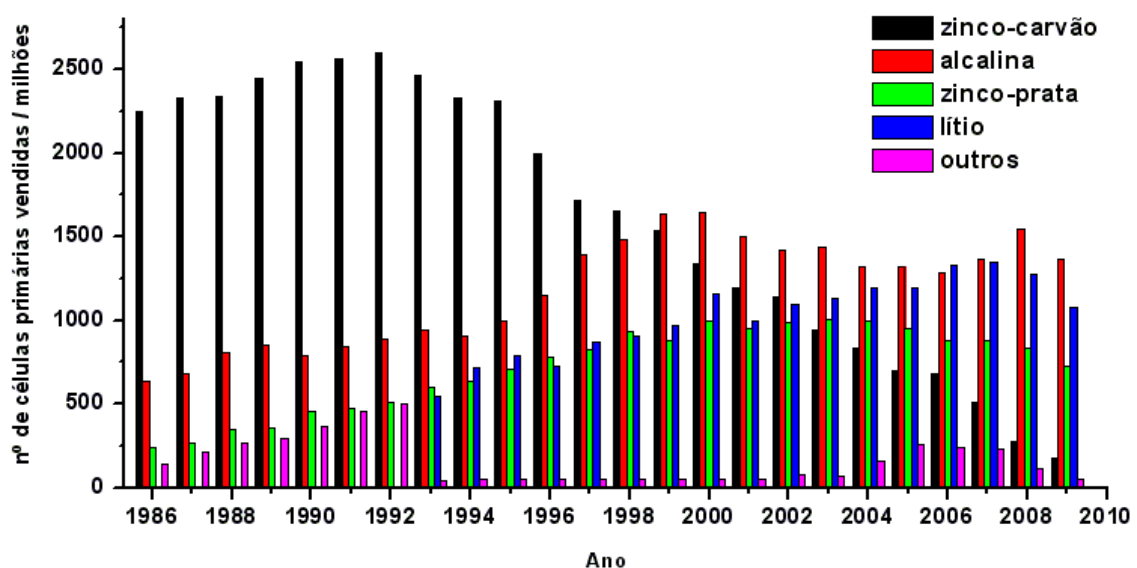


Figura 1.3. Número de células primárias comercializadas no Japão nas últimas duas décadas. Dados recolhidos da Associação de Baterias do Japão [8].

Este tipo de células tem sido utilizado como fonte de energia para equipamentos electrónicos portáteis, iluminação, equipamento fotográfico, computadores, equipamento de comunicação, aplicações militares, relógios e calculadoras, etc., podendo ser fornecida mediante variadas configurações (cilíndricas, prismáticas e botão) (Figura 1.4.). De entre as numerosas vantagens de utilização deste tipo de sistema destacam-se, o seu preço acessível, serem práticas de se usar devido ao facto de serem leves e de ser possível utilizá-las sem necessitar de esperar pelo processo de recarregamento de energia, terem um tempo de armazenamento extenso e um comportamento electroquímico adequado para muitas aplicações.



Figura 1.4. Algumas aplicações comerciais das células primárias.

Nos últimos anos, tem-se verificado uma aposta significativa por parte dos fabricantes em sistemas baseados em lítio. Estas células, têm vindo gradualmente a substituir os sistemas convencionais, sendo que, o desenvolvimento tecnológico permitirá a disponibilização no mercado de células electroquimicamente mais evoluídas e mais acessíveis em termos económicos. A razão pela qual se tem vindo a apostar nestes sistemas reside no facto de o lítio, de entre todos os materiais de ânodo, ser aquele que apresenta a densidade gravimétrica mais baixa, o que permite construir células de massa reduzida e elevado potencial electroquímico (3.045 V), permitindo assim, lançar no mercado células com densidades energéticas gravimétricas mais elevadas do que a maioria das células já existentes (Figura 1.5). Além disso, do ponto de vista ecológico, a utilização deste metal em células galvânicas não oferece grandes constrangimentos. A principal desvantagem da introdução do lítio em células relaciona-se com a sua elevada reactividade com meios aquosos, tornando-se por isso necessário utilizar electrólitos não aquosos.

As células secundárias são utilizadas em inúmeras aplicações, tais como em sistemas de arranque de motores, iluminação e ignição de veículos (SLI); em sistemas de segurança informática e em dispositivos electrónicos portáteis (computadores, telemóveis, máquinas fotográficas, brinquedos, etc) (Figura 1.6).

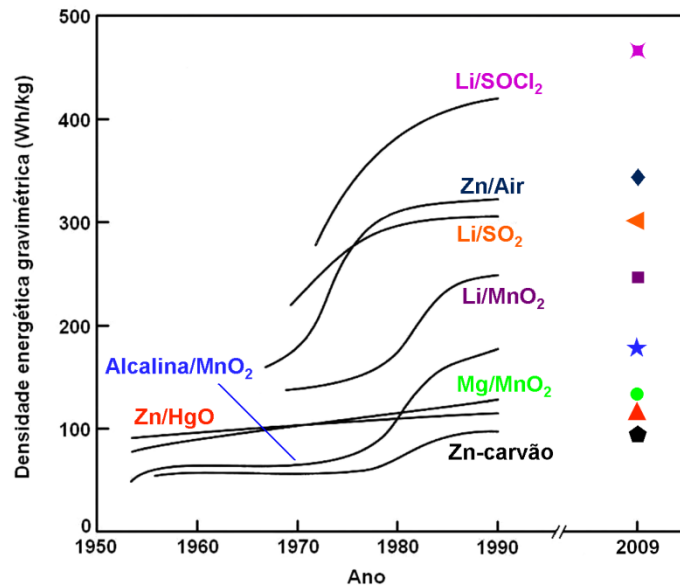


Figura 1.5. Avanços no desenvolvimento de células primárias. Descarga contínua a 20°C; AA- ou tamanho semelhante da célula (gráfico adaptado da ref. [9]; dados referentes ao ano de 2009 recolhidos da referência [10]).

Mais recentemente, estas células têm sido objecto de grande interesse como fonte de energia em veículos eléctricos e como sistemas de armazenamento de energia no processo de “load levelling”.



Figura 1.6. Algumas aplicações comerciais das células secundárias.

As baterias secundárias que dominam o mercado mundial são: chumbo-óxido de chumbo (chumbo-ácido), cádmio/óxido de níquel (níquel-cádmio), hidreto metálico-óxido de níquel (níquel-hidreto metálico) e ião-lítio [8] (Figura 1.7). As células secundárias convencionais são caracterizadas, para além de serem recarregáveis, por possuírem elevadas densidades energéticas, potenciais de descarga relativamente constantes e bom desempenho a baixas temperaturas de operação. No entanto, as suas densidades energéticas apresentam valores baixos, sendo que o seu tempo de vida é menor quando comparado com o tempo de vida apresentado pelas células primárias (Tabela 1.1).

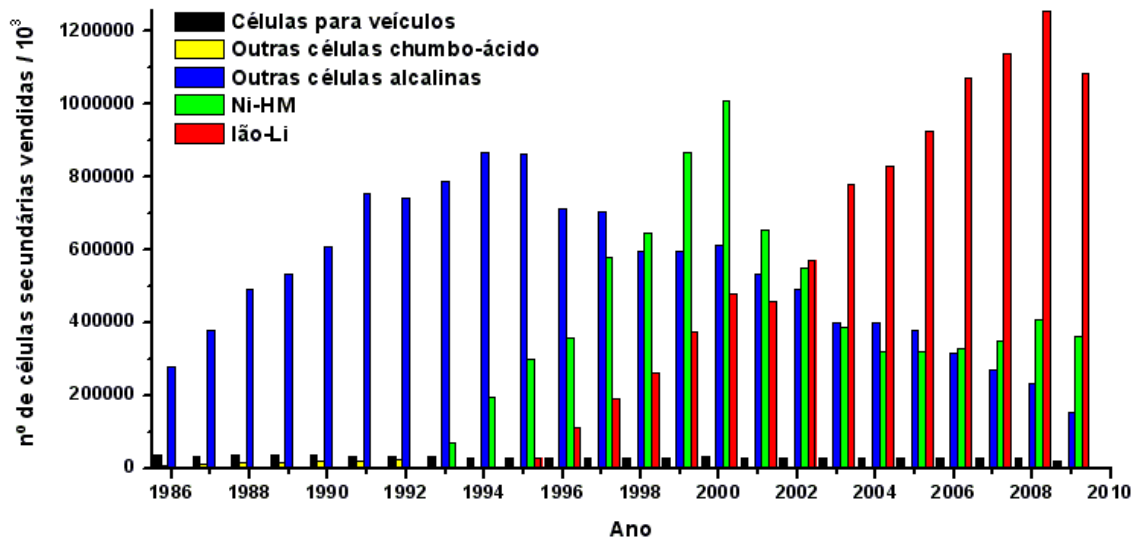


Figura 1.7. Número de células secundárias comercializadas no Japão nas últimas duas décadas. Dados recolhidos da Associação de Baterias do Japão [8].

Na última década, começaram a ser comercializadas células secundárias baseadas em lítio. Tal como nas células primárias, a utilização de lítio em células secundárias apresenta inúmeras vantagens em termos de densidade de energia, temperatura de operação, potenciais de operação da célula e tempo de vida (Figura 1.8).

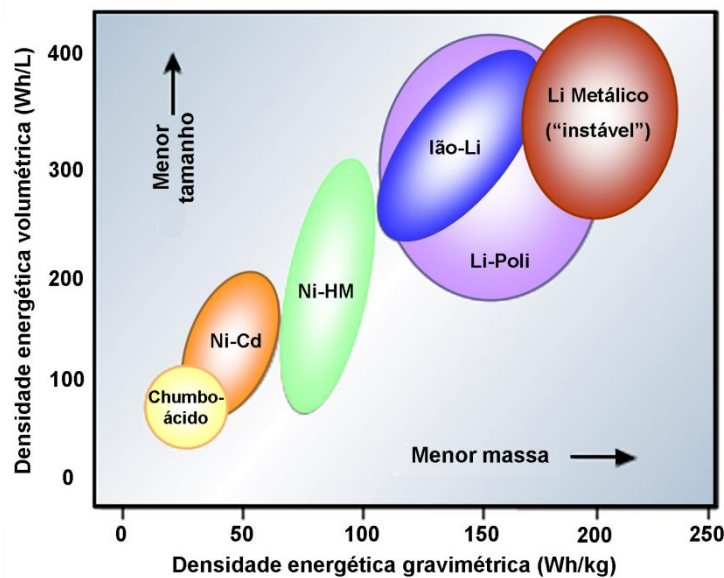


Figura 1.8. Comparação de diferentes tecnologias em função da densidade volumétrica e gravimétrica [11]. Cada sistema apresenta uma forma oval no gráfico de forma a reflectir o seu desenvolvimento, variação de tamanho e os diferentes sistemas comercializados.

No entanto, a utilização de lítio metálico como componente activo neste tipo de células levantou alguns problemas em termos de segurança, nomeadamente, a elevada reactividade do lítio metálico com o electrólito líquido orgânico presente na célula e a formação de um filme na superfície do eléctrodo, prejudicando o normal funcionamento da célula. Para contornar esta situação, foram propostas duas abordagens tendo em conta a modificação do eléctrodo negativo ou do electrólito. Relativamente à primeira abordagem [12, 13], a substituição de lítio metálico como componente activo do ânodo por materiais baseados em compostos de intercalação, como por exemplo, a grafite, permitiu que em 1991, a Sony Corporation lançasse no mercado a primeira célula secundária baseada em lítio: a célula ião-lítio ou célula “rocking-chair” (Figura 1.9). Como se pode verificar pelos dados incluídos na Tabela 1.1., as células ião-lítio apresentam, aproximadamente, o triplo da densidade energética das células níquel-cádmio e níquel-hidreto metálico, podendo a energia ser armazenada em células cada vez mais leves e de menor volume. Além disso, possuem um tempo de vida bastante prolongado relativamente a estes sistemas e não apresentam efeito de memória. A comercialização deste tipo de células tem aumentado significativamente nos últimos anos, tendo sido em 2002 a célula secundária mais vendida no Japão (Figura 1.7).

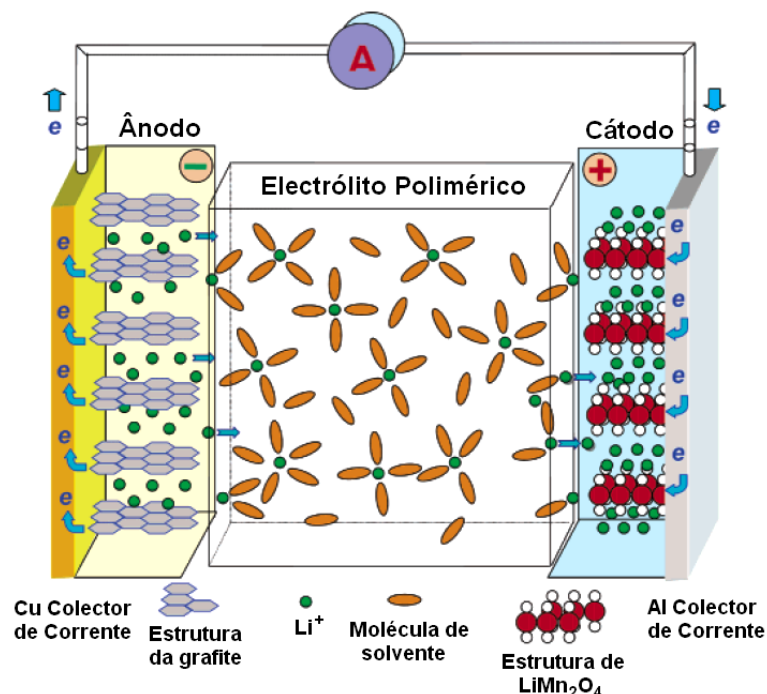


Figura 1.9. Representação esquemática de uma célula ião-lítio em situação de descarga. Nesta célula o ânodo é composto por um material baseado em grafite,  $\text{Li}_x\text{C}_6$  e o cátodo por um composto intercalado de lítio,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Figura adaptada da referência [14].

A segunda abordagem, envolvia a substituição do electrólito líquido por um electrólito polimérico sólido seco [15-20]. Pelo facto de todos os componentes se apresentarem no estado sólido, problemas como o derrame de electrólito já não se colocam para este tipo de células. Desta forma, a vedação da célula pode ser mais simples e ocupar um volume menor. O electrólito tem, assim, uma tripla funcionalidade: servir como meio de condução iónica, material aderente e separador de eléctrodos. A utilização de um electrólito polimérico sólido seco permite ainda a construção de células de geometria variável e design inovador e prático. Até ao momento, ainda não foi possível a aplicação de células baseadas neste tipo de electrólitos em dispositivos electrónicos portáteis, uma vez que os electrólitos desenvolvidos apresentam valores de condutividade iónica baixos à temperatura ambiente e alguns problemas na interface electrólito-eléctrodo. Esta tecnologia tem sido aplicada apenas em sistemas de grande capacidade (baterias de tracção e sistemas de segurança informática), uma vez que requerem temperaturas de operação acima dos 80 °C.

Na secção seguinte serão discutidas com mais detalhe as propriedades deste tipo de electrólitos.

De forma a tentar aumentar a condutividade iónica à temperatura ambiente e ao mesmo tempo beneficiar das propriedades mecânicas que as células baseadas em electrólitos poliméricos oferecem, vários grupos de investigação têm vindo a desenvolver electrólitos poliméricos em forma de gel [20, 21]. Empresas como a Sony Corporation, Varta, Toshiba, etc, são responsáveis pela comercialização de uma nova classe de células recarregáveis baseadas em lítio: as células lítio-polímero ou também designadas de ião-polímero. Pelo facto de estes sistemas serem baseados num material polimérico, permite a construção de células flexíveis, com diferentes formas, tamanhos e configurações. As suas principais características estão reunidas na Tabela 1.1.



Tabela 1.1. Principais características das células aplicadas a dispositivos portáteis

Células	Sistema	Potencial da célula / V	Densidade energética		Tempo de vida (“shelf life”)	Nº de ciclos	Temperatura de operação /°C
			Wh/kg	Wh/L			
Primárias	Zinco-carvão <sup>a,b</sup>	1.5-1.75	65	100	1-2 anos		-5 a 45
	Zn/alcalina/MnO <sub>2</sub> <sup>b,c</sup>	1.5	143	428	3-5 anos		-20 a 45
	Zinco/ar <sup>b,d</sup>	1.5	340	1050	3-5 anos		-----
	Li/MnO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	3.0	230	550	5-8 anos		-20 a 70
	Li/SO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	3.0	260	415	5-10 anos		-40 a 70
Secundárias	Chumbo-ácido <sup>b</sup>	2.0	35	80	6-9 meses	>2000	-40 a 60
	Níquel-cádmio <sup>b</sup>	1.2	30-60	170-200	3-6 meses	2000	-20 a 45
	Níquel-hidreto metálico <sup>b</sup>	1.2	50-86	200-300	3-6 meses	>1000	-20 a 45
	Íão-lítio <sup>e</sup>	3.6	120-160	300-400	24-36 meses	~1200	-25 a 75
	Íão-polímero <sup>f,g</sup>	3.7	150-200	300	24 – 36 meses	> 1000	-20-65

[a] DoITPoMS, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries\\_zn\\_c.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_c.php), 2010.

[b] D. Linden, em Handbook of Batteries, McGraw-Hill, Inc., EUA, 2ª Edição, 1995, pág. 6.5, 6.8, 7.13, 7.14.

[c] Duracell, <http://www.duracell.com/oem/Pdf/others/ATB-full.pdf>, 2009.

[d] Duracell, [http://www.duracell.com/oem/primary/Zinc/zinc\\_air\\_tech.asp](http://www.duracell.com/oem/primary/Zinc/zinc_air_tech.asp), 2009; ZeniPower, [http://www.zenipower.com/english/kenfortpl/2006/03/zenipower\\_ee\\_ymy\\_0603/pdf/introduction.pdf](http://www.zenipower.com/english/kenfortpl/2006/03/zenipower_ee_ymy_0603/pdf/introduction.pdf), 2009.

[e] Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery), 2010; ThunderSki Lithium Batteries, <http://www.thunder-sky.com/pdf/TS-LFP40.pdf>, 2010.

[f] M. Z. A. Munshi, em Handbook of soli-state batteries and capacitors, ed. M. Z. A. Munshi, World Scientific, EUA, 1995, pág. 393.

[g] Wkipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_ion\\_polymer\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_polymer_battery), 2010.

## 1.2. Conceito de Electrólito Polimérico

A electroquímica de estado sólido é uma das áreas científicas que registou uma notável expansão nas últimas décadas, nomeadamente no desenvolvimento de células no estado sólido. Foi na década de 60 que Krummer e Weber da empresa Ford Motor Company anunciaram a construção de um novo tipo de célula galvânica, sódio-enxofre, cujas principais propriedades residiam na sua massa reduzida e elevada potência [22, 23]. Esta célula era baseada num electrólito sólido condutor de iões sódio, designado de  $\beta$  – alumina de sódio, compreendido entre eléctrodos líquidos de sódio e enxofre. No início dos anos 70, a procura internacional de petróleo começou a exceder a produção, criando enormes problemas na economia dos países industrializados. Esta crise despoletou o interesse dos investigadores para o desenvolvimento de baterias e células de combustível para aplicação em veículos eléctricos.

Pelo facto de apresentarem propriedades capazes de substituir os electrólitos líquidos utilizados em diversas aplicações comerciais, os materiais condutores sólidos têm assumido uma grande importância tecnológica. Assim, os electrólitos sólidos podem ser utilizados numa vasta gama de temperaturas de operação sem que ocorram problemas de derrame de electrólito em células seladas ou então vaporização de electrólitos líquidos. Além disso, as células convencionais baseadas em electrólitos líquidos apresentam tempos de vida de armazenamento (“shelf-life”) mais curtos devido a reacções que ocorrem entre o electrólito e os eléctrodos.

Os electrólitos sólidos podem ser classificados como electrólitos sólidos cristalinos, electrólitos sólidos amorfos, electrólitos de sais fundidos e electrólitos poliméricos [22]. Os electrólitos poliméricos são os mais recentes materiais desenvolvidos no campo dos condutores de estado sólido, sendo que a sua aplicação em células comerciais tem suscitado grande interesse por parte dos investigadores.

Foi a partir dos estudos efectuados por P. V. Wright et al. [24, 25] e M. Armand et al. [15, 16] que uma nova classe de condutores iónicos emergiu, dando lugar a uma das áreas de investigação mais promissoras da electroquímica de estado sólido. Em 1973, Fenton, Parker e Wright apresentaram estudos que demonstravam a formação de complexos semi-cristalinos a partir de sais alcalinos e poli(óxido de etileno) (PEO), sendo que dois anos mais tarde, Wright publicou resultados que demonstravam que estes compostos exibiam uma condutividade da ordem de grandeza de  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . A partir dos estudos efectuados por Armand e seus colaboradores, em que reconheciam

o potencial destes materiais para aplicação em baterias do estado sólido e outros dispositivos electroquímicos, investigadores em todo o mundo têm direccionado os seus estudos no sentido de desenvolverem electrólitos poliméricos sólidos com elevada condutividade à temperatura ambiente.

A possibilidade de produção de materiais cujas propriedades mecânicas permitem a sua adaptação a células com arquitecturas inovadoras, de baixo custo e com elevada estabilidade química, faz com que estes materiais sejam uma alternativa promissora para a substituição dos sistemas de electrólitos sólidos não poliméricos já desenvolvidos até hoje e dos electrólitos líquidos utilizados em baterias, sensores e dispositivos electrocrómicos.

Os electrólitos poliméricos são materiais condutores iónicos formados pela dissolução de um sal numa matriz polimérica constituída por heteroátomos, geralmente N ou O, capazes de coordenar iões. Devido à possibilidade de ocorrer um entrelaçamento da cadeia e ligações cruzadas entre as cadeias, os polímeros amorfos de elevado peso molecular, a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, apresentam geralmente propriedades macroscópicas semelhantes às de um sólido. Ao nível atómico os movimentos das cadeias poliméricas não são muito diferentes das de um líquido convencional, uma vez que ocorrem processos de relaxação locais que proporcionam graus de liberdade semelhantes aos de um líquido. Assim, a flexibilidade inerente aos electrólitos poliméricos permite-lhes manterem bom contacto interfacial com os eléctrodos, mesmo quando ocorrem alterações de volume associadas aos processos de carga e descarga das células [22, 26].

No geral, a condutividade iónica dos electrólitos poliméricos varia entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  para temperaturas na ordem dos  $100^\circ\text{C}$  e decresce para valores entre  $10^{-5}$  e  $10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  à temperatura ambiente [27]. Apesar destes materiais exibirem valores de condutividade iónica 100 a 1000 vezes inferiores à exibida por um electrólito líquido, esta limitação é compensada pela possibilidade de preparar filmes finos de electrólitos poliméricos com uma grande área superficial, aumentando assim a densidade energética da célula [20, 22, 28, 29].

Ao ser aplicado num dispositivo electroquímico no estado sólido, o electrólito polimérico irá desempenhar três papéis importantes: separador, condutor iónico e material aderente, permitindo assim fornecer elevada potência à célula através da produção de filmes finos de electrólito que irão assegurar um bom contacto eléctrico com os eléctrodos e, ao mesmo tempo, permitir uma diminuição dos custos

associados a vedações e separadores no interior da célula. Desta forma, e para que o electrólito tenha interesse comercial, deve satisfazer alguns requisitos [22, 30, 31]. Estes materiais devem, assim, apresentar valores adequados de condutividade iónica, de forma a permitir uma densidade de corrente razoável, associados a uma elevada resistividade electrónica. Armand estipulou  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  como o valor mínimo aceitável para a condutividade destes materiais em dispositivos electroquímicos [16]. O electrólito deve também ser electroquimicamente estável numa gama de potencial alargado e possuir elevada mobilidade catiónica [17, 22]. Na generalidade dos electrólitos poliméricos existentes, tanto o anião como o catião movimentam-se no seio da matriz polimérica. Como as células de lítio operam sob processos baseados no transporte de carga efectuado pelos iões lítio do ânodo para o cátodo, têm sido desenvolvidas estratégias no sentido de se obterem números de transferência catiónica superiores aos obtidos com os electrólitos poliméricos tradicionais [22, 27, 32]. Um outro requisito importante [22, 30, 31] para a aplicabilidade dos electrólitos poliméricos em dispositivos comerciais relaciona-se com a sua estabilidade térmica. Estes materiais devem possuir elevada estabilidade térmica, de forma a poderem operar numa gama de temperatura elevada. Os dispositivos electroquímicos sólidos são construídos colocando o electrólito polimérico entre os materiais de cátodo e ânodo apropriados. Assim, de forma a evitar reacções químicas indesejáveis associadas às interfaces electrólito/eléctrodo, o electrólito deve possuir elevada estabilidade química. De forma a suportar eventuais alterações de volume da célula, o electrólito deve apresentar boa estabilidade mecânica, mais concretamente em termos de adaptação ao eléctrodo. Além disso, e para que estes materiais sejam comercialmente viáveis, a sua produção deve ainda utilizar matéria-prima que seja de fácil aquisição e de baixo custo, além de que o impacte ambiental resultante da aplicação destes materiais em dispositivos comerciais deve ser reduzido.

Segundo Scrosati e os seus colaboradores [30], podemos dividir os electrólitos poliméricos em cinco classes:

*Classe 1* – complexos macromoleculares amorfos, geralmente baseados em polímeros hospedeiros. O termo electrólito polimérico é, normalmente, associado a esta definição.

*Classe 2* – sistemas plasticizados, em que pequenas quantidades de um líquido de baixo peso molecular são adicionadas a electrólitos poliméricos de classe 1, com o objectivo de aumentar a sua condutividade.

*Classe 3* – electrólitos gel, formados pela incorporação da solução de electrólito não aquosa num material polimérico inactivo, de forma a aumentar estabilidade mecânica do electrólito.

*Classe 4* – borrachas iónicas ou “polymer-in-salt”, dado que são formados por polímeros de elevado peso molecular dissolvidos numa mistura de sais fundidos de baixa temperatura.

*Classe 5* – compósitos, baseados na adição de nanopartículas cerâmicas ao electrólito polimérico. Apesar destes materiais apresentarem melhorias em termos das suas propriedades mecânicas e estabilidade interfacial relativamente aos restantes electrólitos poliméricos, os seus valores de condutividade iónica à temperatura ambiente são ainda baixos para possíveis aplicações comerciais.

Os electrólitos poliméricos de Classe 1 são também frequentemente designados de **electrólitos poliméricos sólidos** ou “**solvent-free solid polymer electrolytes**”, **SPE**. Estes materiais são caracterizados pelo facto de serem desprovidos de solvente, conferindo-lhes assim características únicas muito importantes na sua aplicação em dispositivos comerciais.

Hoje em dia, e devido à expansão tecnológica nas últimas décadas, existem diversos dispositivos comerciais que requerem células de diferentes tamanhos e configurações, mas sobretudo pretendem células com elevada densidade energética e potência. Apesar das propriedades demonstradas pelos SPE lhes conferirem vantagens em termos da sua aplicação comercial em relação aos electrólitos convencionais, os resultados de condutividade iónica obtidos à temperatura ambiente são ainda relativamente modestos. Consequentemente, quando aplicados numa célula galvânica, a potência observada é menor do que no caso dos electrólitos líquidos não aquosos, dificultando assim o processo de comercialização destes materiais. Desta forma, muitos investigadores têm direccionado os seus estudos no desenvolvimento de electrólitos poliméricos de Classe 3 [33-41]. Os electrólitos gel são materiais cujo desenvolvimento e aplicação comercial aumentaram significativamente nos últimos anos, muito devido aos elevados valores de condutividade iónica apresentados por estes materiais. O seu processo de síntese envolve a incorporação de grandes quantidades de plasticizante ou solvente à matriz polimérica capaz de formar um gel compatível com a estrutura do polímero hospedeiro. Os solventes orgânicos mais utilizados como constituintes destes materiais são o carbonato de propileno (PC),

carbonato de etileno (EC), dimetilcarbonato (DMC) ou a  $\gamma$  – butirrolactona. Comparativamente aos SPE, a estabilidade mecânica dos electrólitos gel é bastante inferior, pelo que uma das estratégias para melhorar as suas propriedades mecânicas tem sido a adição de materiais entrelaçados (“crosslinked”) à estrutura gelificada do electrólito [40, 41]. Embora se tenham verificado alguns progressos em termos da sua consistência mecânica, os electrólitos gel apresentam problemas semelhantes aos electrólitos líquidos, atenuando assim as vantagens associadas à sua apreciável condutividade.

Nas secções seguintes serão abordados os aspectos mais relevantes dos materiais alvo de estudo neste trabalho – os electrólitos poliméricos de Classe 1 ou electrólitos poliméricos sólidos.

### 1.3. Electrólitos Poliméricos Sólidos

#### 1.3.1. Materiais constituintes

Desde que na década de setenta Armand [15, 16] caracterizou vários sistemas de electrólitos baseados numa série de sais de lítio, e se reconheceu o potencial desta nova classe de materiais sólidos condutores iónicos como componentes multifuncionais em “displays” electrocrómicos e em células primárias e secundárias, muitos materiais têm sido desenvolvidos no sentido de melhorar as características dos electrólitos poliméricos. A primeira geração de SPE foi baseada em poli(óxido de etileno), PEO, um material sólido e semi-cristalino, complexado com diferentes tipos de catiões. Apesar de os valores de condutividade iónica obtidos com estes materiais serem mais modestos do que os obtidos com electrólitos sólidos tradicionais [23], as vantagens resultantes das suas propriedades mecânicas, térmicas e electroquímicas, foram suficientes para atrair a atenção de muitos investigadores.

Como já foi referido, estes materiais sólidos condutores são preparados a partir da dissolução de um sal apropriado numa matriz polimérica de elevado peso molecular, sendo que a formação de um SPE com boas propriedades mecânicas, térmicas e electroquímicas depende de factores como [26, 42]:

- i) a concentração de grupos polares ou átomos com pares de electrões disponíveis (por exemplo, -O-, -NH-, -CN-, etc) estrategicamente colocados ao longo da cadeia polimérica e capazes de coordenar os catiões dos sais adicionados;
- ii) a distância entre os grupos de coordenação deve permitir a maximização da interacção polímero-catião;
- iii) a utilização de sais com baixa energia de reticulação;
- iv) a capacidade do polímero adoptar conformações de baixa energia, de forma a permitir múltipla coordenação inter- e ultra-molecular.

Assim, uma escolha adequada e cuidadosa dos componentes de um SPE, irá permitir a construção de diferentes células com vista à sua aplicação nos mais diversos dispositivos electroquímicos.

### 1.3.1.1. Polímeros hospedeiros

O termo *polímero* serve para descrever materiais naturais e sintéticos, podendo ser definido como um composto macromolecular.

Nos estudos efectuados na área dos electrólitos poliméricos, o polímero mais frequentemente utilizado na preparação destes materiais tem sido o poli(óxido de etileno), PEO, de elevada massa molecular ( $M_w \approx 5 \times 10^6$ ). Apesar de uma grande variedade de estruturas poliméricas terem sido desenvolvidas ao longo dos anos com o objectivo de otimizar as propriedades electroquímicas e mecânicas dos materiais, muitas delas incorporam o PEO como componente de coordenação.

O PEO faz parte de uma classe de polímeros designada de poliéteres, cuja unidade de repetição consiste na estrutura  $-[(CH_2)_mO]-$ , em que  $m=2$ . O PEO obtém-se por polimerização catalítica com abertura do anel de óxido de etileno (Figura 1.10).

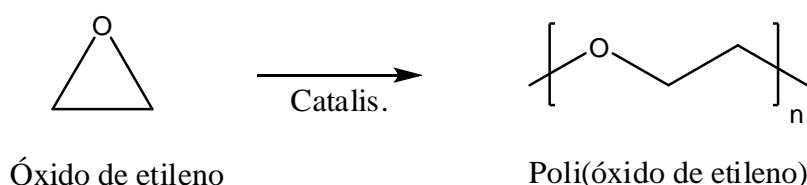


Figura 1.10. Esquema da síntese do polímero poli(óxido de etileno).

Dependendo do processo de síntese e da escolha dos iniciadores de polimerização, podem-se obter produtos de massa molecular diferentes ( $M_w \approx 200$  a 8,000,000) [22, 43]. Os poliéteres de menor massa molecular ( $M_w$  inferior a 10,000), designados usualmente por poli(etilenoglicol), PEG, são caracterizados por serem materiais líquidos de elevada viscosidade, não sendo, por isso, utilizados como matrizes hospedeiras em SPE. O interesse na utilização destes oligómeros reside na sua incorporação em estruturas poliméricas de elevada massa molecular, onde irão actuar como locais de coordenação de iões e permitir a preparação de sistemas com arquitecturas e propriedades inovadoras [27]. O PEO de elevada massa molecular é um polímero linear, sendo que a regularidade da sua unidade repetitiva conduz a elevado grau de cristalinidade, envolvendo 70 a 85% do polímero. A temperatura de fusão,  $T_m$ , da fase cristalina e a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , da fase amorfa são de, aproximadamente, 65°C e -60°C, respectivamente [43]. Estudos de difracção de raio X efectuados por Takahashi e Tadokoro [44] demonstraram que a estrutura do



PEO é constituída por sete unidades de óxido de etileno em duas voltas de hélice, como se pode observar na Figura 1.11:

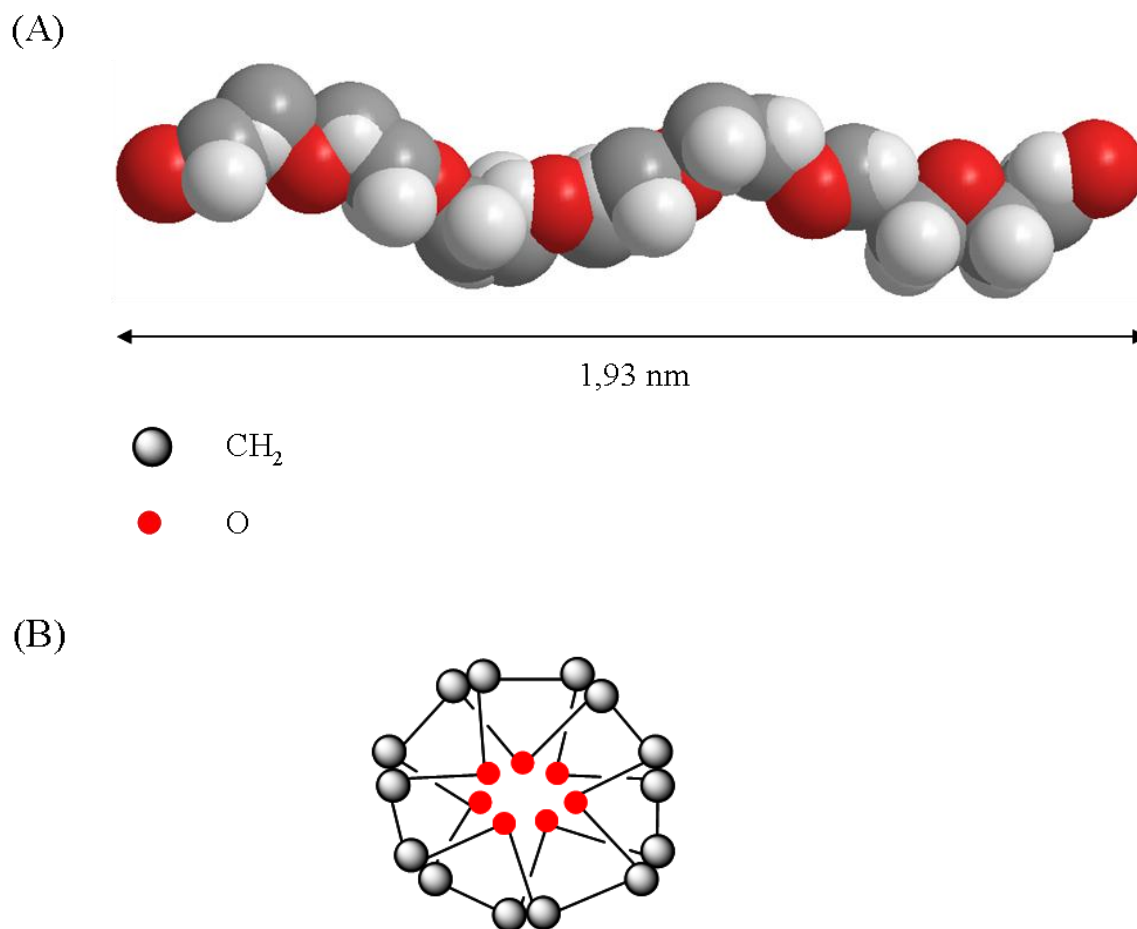


Figura 1.11. Estrutura do PEO: vista paralela (A) e vista normal (B) ao eixo da hélice.

Os éteres são compostos relativamente pouco reactivos, dado que a ligação C-O do respectivo grupo característico é bastante estável perante bases, agentes oxidantes e agentes redutores [45]. Além disso, são caracterizados por serem bons doadores de electrões pelo facto de possuírem átomos de oxigénio no grupo funcional, o que faz com que sejam excelentes coordenadores de catiões. No caso do PEO, a distância entre oxigénios de grupos éter consecutivos é ideal para estabelecer ligações coordenadas catião-oxigénio. Por estes motivos, é possível solubilizar uma variada gama de sais neste polímero e preparar SPEs com elevada estabilidade química e electroquímica.

O PEO apresenta elevada solubilidade em água, à temperatura ambiente, bem como em solventes orgânicos, tais como acetonitrilo, diclorometano, tetracloreto de carbono, tetrahydrofurano e benzeno. Além disso, este polímero é compatível com uma

vasta gama de plasticizantes, compostos de baixo peso molecular e outros polímeros [22].

Os electrólitos poliméricos baseados na matriz PEO de elevado peso molecular, apresentam valores de condutividade iónica bastante modestos à temperatura ambiente, devido à tendência que este polímero tem de cristalizar, tanto na sua forma pura como quando forma complexos na presença de sais. Este fenómeno foi explicado por C. Berthier e seus colaboradores [46] que demonstraram que o transporte iónico é efectuado exclusivamente nas regiões desordenadas da matriz polimérica através da movimentação segmental das cadeias do polímero.

Um dos poliéteres lineares mais utilizados na preparação de electrólitos poliméricos, logo a seguir ao PEO, é o poli(óxido de propileno), PPO, com a seguinte unidade de repetição:  $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-O]}_n-$ . Pelo facto de possuir um átomo de carbono assimétrico, o PPO pode adoptar uma configuração atáctica. Isto significa que o arranjo dos grupos metilo ao longo da cadeia é aleatório, permitindo assim inibir a cristalização da matriz polimérica. O PPO é, por este motivo, um polímero amorfo à temperatura ambiente. Apesar da natureza amorfa deste polímero, o impedimento estérico dos grupos  $\text{CH}_3-$  laterais limitam a movimentação segmental das cadeias, resultando em sistemas PPO-sal que apresentam valores de condutividade iónica inferiores aos de sistemas análogos de PEO, para temperaturas superiores a 60-66°C [22, 47]. Além disso, a presença do grupo metilo no seu monómero diminui o poder de solvatação deste polímero, uma vez que o efeito estérico predomina relativamente ao elevado poder dador dos átomos de oxigénio ligados a um carbono secundário. Assim, para a preparação de electrólitos poliméricos baseados em PPO, a escolha de sais a utilizar capazes de formar complexos com este polímero está limitada a sais de lítio e sódio. A intensidade das interacções polímero-sal é também reduzida devido ao efeito estérico, podendo mesmo provocar a precipitação do sal a temperaturas elevadas [22, 47, 48].

De forma a aumentar a condutividade iónica dos electrólitos poliméricos, têm-se tentado desenvolver estratégias no sentido de diminuir a cristalinidade das matrizes hospedeiras e criar sistemas amorfos estáveis no intervalo de temperatura estudado.

Assim, a arquitectura de novos electrólitos poliméricos pode ser obtida recorrendo às seguintes abordagens:

i) modificação das matrizes poliméricas através da formação de cadeias entrelaçadas, copolímeros lineares ou ramificados e utilização de plasticizantes;

ii) síntese de novos sais capazes de inibir a cristalização do polímero. Este ponto será discutido com mais detalhe na secção 1.3.1.2.

No caso do polímero PEO, a tendência em termos de investigação tem sido o estudo de possíveis modificações da sua estrutura, no sentido de inibir a cristalização e aumentar a condutividade iónica dos electrólitos poliméricos preparados.

Uma das estratégias seguidas por alguns investigadores foi a incorporação de unidades de PEG na cadeia principal, de forma a quebrar as longas sequências das unidades de óxido de etileno. Esta reacção foi pela primeira vez descrita por Nicholas e seus colaboradores e consiste numa reacção de Williamson utilizando como reagentes de partida poliglicóis de baixa massa molecular (PEG) e diclorometano [49]. O resultado desta reacção é um polímero hospedeiro amorfo à temperatura ambiente: poli(oximetilenoetileno), designado por POMOE ou aPEO. A unidade de repetição deste polímero consiste no grupo  $-\text{[OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{]}-$  onde  $m$  indica o comprimento das cadeias oxietilénicas. Os grupos óxido de metileno são os responsáveis pela amorficidade da matriz polimérica, uma vez que quebram a estrutura helicoidal regular do PEO. Os valores de condutividade iónica obtidos por alguns investigadores para sistemas baseados em sais de lítio, como  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiTFSI}$ , encontram-se situados entre  $10^{-3}$  e  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , sendo que, para o sistema baseado em  $\text{LiTFSI}$  a condutividade iónica apresentada à temperatura ambiente foi de  $1.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  [50-55]. Neste trabalho serão discutidos os resultados da caracterização de electrólitos poliméricos baseados em aPEO, cujo método de preparação é adaptado do método descrito por Nicholas e os seus colaboradores [51], mas com a introdução de algumas modificações no que concerne à purificação do polímero sintetizado.

A introdução de unidades de óxido de propileno nas cadeias de PEO, com o objectivo de formar o copolímero PEO/PPO, foi estudada por alguns grupos de investigação [56-58]. Os resultados obtidos demonstraram que a tendência de cristalização para estas matrizes é menor do que para o PEO. Além disso, os valores de condutividade iónica para copolímeros de PEO/PPO baseados em sais de lítio são significativamente superiores aos observados para electrólitos baseados em PEO, à temperatura ambiente.

Kohjiya e os seus colaboradores [59] estudaram as propriedades dos SPEs baseados na matriz hospedeira  $p(\text{EO}/\text{MEEGE})$  (Figura 1.12) e sais de lítio.

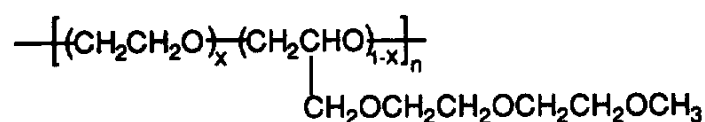


Figura 1.12. Estrutura polimérica da matriz poli[óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi)etil glicidil eter], p(EO/MEEGE).

Estes autores verificaram que o grau de cristalização dos electrólitos poliméricos preparados diminuiu com o aumento da concentração de MEEGE e de iões lítio. Assim, para as composições p(EO/MEEGE)-9 e p(EO/MEEGE)-5 em que  $[\text{Li}]/[\text{O}]$  (proporção de iões lítio em relação aos átomos de oxigénio dos grupos éter presentes no monómero óxido de etileno e no monómero de MEEGE) é superior a 0.06, os electrólitos poliméricos baseados em  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiTFSI}$  são completamente amorfos. Estes autores verificaram também que, associada à introdução de MEEGE na matriz polimérica, se verificava um aumento da condutividade iónica dos materiais, sendo que os electrólitos baseados em  $\text{LiTFSI}$  apresentavam valores superiores de condutividade iónica ( $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$  e  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a  $80^\circ\text{C}$ ).

Outras linhas de investigação têm sido seguidas por diversos grupos, nomeadamente na introdução de outros heteroátomos nas cadeias poliméricas.

O poli(imina de etileno) linear, PEI, é obtido através da hidrólise de poli(oxazolinas) e é formado por unidades repetitivas do tipo  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]}_n-$  [60]. Este azoalcano é um polímero semi-cristalino com temperatura de fusão,  $T_f$ , de  $60^\circ\text{C}$ , ligeiramente inferior à do PEO. Pelo facto de ser o análogo azotado do PEO, o PEI tem sido utilizado na preparação de electrólitos poliméricos. Chiang e os seus colaboradores estudaram a incorporação de diversos sais de lítio numa matriz hospedeira de PEI linear ( $M_w \approx 2000$ ) [61]. Verificaram que a dissolução de sais de lítio reduz a cristalinidade do polímero hospedeiro, sendo que para o triflato de lítio,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , o efeito da diminuição do grau de cristalinidade do polímero é mais acentuado. Estes investigadores verificaram também que a adição dos sais, com excepção do  $\text{LiF}$ , provocava um aumento da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , relativamente à matriz não dopada. Desta forma, chegaram à conclusão que a redução do grau de cristalinidade do polímero era uma evidência da dissolução dos sais na matriz e que se devia à formação de cadeias entrelaçadas resultantes da interacção dos catiões  $\text{Li}^+$  com os átomos de azoto de cadeias poliméricas vizinhas.

Consequentemente, este efeito originou uma perturbação da estrutura cristalina do sistema, assim como o aumento do valor da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Os valores de condutividade iónica apresentados por estes sistemas são semelhantes aos apresentados por sistemas análogos baseados em PEO, principalmente para temperaturas superiores à temperatura de fusão do PEI. Shriver e os seus colaboradores [62] descreveram SPEs baseados em PEI de elevado peso molecular ( $M_w \approx 10000$ ) complexados com triflato de sódio,  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ . Os estudos efectuados revelaram que as composições com as proporções de N:Na (em que a proporção N:Na indica razão molar de átomos de azoto doadores dos pares de electrões por cada catião de sódio) iguais a 6:1 e 5:1 são essencialmente amorfas, apresentando apenas uma pequena percentagem de cristalinidade (cerca de 10%). À medida que a concentração de sal aumenta, para composições com estequiometria de 4:1, observaram a formação de um complexo parcialmente cristalino. Verificaram também que os valores da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , aumentam de  $-5^\circ\text{C}$  para  $9^\circ\text{C}$  para composições com maior concentração de sal. Os valores de condutividade iónica apresentados por este sistema são relativamente baixos, sendo que para os complexos amorfos (6:1) a condutividade iónica é, aproximadamente,  $2.4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ , a  $41^\circ\text{C}$ .

Podem também destacar-se outras matrizes desenvolvidas, compostas pelas unidades inorgânicas:  $\text{-(P=N)-}_x$  e  $\text{-(Si-O)-}_x$  [63-74].

Os poli(fosfazenos), cuja estrutura se encontra representada na Figura 1.13, foram desenvolvidos por Shriver *et al.* em 1984 [63, 64]. O mais conhecido destes polímeros é a matriz em que  $n = 2$ , ou seja, o poli(metoxietoxietóxido-fosfazeno), MEEP. Este polímero hospedeiro tem sido utilizado com muito sucesso em diversos estudos na área dos electrólitos poliméricos, uma vez que consegue aliar algumas das propriedades consideradas fulcrais para a preparação de SPEs. O MEEP apresenta propriedades amorfas até valores negativos de temperatura, sendo uma matriz que contém uma das espinhas dorsais e um dos grupos laterais mais flexíveis (o valor da temperatura de transição vítrea desta matriz é de cerca de  $-83^\circ\text{C}$ ). Além disso, pelo facto de possuir seis átomos de oxigénio na sua unidade de repetição, apresenta um elevado poder de solvatação dos catiões, facilitando a separação dos pares iónicos e maximizando a quantidade de sal que pode ser dissolvida no polímero. Estes factos permitem que os electrólitos poliméricos baseados nesta matriz apresentem elevados valores de condutividade iónica, na ordem dos  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , à temperatura ambiente [63, 64]. Os valores de condutividade iónica obtidos para sistemas baseados em MEEP

são cerca de 2-3 ordens de grandeza superiores aos sistemas análogos baseados em PEO.

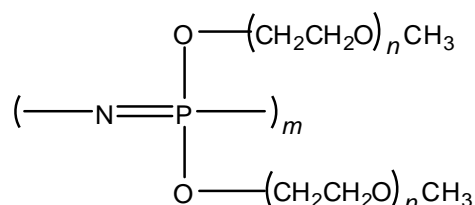


Figura 1.13. Estrutura polimérica da matriz poli(fosfazeno).

Apesar de apresentarem propriedades electroquímicas bastante vantajosas em relação aos sistemas de PEO, os materiais baseados em fosfazeno não possuem propriedades mecânicas favoráveis à sua aplicação em dispositivos comerciais. Estes polímeros apresentam-se na forma de líquidos de elevada viscosidade à temperatura ambiente [26, 65]. Além disso, e no caso do MEEP, a sua preparação é bastante complexa, não sendo um polímero comercialmente acessível como o PEO. Para tentar melhorar as propriedades mecânicas destes polímeros sem comprometer a condutividade iónica dos sistemas preparados, alguns autores sugeriram como possíveis estratégias de síntese o entrelaçamento das cadeias poliméricas destas matrizes e a utilização de diferentes grupos terminais [65-68].

As matrizes poliméricas baseadas em poli(dialquil siloxano), cuja unidade de repetição é do tipo  $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-$ , são bastante atractivas como polímeros hospedeiros em SPEs, uma vez que apresentam baixos valores de temperatura de transição vítrea e de fusão ( $-127^\circ\text{C}$  e  $-40^\circ\text{C}$ , respectivamente). Além disso, apresentam excelentes propriedades térmicas e elevada estabilidade química. Infelizmente a baixa polaridade da ligação Si-O não permite a solubilização de sais de lítio e, conseqüentemente, a formação de complexos polímero:sal [69]. Para ultrapassar esta limitação sem comprometer a elevada flexibilidade das cadeias poliméricas, têm sido preparados copolímeros em blocos com ramificações baseadas em siloxano, cuja estrutura se encontra representada na Figura 1.14 [26, 70]. Estes sistemas apresentam elevados valores de condutividade iónica, na ordem dos  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , à temperatura ambiente [27].

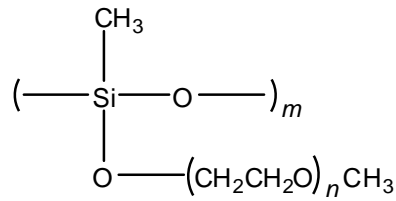


Figura 1.14. Estrutura polimérica de uma matriz poli(siloxano): PMMS-*m*.

Nagaoka e os seus colaboradores [71] estudaram um sistema polimérico amorfo baseado em unidades de dimetil siloxano, DMS-*n*EO, com a seguinte estrutura:

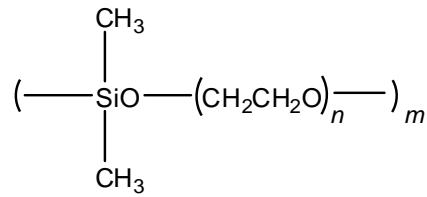
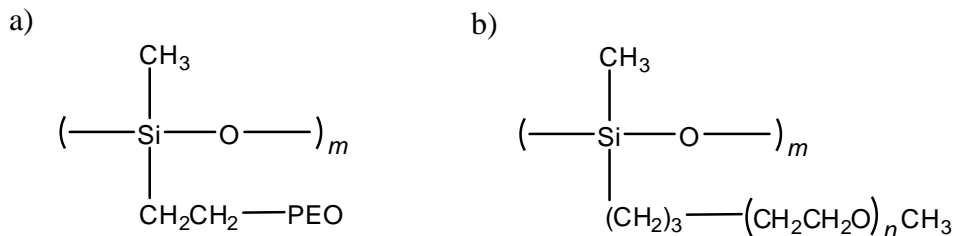


Figura 1.15. Estrutura polimérica de uma matriz poli(siloxano): DMS-*n* EO.

Esta matriz polimérica foi dopada com LiClO<sub>4</sub>, apresentando como valor máximo de condutividade iónica 1.5x10<sup>-4</sup>Scm<sup>-1</sup>, a 25°C, para a composição DMS-4EO, em que [LiClO<sub>4</sub>/monómero de EO] = 0.03.

A desvantagem deste tipo de materiais centra-se no facto de a ligação Si-O-C ser susceptível a hidrólise na presença da atmosfera exterior, originando a degradação dos materiais preparados [22]. Por outro lado, a ligação Si-C é bastante estável, o que torna vantajosa a preparação de electrólitos poliméricos com as seguintes estruturas:



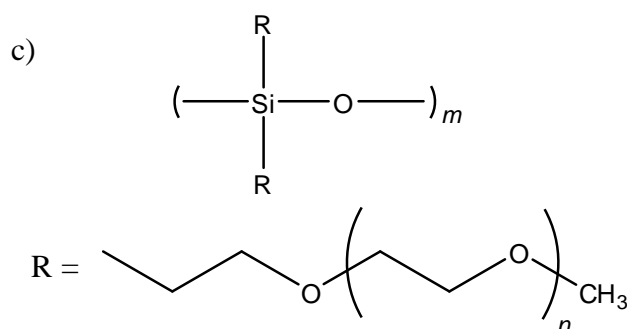


Figura 1.16. Matrizes poliméricas baseadas em poli(siloxano): a) PEO-poli(siloxano) [72]; b) PABS-*m* [73]; c) Poli[bis(2-(2-(2-(2-(2-metoxietoxi)-etoxi)etoxi)etoxi)etoxi)propil siloxano], **6**, [74].

Os SPEs preparados a partir das matrizes a) e b) da Figura 1.16 apresentam condutividades na ordem dos  $10^{-4}$ - $10^{-5}$   $\text{Scm}^{-1}$ . A matriz c), sintetizada por Hooper e seus colaboradores [74], foi dopada com LiTFSI e apresenta um dos valores mais elevados de condutividade iónica alguma vez registado por um SPE, à temperatura ambiente:  $4.54 \times 10^{-4}$   $\text{Scm}^{-1}$ . O valor de *n* para o qual se regista este valor de condutividade iónica corresponde a 6, isto é, esta matriz polimérica possui dois radicais, R, com seis monómeros de óxido de etileno. Apesar dos elevados valores de condutividade obtidos, estes materiais não apresentam boas propriedades mecânicas, sendo por isso, difícil a sua aplicação em células primárias e secundárias.

Outras tentativas de reduzir a cristalinidade do PEO e aumentar a condutividade iónica dos materiais têm sido efectuadas por diversos grupos de investigação. Cheradame e os seus colaboradores prepararam matrizes amorfas de poliuretano a partir de copolímeros baseados em PEO-PPO-PEO [75]. Gray e os seus colaboradores adicionaram pequenos segmentos de cadeias de PEO a um copolímero do tipo ABA constituído por estireno-butadieno-estireno (SBS), obtendo electrólitos poliméricos baseados em  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  com boas propriedades mecânicas e valores de condutividade iónica na ordem dos  $10^{-5}$   $\text{Scm}^{-1}$ , à temperatura ambiente [76, 77].

SPEs preparados a partir do copolímero PEO-PPO-PMMA e  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  foram preparados e caracterizados por Wieczorek e os seus colaboradores [78]. O valor máximo de condutividade iónica apresentado por estes materiais corresponde a  $3 \times 10^{-5}$   $\text{Scm}^{-1}$  para composições com baixa concentração de PMMA. Foi igualmente observada a diminuição dos valores de condutividade iónica com o aumento da concentração de PMMA na matriz polimérica e, conseqüentemente, um aumento do valor da temperatura de transição vítrea dos materiais preparados. Alloin e os seus



colaboradores prepararam electrólitos poliméricos baseados no copolímero poli(óxido de estireno)- poli(óxido de etileno)- poli(óxido de estireno), PSO-PEO-PSO, obtendo materiais com boas propriedades mecânicas, mas baixos valores de condutividade iónica [22].

Mais recentemente, muitos grupos de investigação têm a dirigido a sua atenção para a preparação de electrólitos poliméricos baseados na modificação física e química de polímeros naturais e seus derivados, como a hidroxietil celulose [79], o amido [80], o quitosano [81-84], agar-agar [85] e gelatina [86, 87]. Estes materiais têm sido aplicados na indústria farmacêutica, alimentar e cosmética devido ao facto de serem biocompatíveis, biodegradáveis, possuírem boas propriedades físicas e químicas e baixo custo de produção. D. F. Vieira e os seus colaboradores [86] estudaram e caracterizaram electrólitos poliméricos protónicos baseados em gelatina e ácido acético, tendo obtido valores de condutividade iónica entre  $4.5 \times 10^{-5}$  e  $3.6 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> para valores de temperatura entre 25°C e 80°C, respectivamente.

Na tabela 1.2. encontram-se descritos alguns dos SPEs mais estudados e os respectivos valores de condutividade iónica à temperatura ambiente.

Tabela 1.2. Condutividade iónica de alguns sistemas SPEs à temperatura ambiente.

Matriz Polimérica	Unidade de repetição	SPE	Condutividade a 25°C (Scm <sup>-1</sup> )	Referência
PEO	-[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O]-	PEO <sub>8</sub> LiClO <sub>4</sub>	~10 <sup>-5</sup>	[22, 88]
		PEO <sub>5</sub> LiBF <sub>4</sub>	~10 <sup>-5</sup>	[89]
		PEO-LiTFSI	5x10 <sup>-5</sup>	[90]
PPO	-[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O] <sub>n</sub> -	PPO <sub>8</sub> LiTFSI	~10 <sup>-6</sup>	[91]
		PPO <sub>12</sub> NaCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	~10 <sup>-6</sup>	[15]
aPEO	-[OCH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> ] <sub>n</sub> -	aPEO <sub>30</sub> LiTFSI	1.2x10 <sup>-4</sup>	[55]
		aPEO <sub>25</sub> LiClO <sub>4</sub>	~6x10 <sup>-5</sup>	[50]
		aPEO <sub>25</sub> LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	3x10 <sup>-5</sup>	[51]
PEO-PPO	-[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O)] <sub>n</sub> -	PEO-PPO-LiBF <sub>4</sub> (5 wt%)	~10 <sup>-4</sup>	[58]
		(PEO-PPO) <sub>16</sub> LiAsF <sub>6</sub>	~10 <sup>-4</sup>	[56]

Matriz Polimérica	Unidade de repetição	SPE	Condutividade a 25°C (Scm <sup>-1</sup> )	Referência
P(EO-MEEGE)	$\left[ \begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x - (\text{CH}_2\text{CHO})_{1-x} \\   \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array} \right]_n$	P(EO-MEEGE) <sub>n</sub> LiTFSI	~10 <sup>-4</sup>	[59]
		P(EO-MEEGE) <sub>n</sub> LiClO <sub>4</sub>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-5</sup>	
PEI	-[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH] <sub>n</sub> -	PEI-LiClO <sub>4</sub>	~10 <sup>-8</sup>	[61]
		PEI-LiBF <sub>4</sub>	~10 <sup>-7</sup>	
MEEP	$\begin{array}{c} \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{CH}_3 \\   \\ (\text{---N=P---})_m \\   \\ \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{CH}_3 \end{array}$	MEEP <sub>0.25</sub> LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	~2x10 <sup>-5</sup>	[63, 64]
		MEEP <sub>0.25</sub> LiClO <sub>4</sub>	1.7x10 <sup>-5</sup>	[67]
		55wt%MEEP/45wt%PEO-LiTFSI <sub>0.13</sub>	6.7x10 <sup>-5</sup>	[67]
PMMS- <i>m</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{---Si---O---})_m \\   \\ \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{CH}_3 \end{array}$	PMMS <sub><i>m</i></sub> LiClO <sub>4</sub>	~10 <sup>-4</sup>	[27]
DMS-nEO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{---SiO---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---})_m \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	DMS-4EO, LiClO <sub>4</sub>	1.5x10 <sup>-4</sup>	[71]
		DMS-EO, NaBF <sub>4</sub>	3.4x10 <sup>-4</sup>	[92]

Matriz Polimérica	Unidade de repetição	SPE	Condutividade a 25°C (Scm <sup>-1</sup> )	Referência
Poli[bis(2-(2-(2-(2-(2-metoxietoxi)-etoxi)etoxi)etoxi)etoxi)propil siloxano]	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---}(\text{Si} \text{---} \text{O} \text{---})_m \\   \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \left( \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \right)_n \text{---CH}_3$	[Poli(siloxano)-6] <sub>32</sub> LiTFSI	4.54x10 <sup>-4</sup>	[74]
SBS-PEO	$\begin{array}{c} \text{SBSOCNH(CH}_2\text{)}_6\text{---NHCOMPEG} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{SBS-PEO (1)} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{SBSOC(CH}_2\text{)}_2\text{COMPEG} \\ \text{SBS-PEO (2)} \end{array}$	(30)SBS-PEO(750) <sub>n</sub> LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	~x10 <sup>-5</sup>	[76]
PEO-PPO-PMMA	$\begin{array}{c} \text{---}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---O})]_n\text{---} \\ \text{---}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]_n\text{---} \end{array}$	PEO-PPO-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> - PMMA(0-5 wt%)	3x10 <sup>-5</sup>	[78]
Gelatin	-----	Gelatin-LiClO <sub>4</sub> (7.9 wt%)	1.5x10 <sup>-5</sup>	[87]

Nas últimas décadas, muitos investigadores têm-se dedicado à preparação de matrizes híbridas orgânica-inorgânicas, designadas genericamente por ORMOCERS (“Organically Modified Ceramics”), de entre os quais se destacam os ORMOLYTES (“Organically Modified Silicate Electrolytes”). Estes materiais são obtidos pelo processo sol-gel (Figura 1.19.), que consiste num processo de policondensação à temperatura ambiente em solventes orgânicos ou em solução aquosa. Este método de síntese tem a vantagem de permitir a preparação de materiais de elevada pureza e homogeneidade a temperaturas relativamente baixas [93]. Nos capítulos 3 e 4 será feita uma breve descrição do processo de síntese sol-gel utilizado, bem como o estudo das propriedades electroquímicas e da estabilidade térmica de electrólitos poliméricos preparados por este método.

### 1.3.1. 2. Sais

Um dos critérios necessários para a preparação de electrólitos poliméricos é a formação de complexos ião-polímero estáveis. Assim, para que um sal seja solúvel num solvente, neste caso numa matriz polimérica, é necessário que as variações de entalpia e entropia conduzam a uma redução da energia livre de Gibbs do sistema (equação 1.1.). Isto só será possível quando a energia de interacção entre as espécies iónicas e os grupos coordenadores da cadeia polimérica compensar a perda da energia de rede do sal [94].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1.)$$

De acordo com a equação 1.1., durante o processo de dissolução de um sal num polímero, é necessário ter em consideração as variações de entropia,  $\Delta S$ , e de entalpia,  $\Delta H$ , do sistema.

Relativamente ao segundo termo da equação 1.1., pode-se considerar que a variação global de entropia se deve principalmente a dois factores: o primeiro, relaciona-se com o desordenamento dos iões devido à quebra das ligações ião-ião na rede cristalina ( $\Delta S > 0$ ) e o segundo, relaciona-se com o aumento da rigidez das cadeias do polímero ( $\Delta S < 0$ ) devido à coordenação dos iões [22, 23]. A variação da entropia global do sistema pode assim ser positiva ou negativa, sendo que, em electrólitos poliméricos é comum a diminuição da entropia resultante da organização das cadeias poliméricas ser superior ao aumento da entropia resultante de uma maior desordem dos iões. Esta situação será mais frequente ocorrer em electrólitos

poliméricos do que em solventes de baixo peso molecular, dado que a perda de entropia é maior para sistemas constituídos por cadeias poliméricas. De acordo com a equação 1.1. e se  $\Delta S < 0$ , a dissolução do sal só pode ocorrer se  $\Delta H < 0$  e com valor absoluto superior ao termo  $T\Delta S$ . À medida que a temperatura do sistema aumenta, o valor do termo  $T\Delta S$  também aumenta em termos absolutos, sendo possível prever o valor da temperatura a que corresponde  $\Delta G > 0$ . Esta situação foi já estudada por alguns autores, uma vez que corresponde à precipitação do sal [22, 23, 95]. Assim, a temperaturas mais elevadas a variação de entropia global em diferentes sistemas polímero-sal assume especial importância, sendo menos significativa que a contribuição da variação da entalpia a temperaturas próximas da temperatura ambiente. Isto significa que as variações de entropia individuais do sal e do polímero são menos susceptíveis a variações entre sistemas diferentes do que as variações de entalpia individuais.

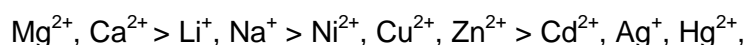
Na realidade, os factores que condicionam a dissolução de um sal numa matriz polimérica estão relacionados com a energia da rede cristalina do sal ( $\Delta H > 0$ ) e a energia de solvatação dos catiões pelas cadeias do polímero ( $\Delta H < 0$ ). A energia da rede cristalina do sal depende do sal escolhido para a formação do complexo polímero-sal, sendo tanto maior quanto maior a carga e menor o raio dos iões presentes no meio. Apesar de se considerar que a energia da rede cristalina do sal é o factor que mais influencia a dissolução do sal na matriz polimérica [22], a variação da entalpia depende também, em grande parte, da energia da ligação coordenada entre catiões e os centros de coordenação do polímero. Em solventes poliméricos e apróticos (acetonitrilo, tetrahidrofurano, etc) os aniões são pouco solvatados, ao contrário do que acontece em água ou noutros solventes nos quais existem ligações de hidrogénio. Assim, quando se dissolvem sais em matrizes poliméricas os aniões são mais estabilizados por atracção pelos catiões, do que por interacção com as cadeias do polímero. Desta forma, a entalpia de solvatação de um sal num polímero depende da força da ligação estabelecida entre os catiões e os grupos de coordenação no polímero [22, 23]. Uma vez que o processo de dissolução do sal num polímero ocorre num meio aprótico, as interacções electrostáticas entre catiões e aniões após a dissolução poderão persistir e levar à formação de aglomerados de pares iónicos. Muitos estudos têm sido efectuados no sentido de se compreenderem tanto as interacções entre os iões e o polímero hospedeiro como também entre catiões e aniões e, sobretudo, de que forma estas interacções electrostáticas afectarão a mobilidade das cadeias poliméricas e o transporte iónico em electrólitos poliméricos [96-100]. Este assunto será discutido com mais detalhe na secção 1.3.3.2.

Como já foi referido anteriormente, a entalpia de solvatação de um sal num solvente polimérico depende da interacção catião-polímero. Assim, a solubilidade de um sal pode ser discutida em termos de interacções ácido-base entre as moléculas de solvente e do soluto, sendo o solvente classificado como duro ou macio. Em 1963, Pearson propôs a teoria ácido-base duro/macio (HSAB - “hard/soft acids and bases”) [101] como forma de classificar a intensidade das interacções entre os catiões e os centros de coordenação no polímero e prever a estabilidade de soluções sal-polímero, ou seja, de complexos formados por ácidos e bases de Lewis.

De acordo com esta teoria, bases duras são moléculas que possuem átomos dadores de electrões e de elevada electronegatividade, como por exemplo os éteres e algumas aminas, enquanto que bases macias são moléculas que possuem átomos mais polarizáveis, como por exemplo os tioéteres. Assim, o PEO e o PEI podem ser considerados moléculas polibásicas duras. Catiões pequenos sem electrões de valência, com baixa polarizabilidade são considerados ácidos duros, como por exemplo catiões de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Ácidos macios são catiões com grande raio atómico e que possuem alguns electrões na camada de valência, sendo por isso, mais polarizáveis que os ácidos duros, por exemplo,  $\text{Hg}^{2+}$  [22].

Após vários estudos, observou-se que os complexos mais estáveis formam-se pelas reacções de ácidos duros com bases duras ou de ácidos macios com bases macias [22]. Assim, a interacção entre os poliéteres, vulgarmente estudados como matrizes de SPEs, será mais forte para catiões como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .

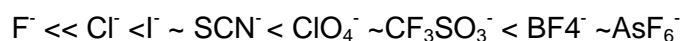
No que concerne aos catiões que constituem os complexos, estes podem ser ordenados de acordo com a sua dureza [26]:



sendo  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Li}^+$ , os catiões que irão formar complexos mais fortes com o PEO. As interacções entre ácidos macios como  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$  e o PEO serão fracas, pelo que formarão complexos relativamente instáveis [22]. Deve, no entanto, realçar-se o facto de que apesar da formação de um complexo (ou seja, dissolução do sal) entre o PEO e ácidos duros ser um processo bastante favorável, o complexo formado pode ser tão estável que resulte na baixa mobilidade dos catiões no solvente polimérico, e, conseqüentemente, em baixos valores de condutividade iónica. Aliás, medidas de número de transferência demonstraram que os iões  $\text{Mg}^{2+}$  quando complexados com PEO são praticamente imóveis em solução, ao contrário dos iões  $\text{Hg}^{2+}$  que apresentam mobilidade quando dissolvidos [27]. Assim, é necessário encontrar um

compromisso entre a formação de complexos sal-polímero e os seus efeitos em termos de mobilidade catiónica. Bruce e os seus colaboradores [102], sugeriram que as interacções duro-macio entre o polímero e o sal favorecem transferências de catiões mais rápidas entre os centros coordenadores do polímero, aumentando assim a condutividade iónica.

As propriedades de solvatação do PEO são semelhantes às da água, dado que, as moléculas de água e de éter têm semelhantes polarizabilidades e poder dador de electrões. No entanto, e ao contrário das moléculas de água, os éteres não são capazes de solvatar aniões. Por este motivo, os aniões têm um papel determinante na formação de electrólitos poliméricos baseados em poliéteres [42]. Como já foi referido anteriormente, a maioria dos aniões são destabilizados quando passam de meios polares próticos para meios menos polares, como é o caso dos solventes poliméricos. Nestes meios pouco polares a estabilidade dos aniões depende, em grande parte, da dispersão de carga. Assim, aniões volumosos capazes de deslocalizar a carga requerem menor solvatação, sendo, por isso, mais facilmente estabilizados. Como exemplo, podemos mencionar os aniões  $I^-$  (base macia) ou o  $CF_3SO_3^-$  (base dura). Os aniões mais apropriados para a preparação de electrólitos poliméricos baseados em poliéteres estão representados a seguir por ordem crescente de estabilidade:



Os sais formados por aniões poliatómicos monovalentes como  $LiCF_3SO_3$  e  $LiClO_4$  são facilmente solubilizados em poliéteres. Estes sais possuem também baixas energias da rede cristalina. Sais contendo aniões monoatómicos poderão também ser solúveis em poliéteres se contiverem aniões volumosos e polarizáveis, como é caso dos iões  $I^-$  e  $Br^-$ . Ao contrário do que acontece quando solubilizados em água, os fluoretos são insolúveis em poliéteres. Sais formados por catiões e aniões macios, como é o caso do AgI, não são complexados pelos átomos de oxigénio dos grupos éter, não sendo, por isso, solúveis em poliéteres. No entanto, em sais formados por um catião macio como o  $Ag^+$  e um anião duro como o  $CF_3SO_3^-$ , haverá competição pelo catião entre o anião e os oxigénios dos grupos éter [22]. Apesar de ser difícil prever quais os sais mais indicados para a formação de complexo ião-polímero a partir apenas da teoria “HSAB”, esta é bastante útil, no sentido em que nos fornece uma boa indicação da estabilidade do complexo formado.

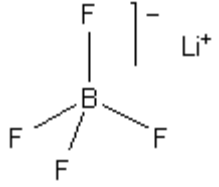
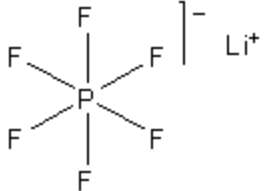
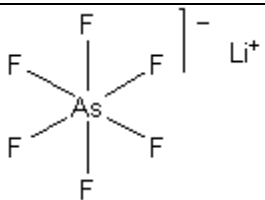
Vários aniões têm sido estudados para posterior aplicação em electrólitos poliméricos, sendo os mais comuns:  $ClO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$  e  $SCN^-$ .

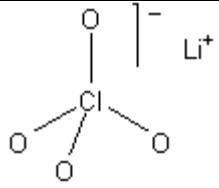
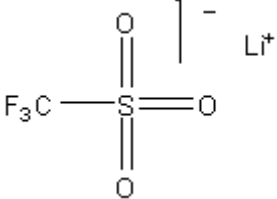
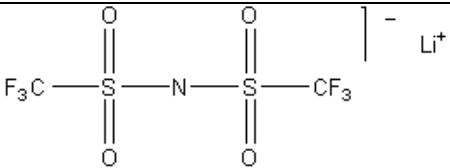
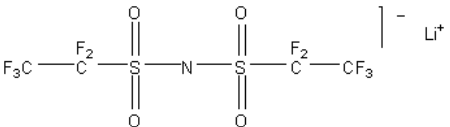


Como já foi referido ao longo deste trabalho, os sais com catiões de lítio têm sido estudados e caracterizados por diversos grupos de investigação devidos às suas potenciais aplicações em diversos dispositivos electroquímicos. Na tabela 4 encontram-se representadas algumas características dos principais sais de lítio utilizados na preparação de SPEs.

Um dos métodos discutidos neste trabalho, para reduzir a cristalinidade das matrizes poliméricas e aumentar a condutividade iónica dos SPEs, baseia-se na modificação da estrutura do polímero hospedeiro. Uma outra metodologia seguida pelos investigadores, para obterem SPEs que apresentem propriedades electroquímicas e mecânicas adequadas a diversas aplicações comerciais, consiste na preparação de sistemas polímero-sal plasticizados, em que o soluto actua como o componente plasticizante. Recentemente, diversos grupos de investigação têm apostado em desenvolver uma nova geração de aniões de forma a que, por um lado, aumentem a condutividade iónica dos SPEs, e, por outro, apresentem boa estabilidade química, electroquímica e térmica. Aniões como LiTFSI e LiBETI (Tabela 1.3.), pelo facto de possuírem moléculas mecanicamente flexíveis, elevada electronegatividade e uma boa deslocalização de carga, têm um efeito plasticizante nos electrólitos poliméricos. Isto significa que a introdução de sais plasticizantes nas matrizes poliméricas conduz a um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a uma diminuição da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , bem como ao aumento da condutividade iónica [27].

Tabela 1.3. Características dos sais de lítio mais vulgarmente utilizados em SPEs [14, 103-111].

Sal	Estrutura	M. M. (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>decomp</sub> (°C em solução)	Vantagens	Desvantagens
LiBF <sub>4</sub>		93.8	293-300	>100	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Custo moderado</li> <li>▪ Boa estabilidade térmica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Valores moderados de condutividade</li> </ul>
LiPF <sub>6</sub>		151.9	200	~80 (EC/DMC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Elevada condutividade iónica</li> <li>▪ Boa estabilidade anódica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Muito higroscópico</li> <li>▪ Termicamente instável</li> <li>▪ Preço elevado</li> </ul>
LiAsF <sub>6</sub>		195.9	340	>100	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Elevada condutividade iónica</li> <li>▪ Excelente estabilidade anódica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tóxico</li> </ul>

Sal	Estrutura	M. M. (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>decomp</sub> (°C em solução)	Vantagens	Desvantagens
LiClO <sub>4</sub>		106.4	236	>100	<ul style="list-style-type: none"> <li>Comercialmente acessível</li> <li>Condutividade iónica moderada</li> <li>Boa estabilidade anódica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Perigoso e explosivo</li> </ul>
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>		156.0	>300	>100	<ul style="list-style-type: none"> <li>Custo moderado</li> <li>Boa estabilidade térmica</li> <li>Não tóxico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Valores baixos de condutividade iónica</li> <li>Eventual reacção com o colector de corrente de alumínio a potenciais elevados [109]</li> </ul>
Li[N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ou LiTFSI		286.9	234	>100	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elevada condutividade iónica</li> <li>Boa estabilidade electroquímica e térmica</li> <li>Não tóxico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Preço elevado</li> <li>Reacção com o colector de corrente de alumínio a potenciais elevados [110]</li> </ul>
Li[N(SO <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ou LiBETI		387	>350		<ul style="list-style-type: none"> <li>Condutividade elevada</li> <li>Elevada estabilidade térmica e electroquímica</li> <li>Pouco reactivo com o colector de corrente de alumínio [111]</li> <li>Não tóxico</li> </ul>	

### 1.3.2. Estrutura e morfologia

A estrutura de um polímero é, por natureza, mais complicada que materiais sólidos ou líquidos constituídos por pequenas moléculas. No entanto, e com as técnicas experimentais actualmente existentes, é possível compreender o comportamento dos polímeros, relacionando as suas propriedades com a sua estrutura.

Em muitos polímeros utilizados nas mais diversas aplicações, podem ser identificadas fases cristalinas (em que as cadeias do polímero estão ordenadas de forma regular) e fases amorfas (as cadeias poliméricas estão orientadas aleatoriamente, não apresentando regularidades na sua estrutura). Apesar de os polímeros que contêm regiões cristalinas serem vulgarmente designados de polímeros cristalinos, a verdade é que não existem polímeros completamente cristalinos, mas sim polímeros semi-cristalinos com um determinado grau de cristalinidade,  $\chi$ . Um exemplo de um polímero semi-cristalino utilizado em electrólitos poliméricos é o PEO. Para detectar a cristalinidade de um polímero podemos recorrer a técnicas experimentais, como a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e a difracção de raio X (XRD). As análises de DSC permitem determinar o grau de cristalinidade do polímero pelo cálculo da área situada entre a linha de base e a curva de fusão da amostra estudada, enquanto que os estudos de XRD de polímeros semi-cristalinos mostram geralmente padrões regulares e bem definidos, característicos de estruturas cristalinas lado a lado com padrões pouco definidos, típicos em estruturas amorfas [112].

Em electrólitos poliméricos baseados em PEO ou outros polímeros semi-cristalinos, é comum assistir-se à formação de regiões cristalinas, sendo os SPEs considerados sistemas de duas fases: uma fase cristalina e uma fase “líquida super-arrefecida” [27]. Normalmente, neste tipo de materiais, as entidades morfológicas formadas são estruturas regulares com simetria circular, designadas de esferulites [27].

O estudo da estrutura e morfologia de electrólitos poliméricos que apresentem diferentes fases é bastante complexo e depende de vários factores. Diversos autores realizaram estudos de SPEs com a mesma composição polímero-sal, mas com diferentes tratamentos térmicos, tendo concluído que as propriedades físicas destes materiais dependem, em grande parte, da história térmica dos mesmos [113-115]. Outros factores que poderão afectar a morfologia dos materiais, nomeadamente na

formação de cristais em polímeros semi-cristalinos, relaciona-se com a natureza do solvente, a velocidade de remoção do solvente e a presença de quantidades residuais de solvente que poderão actuar como plasticizante ou como centros de nucleação [27, 116]. É fundamental que haja, por isso, consistência nos métodos de preparação de SPEs, de forma permitir uma boa reprodutibilidade das propriedades dos materiais preparados. Apesar de o método de deposição ser a técnica mais utilizada na preparação de electrólitos poliméricos, Gray e os seus colaboradores desenvolveram a técnica de prensagem com o objectivo de eliminar os efeitos do solvente nos filmes de SPEs [27]. A presença de impurezas pode também alterar a morfologia dos electrólitos poliméricos, em particular a distribuição de material entre a fase cristalina e a fase amorfa, reflectindo-se posteriormente nos valores de condutividade iónica obtidos [27]. Muitos dos materiais utilizados na preparação de electrólitos poliméricos são higroscópicos, sendo, por isso, bastante difícil evitar a sua contaminação, bem como desenvolver processos totalmente eficazes para a sua completa remoção. A presença de água nos SPEs pode levar a uma competição entre estas moléculas e os centros coordenadores do polímero na formação de complexos com o sal. Têm sido realizados diversos estudos no sentido de se investigar a influência da presença de água na morfologia e nas propriedades electroquímicas dos electrólitos poliméricos [117-122]. Weston e Steele verificaram que a presença de pequenas quantidades de água no solvente utilizado na preparação de filmes do sistema  $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$  originou electrólitos mais amorfos e condutores do que filmes preparados sob condições anidras [118]. Estudos realizados por Tanzella e os seus colaboradores, demonstraram igualmente um aumento dos valores de condutividade iónica de SPEs expostos à atmosfera exterior [117]. Lauenstein e os seus colaboradores, estudaram os efeitos da presença de água em complexos  $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{PEO}_n$ , em que  $\text{M} = \text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , tendo verificado que as moléculas de água provocavam um aumento da condutividade iónica e uma diminuição do grau de cristalinidade das amostras estudadas. De acordo com estes autores, as moléculas de água provocam uma diminuição da intensidade de interacção entre o catião e o oxigénio da cadeia polimérica e um aumento da dissociação do sal, originando assim um aumento do número de espécies iónicas que contribuem para o aumento da condutividade iónica. Estes autores verificaram ainda que a diminuição do grau de cristalinidade está associada com a capacidade do catião hidratado coordenar maior número de oxigénios do polímero do que o catião “livre”. Esta diminuição da cristalinidade poderá também explicar o aumento da condutividade iónica, dado que o transporte de carga ocorre preferencialmente na fase amorfa do material. Alguns autores verificaram, no entanto, que a presença de água provoca uma diminuição da condutividade iónica. No caso de electrólitos poliméricos expostos a uma atmosfera

húmida e controlada, Armstrong e Clarke [119] verificaram que a condutividade iónica destes filmes diminuía com o tempo. Segundo os autores, este efeito pode ser explicado pelo facto de as moléculas de água competirem com os centros coordenantes do polímero e formarem complexos com os catiões presentes em solução, diminuindo assim a mobilidade dos catiões e, conseqüentemente, o número de catiões responsáveis pelo transporte de carga. Além disso, a formação de ligações de hidrogénio entre o anião e os átomos de oxigénio dos grupos éter pode também explicar a diminuição da condutividade iónica.

Apesar de se terem efectuado diversos estudos sobre a influência dos métodos de preparação de SPEs, bem como das propriedades do solvente utilizado, ainda não foi possível chegar a conclusões consensuais.

### **1.3.3. Propriedades dos electrólitos polímeros sólidos**

#### **1.3.3.1. Estabilidade Electroquímica**

Um dos requisitos fundamentais para que um electrólito polimérico seja aplicado em células galvânicas ou outros dispositivos comerciais relaciona-se com a sua estabilidade electroquímica. Um electrólito polimérico deve possuir, assim, uma larga janela electroquímica, isto é, apresentar estabilidade a processos de oxidação e redução. A técnica de voltametria cíclica tem sido utilizada por diversos grupos de investigação para estudar a estabilidade electroquímica dos electrólitos poliméricos preparados.

Em poliéteres, como o PEO, o grupo éter é particularmente estável, dado que a ligação C-O é muito pouco reactiva ( $360 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Alguns investigadores [27, 123-125] estudaram a estabilidade de electrólitos poliméricos baseados em poliéteres, tendo verificado que a estabilidade catódica é limitada em termos de potencial eléctrico pela redução do anião, mas principalmente pela redução do catião  $\text{Li}^+$ . Este processo é mais complexo do que a semi-reacção  $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$  devido à passivação da superfície metálica. Esta camada passivante é responsável pela alteração do comportamento electroquímico do eléctrodo, podendo ser também bastante útil, na medida em que permite o aumento do tempo de armazenamento (“shelf-life”) [27]. A estabilidade anódica é limitada pela oxidação irreversível do anião, uma vez que ocorre a formação de produtos de reacção responsáveis pela degradação da matriz polimérica. Os electrólitos poliméricos baseados em poliéteres são normalmente

estáveis até potenciais de cerca de 4V [43]. Armand e os seus colaboradores [125] estudaram vários SPEs baseados em PEO e metais alcalinos, tendo verificado que aniões poliatómicos de elevada electronegatividade apresentam elevada estabilidade anódica. A título de exemplo, sistemas poliméricos contendo  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiClO}_4$  apresentam picos de oxidação na região entre 4.0 e 4.5V versus  $\text{Li/Li}^+$ . Reed e os seus colaboradores [126] estudaram a estabilidade electroquímica de electrólitos poliméricos baseados na matriz MEEP. Para a composição  $(\text{MEEP})_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  o potencial da janela electroquímica verificado foi superior a 4V, sendo que os limites catódico e anódico são definidos pela redução do catião  $\text{Li}^+$  e pela oxidação do anião  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , respectivamente.

Inúmeros electrólitos poliméricos continuam a ser desenvolvidos de forma a apresentarem não só elevados valores de condutividade iónica à temperatura ambiente, mas também elevada estabilidade electroquímica ao longo do tempo e numa gama alargada de temperatura.

### 1.3.3.2. Condutividade iónica

Uma das propriedades mais estudadas dos electrólitos poliméricos é a sua condutividade iónica. A condutividade iónica da maioria dos sistemas estudados depende de uma série de factores, como a natureza e concentração do sal, da temperatura, das propriedades da matriz polimérica e da pressão aplicada ao electrólito.

A condutividade,  $\sigma$ , de um electrólito é calculada pelo produto da concentração de espécies iónicas carregas e da sua mobilidade (equação 1.2.):

$$\sigma_{total} = \sum_i n_i z_i \mu_i \quad (1.2.)$$

em que  $n_i$ ,  $z_i$  e  $\mu_i$  representam o número de portadores de carga, a carga iónica e a mobilidade iónica, respectivamente. Valores elevados de condutividade iónica de um electrólito obtêm-se através do aumento da mobilidade iónica e da concentração das espécies iónicas carregadas.

A mobilidade iónica em sistemas poliméricos plasticizados é sobretudo controlada pelo solvente de baixo peso molecular e elevada constante dieléctrica, sendo, por isso, o mecanismo de condução considerado, numa primeira aproximação,

análogo àquele encontrado em soluções líquidas equivalentes. Em electrólitos poliméricos sólidos secos o solvente da solução é o próprio polímero, mas embora se encontrem muitas semelhanças com electrólitos poliméricos análogos de baixo peso molecular, a maior diferença reside no facto de que macroscopicamente o solvente polimérico é imóvel [18].

Muitos estudos têm sido efectuados no sentido de se tentar encontrar o modelo mais adequado para explicar o mecanismo de condução iónica. Na década de 70, os investigadores supunham que os catiões do sal se encontravam envolvidos pelas cadeias poliméricas do PEO, de tal forma que estas formavam uma estrutura em forma de túnel. O mecanismo de condução iónica proposto resultava assim do salto dos catiões entre locais activos vazios dentro dos designados túneis formados pelas hélices do PEO, à semelhança dos mecanismos de condução dos electrólitos sólidos cristalinos [16, 127].

Os estudos de RMN efectuados por vários investigadores foram determinantes para o rumo da investigação na área dos electrólitos poliméricos. Em 1983 Berthier e os seus colaboradores [46] verificaram que acima do ponto de fusão do PEO puro existia um equilíbrio entre a fase cristalina e a fase amorfa, sendo que, à medida que a temperatura aumentava a fase cristalina fundia gradualmente na fase amorfa, ao mesmo tempo que se registava um aumento da condutividade iónica, mesmo a temperaturas bastante acima da temperatura de fusão da fase cristalina. Estes investigadores concluíram então que o fenómeno do transporte de carga ocorre exclusivamente na fase amorfa do material e está intimamente associado à movimentação segmental do polímero (acima da sua  $T_g$ ).

O crescente interesse de diversos investigadores em todo o mundo nesta promissora área de investigação, bem como o desenvolvimento de novas técnicas de investigação, permitiram compreender com mais detalhe as propriedades dos electrólitos poliméricos e propor novas teorias que ajudassem a explicar o comportamento destes materiais. Assim, o mecanismo que pressupunha a criação de um túnel no interior de uma dupla hélice de PEO para que a migração dos iões ocorresse foi considerado incorrecto.

Armand e os seus colaboradores [15, 16] constataram que o comportamento da condutividade iónica com a temperatura de um electrólito polimérico predominantemente amorfo afasta-se do comportamento de Arrhenius clássico



(equação 1.3), sendo mais correctamente descrito pela teoria do volume livre e expresso pela equação VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) (equação 1.4.) [22, 127].

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.3.)$$

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{(T-T_0)}\right) \quad (1.4.)$$

em que  $\sigma_0$  e B são constantes,  $E_a$  é a energia de activação do processo e  $T_0$  é a temperatura à qual a entropia configuracional tende para zero, podendo ser relacionada com  $T_g$ .

A equação VTF, inicialmente formulada para descrever as propriedades de líquido super-arrefecidos [128], permite descrever a difusão de moléculas não carregadas através de meios desordenados como fluidos ou polímeros. Este modelo sugere que a movimentação segmental das cadeias poliméricas promove a mobilidade iónica entre os centros de coordenação do polímero e fornece volume livre para que os iões se possam difundir por acção do campo eléctrico imposto [22] (Figura 1.17).

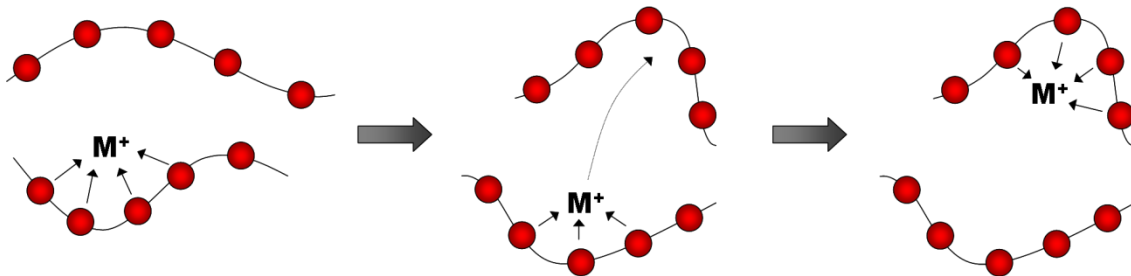


Figura 1.17. Representação esquemática da mobilidade do catião  $M^+$  assistida pela movimentação segmental das cadeias poliméricas. Os círculos a vermelho representam os átomos de oxigénio dos centros de coordenação do PEO. Adaptado da referência [129].

De uma forma mais abrangente, qualquer processo de relaxamento pode ser expresso pela equação WLF (Williams, Landel e Ferry) (equação 1.5.), a qual tem sido utilizada para explicar a dependência determinadas propriedades dos polímeros, como a viscosidade, relaxação mecânica e constante dieléctrica, com a temperatura. Ambos os modelos expressam a correlação directa entre as propriedades mecânicas do polímero com a condutividade [26, 130].

$$\ln(\sigma(T)/\sigma(T_0)) = C_1(T - T_0)/(C_2 + T - T_0) \quad (1.5.)$$

De acordo com estes modelos, polímeros com baixos valores de  $T_g$  e, conseqüentemente, com cadeias poliméricas flexíveis irão contribuir para que sejam produzidos SPEs com elevados valores de condutividade iónica. Para além disso, e dado que a condutividade iónica é um processo que ocorre preferencialmente na fase amorfa dos materiais, diversos grupos de investigação têm também direccionado as suas pesquisas na preparação de electrólitos poliméricos amorfos (ver secções 1.3.1. e 1.3.2.).

Apesar de permitirem explicar, em termos macroscópicos, alguns dos aspectos relativos ao mecanismo de condução iónica em electrólitos poliméricos, estes modelos são uma simplificação do contexto real do processo de condução iónica, dado que não consideram, por exemplo, os efeitos das interacções ião-ião. Além disso, pelo facto de serem modelos macroscópicos, não conseguem responder a questões como a dependência do peso molecular das matrizes poliméricas com as propriedades de transporte ou descrever propriedades de transporte dependentes da variação da frequência, como a espectroscopia ou a relaxação dieléctrica.

Várias tentativas foram efectuadas no sentido de se encontrar um modelo microscópico para descrever a mobilidade iónica dos electrólitos poliméricos. A Teoria da Percolação por Dinâmica de Ligações (DBP – “Dynamic Bond Percolation Theory”), proposta por Druger, Ratner e Nitzan [94, 128, 131], é um modelo microscópico desenvolvido para descrever os mecanismos de transporte dos electrólitos poliméricos. Segundo esta teoria, a condutividade é o resultado da combinação do movimento cooperativo ião-polímero com o movimento ocasional independente do ião. O movimento do catião e do anião no seio da matriz polimérica é considerado como sendo o resultado de dois processos distintos. No caso dos catiões, a sua movimentação efectua-se através de formação e quebra de ligações coordenadas entre os locais de hospedagem do polímero, conjugada com a própria dinâmica das cadeias poliméricas. No que concerne aos aniões, a sua movimentação efectua-se através de saltos entre espaços vazios criados pela dinâmica natural das cadeias do polímero e com capacidade para albergar o anião [22]. A mobilidade dos iões entre os diferentes locais de hospedagem ou posições no material é representada pela equação 1.6:

$$P_i = \sum_j P_j W_{ji} - P_i W_{ij} \quad (1.6.)$$

em que  $P_i$  é a probabilidade de encontrar um ião num local de hospedagem ou posição  $i$ ,  $W_{ji}$  é a probabilidade, por unidade de tempo, de o ião se transferir da posição  $j$  para a posição  $i$  no material.

Actualmente, o modelo da Percolação por Dinâmica de Ligações é o modelo microscópico que melhor consegue explicar o mecanismo de condução iónica, dado que, relativamente aos outros modelos existentes, inclui os efeitos da movimentação segmental na condutividade iónica e permite considerar individualmente diferentes partículas em solução, como catiões e aniões, tendo em consideração campos de força locais como as interacções químicas [42]. No entanto, e devido à complexidade dos sistemas em estudo, este modelo apresenta ainda algumas fragilidades, pelo que a procura de um modelo unificador que permita a conjugação dos diversos comportamentos observados nos electrólitos poliméricos com as suas propriedades constitui ainda um desafio para os investigadores desta área.

Nos últimos anos, alguns autores [132, 133] têm defendido que a mobilidade dos iões na fase cristalina poderá ser superior à da fase amorfa, contrariando assim os estudos efectuados por Berthier e os seus colaboradores [46]. Nestes estudos, os autores demonstram que a condutividade iónica de electrólitos poliméricos baseados em PEO ocorre preferencialmente na fase cristalina. No entanto, os valores de condutividade iónica apresentados para temperaturas entre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de fusão,  $T_f$ , da fase cristalina são ainda inferiores aos observados para temperaturas superiores à  $T_f$ . Além disso, este modelo não consegue ainda explicar a razão pela qual se observa um aumento significativo da condutividade iónica acima da temperatura de fusão, isto é, quando deixam de existir regiões ordenadas no polímero.

### 1.3.3 2.1. Propriedades de transporte iónico

Os electrólitos poliméricos são materiais complexos na medida em que muitos dos filmes preparados não são homogéneos, contendo regiões cristalinas e amorfas, sendo que, a concentração de sal pode também não ser uniforme em toda a extensão do material. Além disso, os iões responsáveis pelo transporte de carga não estão completamente dissociados uns dos outros para migrarem livremente de um local para outro. Desta forma, para compreendermos a nível microscópico o mecanismo de

condução iónica, bem como alguns dos factores que o podem afectar é necessário debruçarmo-nos sobre duas questões importantes:

- Qual a natureza das espécies iónicas que existem nos electrólitos poliméricos?
- Quais as espécies responsáveis pela condutividade iónica nestes materiais?

#### **1.3.3.2.1.1. Espécies iónicas**

Quando um sal MX é introduzido numa matriz polimérica (solvente), a condutividade iónica,  $\sigma$ , tende a aumentar devido à presença de um maior número de espécies iónicas carregadas na solução. À medida que a concentração de sal aumenta no electrólito polimérico, a mobilidade e a natureza das espécies iónicas irão sofrer alterações, assim como a condutividade iónica dos materiais preparados [23]. A formação de pares iónicos em solução,  $[MX]^0$ , produz espécies neutras, resultando na diminuição da condutividade. Agregados maiores poderão também formar-se em solução, sendo que, apesar de poderem possuir carga eléctrica, como por exemplo  $[M_2X]^+$  ou  $[MX_2]$ , a sua mobilidade será reduzida quando comparada com a dos iões livres, o que irá também afectar a condutividade iónica.

As interacções electrostáticas ião-ião numa solução dependem sobretudo de dois factores: da constante dieléctrica,  $\epsilon$ , do solvente e da concentração dos iões. À medida que a concentração de sal na solução aumenta, a distância interiónica diminui e as interacções ião-ião tornam-se progressivamente mais significativas [22]. A formação de pares iónicos ocorre a concentrações tanto mais baixas quanto menor a constante dieléctrica do solvente. A água possui uma constante dieléctrica elevada ( $\epsilon = 78$ ), sendo um meio muito polarizável devido ao elevado momento dipolar permanente das suas moléculas. Os dipolos orientados associados à solvatação dos iões pelas moléculas de água reduzem o campo efectivo dos iões e, assim, a sua mútua interacção [23]. No caso de matrizes poliméricas como os poliéteres, o valor da constante dieléctrica,  $\epsilon = 5-10$ , é bastante mais baixa do que a da água, sendo por isso de esperar a existência de associações iónicas mesmo para concentrações reduzidas de sal.

Pelo facto de a associação iónica contribuir de forma significativa na condutividade iónica dos electrólitos poliméricos e de forma a se compreender melhor a natureza da associação iónica nestes materiais, têm sido realizados diversos

estudos baseados nas técnicas de espectroscopia de Infra-Vermelho (IV) e Raman [97, 100, 134].

#### 1.3.3.2.1.2. Mobilidade iónica

Quando um sal é dissolvido numa matriz polimérica verifica-se um aumento da condutividade iónica devido à adição de espécies transportadoras de carga. Em sistemas polímero-sal, em que a concentração de sal é baixa, as espécies iónicas presentes no meio são, na sua maioria, iões livres, podendo também existir pares iónicos. As interacções ião-polímero não afectam significativamente a movimentação de outros iões, podendo dizer-se que a mobilidade iónica é independente da concentração de sal [26]. Nesta gama de concentração de sal, o mecanismo de transporte de carga está intimamente relacionado com a movimentação segmental do polímero. À medida que a concentração de sal aumenta na solução verifica-se que os valores de condutividade iónica atingem um máximo, diminuindo de seguida. A diminuição da condutividade, para concentrações de sal elevadas, pode dever-se à diminuição da movimentação segmental do polímero (e aumento da  $T_g$ ), resultado da ligação de espécies iónicas a cadeias adjacentes (“ionic crosslinking”) [22, 98]. Uma outra explicação possível para este fenómeno relaciona-se com a formação de espécies iónicas agregadas imóveis ou com reduzida mobilidade [22, 96-98, 100, 135]

As medidas de condutividade iónica fornecem informação relativa ao transporte total de carga, que pode dever-se à migração ou à difusão das espécies por acção de um campo eléctrico ou de um gradiente de potencial químico, respectivamente. Assim, neste tipo de medições é bastante difícil estabelecer a fracção de corrente transportada pelas espécies catiónicas e aniónicas. Por outro lado, a partir de medidas de transporte ou transferência é possível obtermos informação sobre a mobilidade das diferentes espécies existentes no electrólito. A mobilidade dos catiões de lítio em electrólitos poliméricos é fundamental para a aplicação destes materiais em células secundárias de lítio. Baixos valores de números de transferência do catião lítio, conjuntamente com baixa condutividade iónica do sistema em geral, pode resultar em dispositivos com baixas densidades energéticas e levar a que este material não possa ter qualquer aplicação comercial, nomeadamente em situações de elevadas velocidades de descarga [22].

Se um sal univalente MX for solubilizado num polímero e formar as espécies  $M^+$ ,  $X^-$ ,  $[MX]^0$ ,  $[M_2X]^+$  e  $[MX_2]^-$ , então as medidas de transporte irão permitir compreender e explicar a movimentação de cada uma destas espécies no seio da matriz polimérica.

Nas últimas décadas foram desenvolvidas diferentes técnicas para determinar as propriedades de transporte dos electrólitos poliméricos [136, 137]. Na tabela 5 encontram-se representadas algumas das técnicas utilizadas. Para um sal completamente dissociado, todas as técnicas mencionadas na tabela 1.4 deverão apresentar os mesmos valores de número de transporte,  $t_i$ . Para electrólitos que contêm espécies associadas, quaisquer das técnicas de um dos três grupos da tabela 1.4. deverão apresentar valores semelhantes de  $t_i$  entre si, mas valores diferentes quando comparados com os restantes grupos.

Tabela 1.4. Grupos de técnicas utilizadas para medidas de transporte iónico em electrólitos poliméricos [22].

Grupo I	Grupo II	Grupo III
Hittorf/Tubant	“Radiotracer”	Polarização dc
“Concentration cells”	“Pulsed field gradient NMR”	Métodos de impedância ac

Apesar das discrepâncias existentes entre os diferentes métodos no que concerne aos valores obtidos para os números de transporte em electrólitos poliméricos, pode-se, no entanto, retirar algumas conclusões gerais [26]:

- valores de  $t_{\pm}=1$  são normalmente obtidos em materiais onde o anião está covalentemente ligado à cadeia polimérica, como é o caso dos polielectrólitos;
- valores de  $t$  próximos da unidade são observados em sistemas como PEO-MgCl<sub>2</sub>, onde o catião estabelece interações fortes com os centros coordenadores da cadeia polimérica;
- valores de  $t$  são normalmente superiores aos valores de  $t_{\pm}$ . Estes resultados são consistentes com a ideia de que a mobilidade os aniões é superior à dos catiões, dado que estes interagem mais fortemente com o polímero do que os aniões.

### 1.3.3.3. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos electrólitos poliméricos é um aspecto importante na sua aplicação em dispositivos comerciais. Têm sido publicados alguns estudos que relacionam a degradação térmica dos materiais com a estrutura e composição das matrizes hospedeiras, com o sal adicionado e com a atmosfera envolvente [138-143].

L. Costa e os seus colaboradores estudaram a degradação térmica de complexos baseados em PEO e metais alcalinos e alcalino-terrosos em atmosfera inerte e atmosfera oxidante [138, 140]. Verificaram que a presença de sais na matriz hospedeira PEO reduz a estabilidade térmica do polímero em atmosfera inerte, mas, por outro lado, em atmosfera oxidante o efeito é precisamente o oposto. Aparentemente, os sais de lítio numa atmosfera contendo oxigénio, como o ar, apresentam um efeito estabilizador, uma vez que se observa que o processo de degradação do electrólito polimérico ocorre a um valor de temperatura superior ao do polímero puro. O mecanismo de degradação dos SPEs proposto por estes autores sugere que estes efeitos são explicados, em parte, pela intensidade da interacção entre o catião metálico e os átomos de oxigénio do polímero, bem como pela natureza do anião que constitui o sal. O efeito destabilizador em atmosfera inerte e estabilizador em atmosfera oxidante é maior para catiões polarizáveis. Assim, quanto maior a força de ligação entre o catião metálico e o oxigénio do polímero, menor será a força da ligação C-O, sendo, por isso, necessário menos energia para rompe-la, e menor é a peroxidação das ligações C-H adjacentes. Segundo estes autores, o anião desempenha duas funções no processo de degradação dos materiais: por um lado assume o papel de protecção do catião e, por outro, participa directamente nas reacções de degradação, induzindo a decomposição do material. L. Costa e os seus colaboradores estudaram também a degradação térmica da matriz polimérica PPO dopada com LiBr e Lil, sob atmosfera inerte [143]. Neste trabalho, os autores propõem um mecanismo de degradação dos SPEs preparados semelhantes aos observados com a matriz PEO. G. K. Jones e os seus colaboradores [139] estudaram a estabilidade térmica da matriz polimérica PEO de diferentes pesos moleculares e provenientes de diferentes fabricantes, sob atmosferas inerte e oxidante. Os autores estudaram também a estabilidade térmica de electrólitos poliméricos baseados em PEO de elevada massa molecular e dopado com sais contendo catiões divalentes. Estes investigadores verificaram que de todos os materiais estudados, a matriz PEO de elevado peso molecular era a termicamente mais estável sob atmosfera inerte e a menos estável quando exposta ao ar. Os autores observaram ainda que o processo de

decomposição da matriz PEO dependia também do modo de preparação das matrizes, assim como dos diferentes aditivos adicionados aos polímeros pelo fabricante. No que concerne ao processo de degradação dos electrólitos poliméricos baseados em sais com catiões divalentes, os autores verificaram que a presença de elevadas concentrações de sal na matriz PEO permitia a estabilização do polímero em atmosfera oxidante.

### 1.3.4. Aplicações

Os electrólitos poliméricos sólidos são uma classe de materiais condutores de iões passíveis de ser aplicados numa grande variedade de dispositivos electroquímicos. Estes materiais têm a vantagem de combinar as propriedades de um sólido, mas ao mesmo tempo serem materiais flexíveis com boa condutividade iónica. Desta forma, os SPEs podem ser facilmente produzidos como filmes finos, flexíveis e com grandes áreas superficiais, podendo substituir assim os electrólitos líquidos e sólidos convencionais.

Nesta secção serão mencionadas algumas das aplicações dos electrólitos poliméricos sólidos, embora as perspectivas de aplicação destes materiais abranjam um campo ainda mais vasto.

#### 1.3.4.1. Baterias

O desenvolvimento de electrólitos poliméricos sólidos tem sido impulsionado fundamentalmente pela possibilidade de aplicação destes materiais em células primárias e secundárias (ver secção 1.1.).

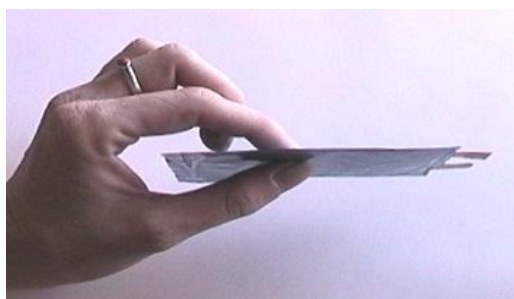


Figura 1.18. Célula ião-polímero baseado num electrólito polimérico sólido desenvolvido pela Voltaflex [144].



Para além de aplicação em dispositivos portáteis ou em sistemas de grande capacidade, os electrólitos poliméricos sólidos estão também a ser desenvolvidos para aplicação em células integradas em veículos eléctricos. Nos últimos anos, inúmeros projectos têm sido financiados por agências mundiais, como a União Europeia, a USABC (“United States Advanced Batteries Consortium”), a LIBES (“Japanese Lithium Battery Energy Storage Technology Research Association”) e programas governamentais, no sentido de serem desenvolvidas células ião-polímero para aplicação em veículos eléctricos. A 3M Company financiada pela USABC tem desenvolvido electrólitos poliméricos sólidos baseados em PEO para aplicação em baterias. As baterias desenvolvidas com este electrólito polimérico, designadas de 3M/HQ, apresentam valores de condutividade iónica entre  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  Scm<sup>-1</sup> para temperaturas de operação entre 60-80°C [145].

Alguns modelos de veículos eléctricos, com características e preços bastante competitivos, estão já a ser lançados no mercado, como é o caso do modelo BlueCar, resultante de uma parceria entre as empresas Pininfarina e Bolloré e com o financiamento da empresa “Electricité de France”[146] (Figura 1.19). Este veículo eléctrico incorpora células baseadas em electrólitos poliméricos sólidos, sendo que em termos de desempenho, constituição do electrólito e estrutura básica, estas células não são muito diferentes das desenvolvidas pela 3M Company [145].

a)



b)



Figura 1.19. a) BlueCar exibido no salão automóvel de Genebra em Março de 2009; b) Bateria LMP (“Lithium Metal Polymer”) integrada no BlueCar.

## 1.3.4.2. Células de combustível

Um outro domínio de aplicação dos electrólitos poliméricos é o fabrico de células de combustível. Estes dispositivos electroquímicos convertem directamente energia química em energia eléctrica e calor. A reacção química global envolve a combinação de hidrogénio com oxigénio dando origem à formação de água. Estes materiais têm a vantagem de serem altamente eficientes e pouco poluentes, podendo ser utilizados como sistemas de emergência, em zonas onde não existe rede eléctrica, em dispositivos portáteis e veículos.

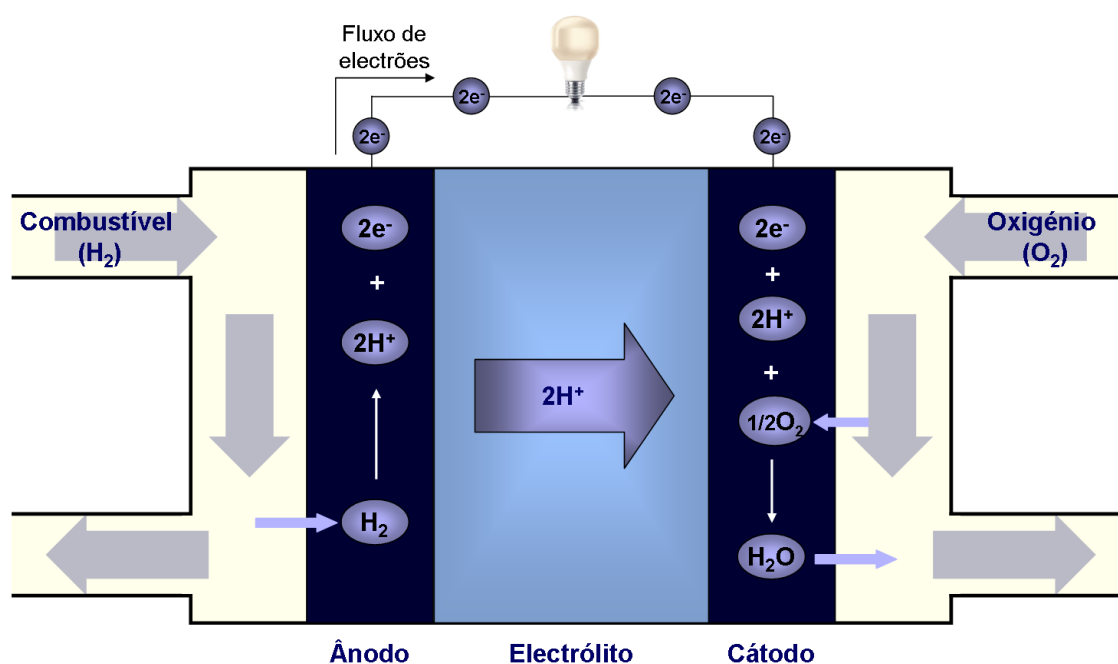


Figura 1.20. Esquema básico de funcionamento de uma célula de combustível. Adaptado da referência [147].

Existem diversos tipos de células de combustível, normalmente designadas pelo nome do eletrólito que utilizam [148]:

- Alcalinas ou AFC (“Alkaline Fuel Cell”);
- de Eletrólito Polimérico ou SPEFC/PEM (“Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell”);
- de Ácido Fosfórico ou PAFC (“Phosphoric Acid Fuel Cell”);
- de Carbonatos Fundidos ou MCFC (“Molten Carbonate Fuel Cell”);
- de Óxido Sólido ou SOFC (“Solid Oxide Fuel Cell”).

Nesta secção será feita uma breve referência às células de combustível de electrólito polimérico, também designadas de células de combustível de membrana polimérica ou membrana de permuta protónica.

Nos últimos anos o desenvolvimento de células de combustível de membrana polimérica tem vindo a crescer significativamente. Uma prova disso são as mais de 6000 patentes registadas entre os anos 2000 e 2003 com este tipo de tecnologia [149].

As células de membrana polimérica têm rendimentos elevados, emissões reduzidas e arranque rápido. Pelo facto de serem leves, pouco volumosas, quando comparadas com outras células de combustível, a SPEFC é o tipo de célula de combustível mais promissora para aplicações em transportes e dispositivos portáteis, podendo também ser utilizada em algumas aplicações estacionárias. Neste tipo de células, o electrólito é uma membrana de permuta iónica, isto é, um polímero condutor iónico [148]. Estes materiais desempenham dois papéis fundamentais: por um lado permitem a separação entre o combustível e o oxidante e, por outro, permitem o transporte de protões do cátodo para o ânodo de forma a completar a reacção redox. Um dos materiais de membrana mais utilizados neste tipo de células é um copolímero derivado do tetrafluoroetileno (Teflon), o Nafion. Este material apresenta como principais vantagens a excelente estabilidade química, elevada condutividade iónica e boa resistência mecânica [147]. A SPEFC opera a temperaturas entre 80°C e 90°C de forma a evitar a deterioração do Nafion, o que implica a utilização de catalisadores e eléctrodos sofisticados e dispendiosos [148].

Recentemente têm sido desenvolvidas SPEFC para temperaturas de operação elevadas, tais como membranas de PFSA (“Perfluorosulfonic acid”) modificadas, membranas de compósitos inorgânicos e polímeros sulfonados, membranas de complexos ácido-base e membranas baseadas em líquidos iónicos [147].

As empresas Mitsubishi Heavy Industries Ltde [150] e Ballard® [151] têm apostado no desenvolvimento de células de membrana de polímero, nomeadamente em aplicações estacionárias, no ramo automóvel, em submarinos (Figura 1.21) ou em sistemas de armazenamento de energia para serem aplicados, por exemplo, em estações espaciais ou em futuras bases lunares.

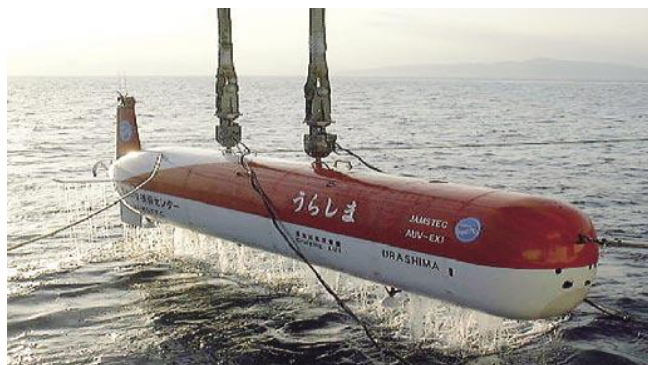


Figura 1.21. Submarino “Urashima” desenvolvido pela JAMSTEC (“Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology”) equipado com uma célula de membrana de polímero de 4 kW e eficiência energética de 54% [152].

### 1.3.4.3. Dispositivos electrocrómicos

Nas últimas décadas, tem crescido o interesse por parte dos investigadores em materiais electrocrómicos para aplicação em dispositivos electroópticos em diferentes áreas da indústria: no ramo automóvel, em vidros e espelhos de reflectância ajustáveis, em dispositivos de informação, como por exemplo mostradores e moduladores ópticos, papel electrónico, na indústria aeroespacial, em visores e janelas para controlo do brilho e no ramo arquitectónico, em janelas inteligentes (“smart windows”) que permitem controlar as transferências de energia em edifícios (Figura 1.22) [153-157].

De uma forma geral, o electrocromismo é definido como uma mudança de coloração do material, persistente, mas reversível, causada pela aplicação de corrente ou potencial eléctrico. Entre os materiais electrocrómicos mais estudados podem-se citar os filmes de óxidos de metais de transição, o azul da Prússia, alguns derivados de cianinas, viológenos e os polímeros condutores.

Um dispositivo electrocrómico (ECD) é essencialmente uma célula electroquímica na qual o eléctrodo electrocrómico é separado do contra-eléctrodo por um electrólito líquido ou sólido, sendo que a mudança de cor ocorre pela carga/descarga da célula electroquímica através da aplicação de uma diferença de potencial [159, 160]. A Figura 1.23 ilustra a configuração de um dispositivo electrocrómico, onde as diferentes camadas constituintes do dispositivo são depositadas em substratos transparentes, que podem ser constituídos por vidro, no caso dos dispositivos convencionais [161], por materiais poliméricos [162] e papel [163], no caso de se pretender um dispositivo flexível.

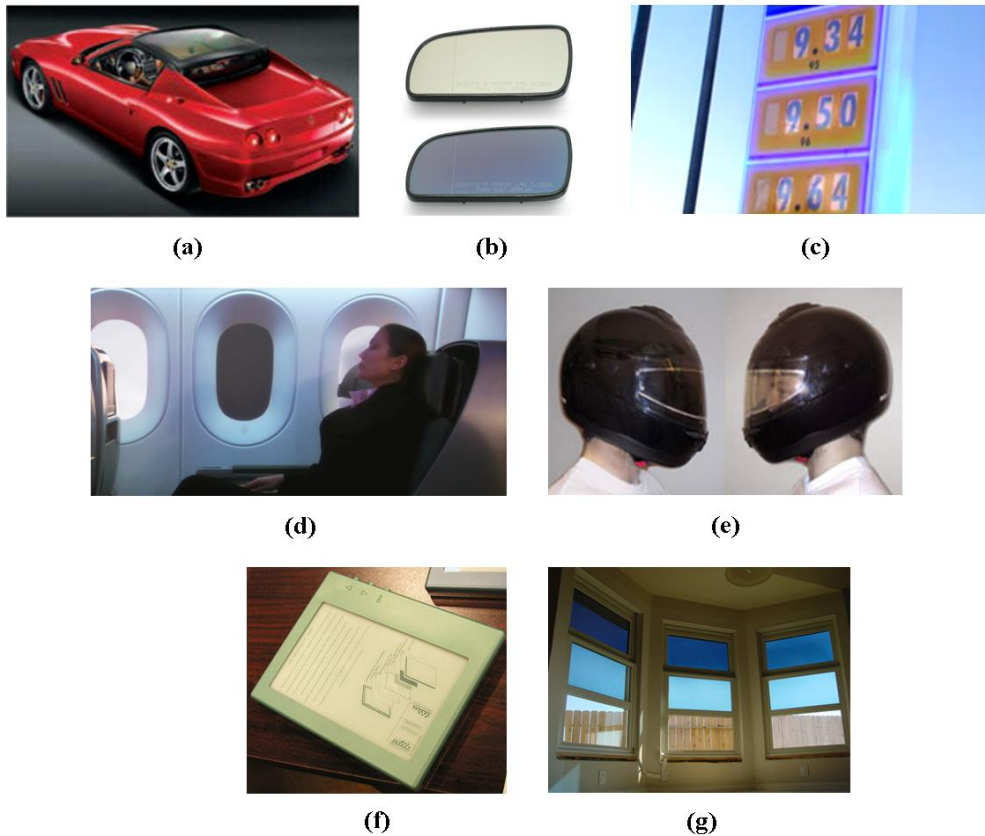


Figura 1.22. Algumas aplicações de dispositivos electrocrómicos: a) Tejadilho com materiais electrocrómicos Saint-Gobain Sekurit® no Ferrari 575 Superamerica; b) Espelhos retrovisores Gentex®; c) Dispositivo de informação da empresa **ChromoGenics AB**; d) Janelas Inteligentes Gentex® no Boeing 787 Dreamliner; e) Visores de capacetes para motociclos [158]; f) Livro electrónico (“E-book”) da empresa Ntera – NanoChromics™ Technology; g) Janelas inteligentes produzidas pela empresa SageGlass®.

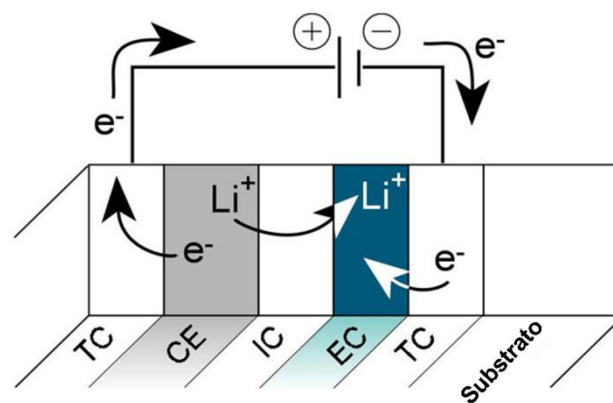
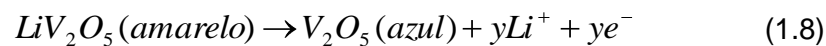
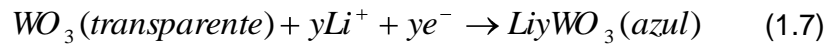


Figura 1.23. Representação esquemática da configuração de um dispositivo electrocrómico [157] em que TC representa a duas camadas condutoras transparentes, CE representa o contra-eléctrodo ou colector iónico, IC representa o condutor iónico, como por exemplo o electrólito polimérico e EC corresponde à camada onde se encontra o material electrocrómico.

Dependendo do tipo de mecanismo, existem dois tipos de electrocromismo: o anódico e o catódico. O electrocromismo catódico está associado à injeção de iões, sendo exemplos deste tipo de materiais os óxidos de tungsténio, titânio, nióbio, molibdénio, etc. O electrocromismo anódico deve-se à extracção de iões, sendo característico em materiais como os óxidos de níquel crómio, ferro, cobalto, etc [164]. As reacções típicas para um material com coloração catódica (equação 1.7) ou com coloração anódica (equação 1.8), utilizando lítio como ião de coloração são:



Para que um dispositivo electrocrómico seja eficiente é necessário que apresente [165]:

- i) elevada eficiência electrocrómica, a qual relaciona a quantidade de carga injectada com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a relação entre a variação óptica e a variação de carga melhor a eficiência electrocrómica do sistema [160]:

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta DO(\lambda)}{Q} (cm^2 C^{-1}) \quad (1.9.)$$

em que

$$\Delta DO = \log\left(\frac{T_0(\lambda)}{T(\lambda)}\right) \quad (1.10.)$$

onde  $\Delta DO(\lambda)$  é o valor da variação da densidade óptica para um determinado comprimento de onda e Q a densidade de carga que atravessa o dispositivo electrocrómico.  $T_0$  e T representam os valores das transmitâncias nos estados transparente e colorido, respectivamente, ambos para um determinado comprimento de onda.

- ii) efeito memória, que está associado à persistência de coloração do material após a interrupção do estímulo eléctrico;
- iii) tempo de resposta curto, definido como o tempo que o material leva para alterar a sua coloração em resposta ao estímulo eléctrico;
- iv) boa estabilidade e durabilidade.

À semelhança de uma célula galvânica, um dos componentes fundamentais de um dispositivo electrocrómico é o condutor iónico. A utilização de SPEs em dispositivos electrocrómicos favorecerá a sua processabilidade, uma vez que eliminam os problemas associados à utilização de electrólitos líquidos ou de sólidos não poliméricos. Para além de serem condutores iónicos, os SPEs poderão também funcionar como materiais adesivos e selantes, dado que pelo facto de serem flexíveis permitem um bom contacto entre os materiais adjacentes. Alguns exemplos de matrizes poliméricas com bom desempenho em dispositivos electrocrómicos incluem [22; 166-175]:

- i) poli(óxido de etileno), poli(propileno glicol)-poli(metil metacrilato), poliuretano-poli(óxido de etileno), PAN-EC-PC, Hydrin-C, pPEGMA (matrizes condutoras de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ );
- ii) poli(imina de etileno), polivinilpirrolidona, poli-2-acrilamido-2-metil-ácido propanosulfónico (matrizes condutoras de  $\text{H}^+$ ).

A empresa Acreo [176] lançou em 2007 o “PaperDisplay” (Figura 1.24), um dispositivo electrocrómico para aplicação em dispositivos de informação, no qual o condutor iónico é um electrólito polimérico sólido.



Figura 1.24. “PaperDisplay” desenvolvido pela Acreo [177].

#### 1.3.4.4. Células fotoelectroquímicas

As células fotoelectroquímicas são dispositivos fotovoltaicos baseados na associação de dois eléctrodos separados por um electrólito contendo um par redox, como  $\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{I}_2$  ou  $\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}/\text{S}_{x+1}^{2-}$  [22]. Estes sistemas são constituídos por um eléctrodo transparente, o fotoeléctrodo, semi-condutor de tipo-n que, quando iluminado estimula a oxidação da forma reduzida presente no electrólito. Simultaneamente, ocorre no contra-eléctrodo a redução da forma oxidante conjugada. O electrólito constitui o meio

de difusão das espécies envolvidas neste processo electroquímico cíclico [22]. Os contra-eléctodos normalmente utilizados são constituídos por ITO (InSnO) devido ao facto de serem materiais transparentes, de fácil preparação, electroquimicamente estáveis e com boas características de condução electrónica.

A utilização de electrólitos poliméricos neste tipo de dispositivos é vantajosa, na medida em que elimina problemas associados à fotocorrosão e reacções químicas adversas na interface do semiconductor envolvendo o solvente electrolítico, que limitam o tempo de vida de células fotoelectroquímicas baseadas em electrólitos líquidos. Além disso, a introdução de electrólitos poliméricos nestes dispositivos permite também o aumento da estabilidade dos eléctrodos e da transparência, bem como a redução da espessura ocupada pelo electrólito. Skotheim e os seus colaboradores foram os primeiros investigadores a desenvolver um dispositivo fotoelectrónico contendo um electrólito polimérico sólido (Figura 1.25.a))[178, 179]. O SPE utilizado nestes dispositivos era baseado em PEO, sendo que o dispositivo apresentava uma reduzida eficiência de conversão de energia (<2%), mas, por outro lado, um comportamento estável. Yahannes e os seus colaboradores [180] construíram células fotoelectroquímicas baseadas em polímeros condutores e electrólitos poliméricos sólidos. O desempenho deste tipo de dispositivos é, no entanto, inferior aos dos dispositivos baseados em electrólitos líquidos.

Em 1991, um grupo de investigação na Suíça, do Instituto Federal de Tecnologia, sob a orientação do Professor Michael Grätzel, desenvolveu a célula fotovoltaica de Grätzel [181] (também designadas de “Dye-sensitized solar cells”) (Figura 1.25.b)). Estas células fotoelectroquímicas são constituídas principalmente por moléculas de um corante (“dye”), um semiconductor nanocristalino ( $\text{TiO}_2$ , dióxido de titânio), um electrólito (solução de Iodo), dois eléctrodos de vidro com uma camada condutora e transparente ( $\text{SnO}_2$ ) e um catalisador (grafite ou platina). Estes dispositivos, pelo facto de não recorrerem à utilização de silício, possuem um custo de fabrico mais baixo, apresentando também elevada estabilidade e eficiência energética. De forma a substituir o electrólito líquido utilizado nas células de Grätzel convencionais, alguns autores propuseram a utilização de eletrólitos poliméricos sólidos, como por exemplo SPEs baseados em Hydrin-C e sais de sódio contendo um par óxido-redutor como  $\text{I}^-/\text{I}_2$  [175, 182, 183]. O desempenho, eficiência e estabilidade destes dispositivos indicam que a aplicação de SPEs em dispositivos comerciais poderá não estar muito distante.



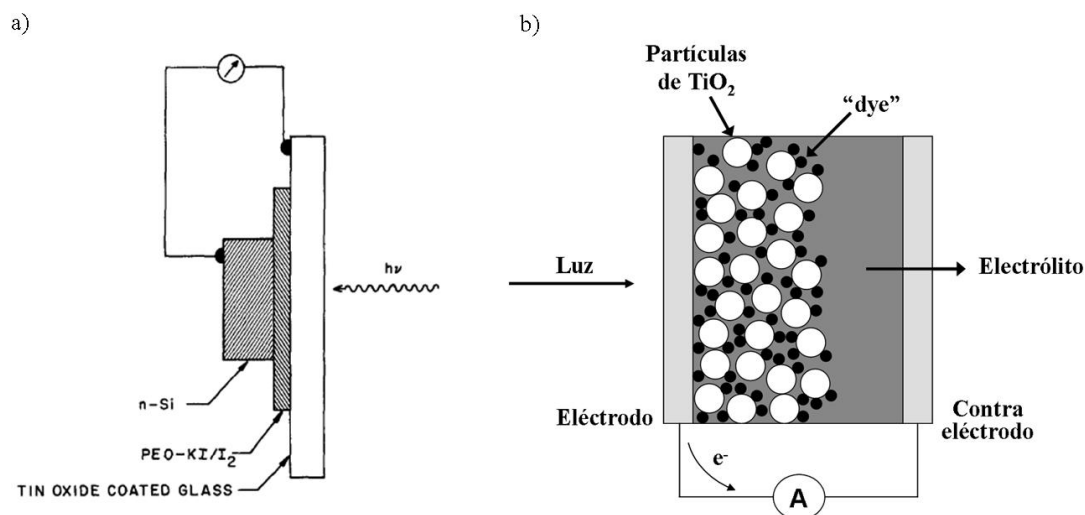


Figura 1.25. Representação esquemática de células fotoelectroquímicas: a) Dispositivo utilizado por Skotheim e Lundstrom [178]; b) Célula de Grätzel convencional. Adaptada da referência [184].

### 1.3.4.5. Sensores

Uma outra das aplicações possíveis para os electrólitos poliméricos sólidos é em sensores. Através de medidas de impedância electroquímica, electrólitos poliméricos baseados em PPO e PEO e sais alcalinos têm sido utilizados como sensores de humidade [185]. Os SPEs têm sido também aplicados em sensores de gases, como  $\text{NO}_2$ , [186, 187], etanol [188],  $\text{O}_2$  [189] e  $\text{CO}_2$  [190]. O sensor de  $\text{CO}_2$  encontra-se representado esquematicamente na Figura 1.26, tendo apresentado uma estabilidade superior aos sensores de  $\text{CO}_2$  baseados em electrólitos líquidos.

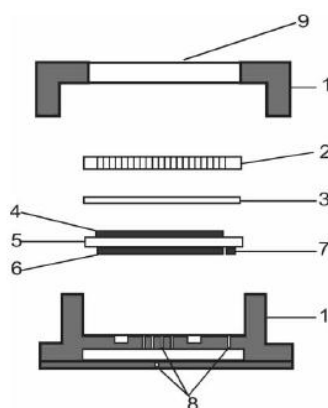


Figura 1.26. Representação esquemática de um sensor de  $\text{CO}_2$  baseado num electrólito polimérico sólido. Legenda: 1- invólucro superior; 2- invólucro inferior de teflon perfurado; 3- membrana de teflon; 4-eléctrodo de trabalho; 5-membrana de Nafion; 6- contra-eléctrodo; 7- eléctrodo de referência; 8- abertura para a atmosfera exterior; 9- entrada da amostra de gás [190].

#### 1.3.4.6. Aplicações médicas e farmacêuticas

Nos últimos anos, têm sido publicados alguns estudos sobre a aplicação de electrólitos poliméricos sólidos na área da medicina e farmacologia. Sansiñena e os seus colaboradores efectuaram estudos sobre o desenvolvimento de músculos artificiais baseados em polipirrola (PPy) e SPEs baseados em poli(epiclorohydrin-co-óxido de etileno) e perclorato de lítio [191]. Outros autores [192] têm também estudado a possibilidade da utilização de electrólitos poliméricos como materiais de suporte para medicamentos em processos de transporte através da pele. Esta técnica, designada de iontoforese, é uma técnica não invasiva de administração de agentes iónicos terapêuticos que utiliza a corrente eléctrica para aumentar a transferência transdermal de uma variedade de medicamentos. Existe um grande número de matrizes poliméricas que podem ser utilizadas nesta área, como é caso do PEO. As matrizes de PEO são capazes de dissolver moléculas de cloreto de lítio (LiCl), essenciais no tratamento de doentes maníaco-depressivos.

Ao longo deste capítulo pretendeu-se efectuar uma breve abordagem ao conceito de electrólitos poliméricos sólidos, bem como das actuais e potenciais aplicações destes materiais nos mais diversos ramos da Ciência. Esta área de investigação tem tido um crescimento muito acentuado nos últimos anos. Por um lado, as relações de interdisciplinaridade geradas no meio científico oferecem a possibilidade de desenvolver novos materiais com propriedades e arquitecturas inovadoras, por outro, a cada vez mais exigente sociedade actual, caracterizada também por uma forte consciência ambiental, procura com a utilização de dispositivos electroquímicos maior eficiência energética. Na intersecção destas duas realidades, tem sido possível desenvolver e produzir materiais que satisfazem igualmente objectivos económicos e ambientais, tais como, baixo custo de produção, maior resistência mecânica, baixa toxicidade e elevado desempenho. Os electrólitos poliméricos sólidos são materiais que, para além de possuírem as propriedades anteriormente referidas, possuem igualmente características que permitem a sua aplicação num leque bastante vasto de dispositivos electroquímicos. Importa aqui destacar a possibilidade de preparação de SPEs na forma de filmes finos e flexíveis, capazes de suportar variações de volume dos materiais de eléctrodo durante a reacção da célula, sem a ocorrência de derrame ou evaporação de componentes líquidos. Esta vantagem de se produzirem filmes finos de SPEs é, sem dúvida, uma das grandes apostas dos fabricantes, dado que torna possível a construção de dispositivos pequenos e de design diversificado. Outra questão relevante em termos do panorama actual do consumo energético, relaciona-se com o armazenamento de energia. Tal como refere o programa do XVIII Governo de Portugal [193], um dos seus elementos estruturantes é a política ambiental, em especial no que se refere à atenção da problemática da eficiência energética e da redução da dependência energética portuguesa através de um importante investimento nas energias renováveis. Desta forma, e com o desenvolvimento das tecnologias de produção de energias renováveis, a necessidade de armazenamento de energia aumentará significativamente. Também neste sector, o desenvolvimento de materiais para sistemas de armazenamento mais eficazes torna-se, assim, premente, onde os electrólitos poliméricos sólidos assumirão um papel fundamental.

As aplicações dos electrólitos poliméricos sólidos decerto não se esgotam nesta temática, dado que estas tenderão a acompanhar e contribuir para as múltiplas transformações e evoluções que nos conduzirão à sociedade futura.

#### 1.4. Referências Bibliográficas

- [1] International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2009, <http://www.iea.org/about/copyright.asp>
- [2] Iowa Stored Energy Park (ISEP), [http://www.isepa.com/about\\_isep.asp](http://www.isepa.com/about_isep.asp), 2010.
- [3] Fritz Crotofino, Klaus-Uwe Mohmeyer, Dr. Roland Scharf, Huntorf CAES: More than 20 Years of Successful Operation, Spring 2001 Meeting, Orlando, Florida, USA, 15-18 April, 2001.
- [4] Central Hidroeléctrica do Alqueva, [http://www.edia.pt/portal/page?\\_pageid=53,1&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.edia.pt/portal/page?_pageid=53,1&_dad=portal&_schema=PORTAL), 2010.
- [5] Beacon Power, <http://www.beaconpower.com/products/EnergyStorageSystems/flywheels.htm>, 2010.
- [6] Electricity Storage Association, [http://www.electricitystorage.org/site/technologies/lead-acid\\_batteries/](http://www.electricitystorage.org/site/technologies/lead-acid_batteries/), 2010.
- [7] Sony, [www.sony.net](http://www.sony.net), 2010.
- [8] Battery Association of Japan, <http://www.baj.or.jp/e/index.html>, 2010.
- [9] D. Linden, em Handbook of Batteries, McGraw-Hill, Inc., USA, 2ª Edição, 1995.
- [10] (a) [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries\\_zn\\_c.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_c.php); (b) D. Linden, em Handbook of Batteries, McGraw-Hill, Inc., EUA, 2ª Edição, 1995, Cap.7; (c) <http://www.duracell.com/oem/Pdf/others/ATB-full.pdf>; (d) [http://www.duracell.com/oem/primary/Zinc/zinc\\_air\\_tech.asp](http://www.duracell.com/oem/primary/Zinc/zinc_air_tech.asp); (e) [http://www.zenipower.com/english/kenfortpl/2006/03/zenipower\\_ee\\_ymy\\_0603/pdf/introduction.pdf](http://www.zenipower.com/english/kenfortpl/2006/03/zenipower_ee_ymy_0603/pdf/introduction.pdf); (f) <http://www.tadiranbat.com/index.php>.
- [11] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359.
- [12] M. Lazzari, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 773.
- [13] B. Scrosati, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2776.
- [14] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303.
- [15] M. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, em Fast Ion Transport in Solids, eds. P. Vashishta, J.-N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdão, 1979, pág. 131.
- [16] M. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot em Extended Abstracts Second International Conference on Solid Electrolytes, St Andrews, Scotland, 1978.
- [17] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, J. Power Sources 88 (2000) 169.
- [18] M. Gauthier, A. Bé1anger, P. Bouchard, B. Kapfer, S. Ricard, G. Vassort, M. Armand, J.Y. Sanchez, L. Krause, J. Power Sources 54 (1995) 163.
- [19] K. Naoi, em Handbook of Solid State Batteries & Capacitors, ed. M. Z. A. Munshi, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapura, 1995, Cap. 17.

- [20] M. Z. A. Munshi, em Handbook of Solid State Batteries & Capacitors, ed. M. Z. A. Munshi, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapura, 1995, Cap.19.
- [21] D. Fauteux, A. Massucco, M. Mclin, M. Van Buren, J. Shi, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2185.
- [22] F. M. Gray, em Polymer Electrolytes, The Royal Society Monographs, Reino Unido, 1ª Edição, 1997, Cap. 1, 2 e 4.
- [23] P. Bruce, em Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, Reino Unido, 1ª Edição, 1995, Cap. 1, 5 e 6.
- [24] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* 14 (1973) 589.
- [25] P. V. Wright, *Br. Polymer* 7 (1975) 319.
- [26] C. A. Vincent, em Electrochemical Science and Technology of Polymers, Vol. 2, ed. R. G. Linford, Elsevier, Londres, 1990, Cap. 2.
- [27] F. M. Gray, em Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological Applications, VCH Publishers, Reino Unido, 1ª Edição, 1991, Cap. 2-4, 6 e 10.
- [28] B. B. Owens, P. M. Skarstad, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 665.
- [29] D. Rani, em Handbook of Solid State Batteries & Capacitors, ed. M. Z. A. Munshi, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapura, 1995, Cap.5.
- [30] B. Scrosati, C. A. Vincent, *MRS Bulletin* 25 (2000) 28.
- [31] R. C. Agrawal, G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 223001.
- [32] L. Dominguez, W. H. Meyer, *Solid State Ionics* 29-30 (1988) 941.
- [33] G. Feuilleade, P. Perche, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 63.
- [34] G.B. Appetecchi, G. Dautzenberg, B. Scrosati, *J. Electrochem Soc.* 143 (1996) 6.
- [35] M. Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Mizoguchi, I. Shinohara, E. Tsuchida, K. Tsunemi, *Makromol. Chem.-Rapid. Commun.* 2 (1981) 741.
- [36] Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kudo, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1845.
- [37] H. Ohno, H. Matsuda, K. Mizoguchi, and E. Tsuchida, *Polym. Bull.* 7 (1982) 271.
- [38] M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara., *J Appl Polym Sci* 27 (1982) 27.
- [39] G. B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 991.
- [40] J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *J. Power Sources* 77 (1999) 183.
- [41] A. Manuel Stephan, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 21.
- [42] F. Gray, M. Armand, em Energy Storage Systems for Electronics, ed. T. Osaka, M. Datta Gordon and Breach Science Publishers, Amesterdão, 1ª Edição, 2000, Cap. 10.
- [43] M. B. Armand, em Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 1.
- [44] Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules* 6 (1973) 672.

- [45] R. Morrison, R. Boyd, em *Organic Chemistry*, Prentice-Hall Inc., USA, 6ª Edição, 1992, Cap. 6.
- [46] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* 11 (1983) 91.
- [47] M. Watanabe, N. Ogata, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R. MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 3.
- [48] D. Baril, C. Michot, M. Armand, *Solid State Ionics* 94 (1997) 35.
- [49] J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, J. R. M. Giles, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 81.
- [50] S. Nagae, H. M. Nekoomanesh, C. Booth, *Solid State Ionics* 53 (1992) 1118.
- [51] C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth, J. R. M. Giles, *Brit. Polym. J.* 20 (1988) 289.
- [52] J. P. Lemmon, M. M. Lemer, *Macromolecules* 25 (1992) 2907.
- [53] F. M. Gray, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 637.
- [54] M. Cui, J. Guo, H. Xie, Z. Wu, S. Qiu, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 1739.
- [55] I. M. Ismail, J. R. Owen, *Solid State Ionics* 85 (1996) 163.
- [56] X. Andrieu, J. F. Fauvarquet, A. Goux, T. Hamaide, R. M'Hamdi, T. Vicedo, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2295.
- [57] P. Passiniemi, S. Takkumaki, J. Kankare, M. Syrjama, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1001.
- [58] J. Pryluski, W. Wieczorek, Z. Florjanczik, W. Krawiec, *Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, 1989, Extended Abstracts, pág. 56.
- [59] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 117.
- [60] R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Katoaka, S. Saito, *Macromolecules* 16 (1983) 849.
- [61] C.K. Chiang, G.T. Davis, C.A. Harding, *Solid State Ionics* 18 & 19 (1986) 300.
- [62] C. S. Harris, D. F. Shriver, M. A. Ratner, *Macromolecules* 19 (1986) 987.
- [63] P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. E. Austin, H. R. Allcock, *J. Am. Chem Soc.* 106 (1984) 6854.
- [64] P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. E. Austin, H. R. Allcock, *Solid State Ionics*, 18/19 (1986) 258.
- [65] H. Allcock, M. Napierala, D. Olmeijer, C. Cameron, S. Kuharcik, C. Reed, S. O'Connor, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1145.
- [66] H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky, D. F. Shriver, *Macromolecules* 19 (1986) 1508.
- [67] K. M. Abraham, M. Alamgir, *Chem Mater* 3 (1991) 339.
- [68] Y. W. Chen-Yang, J. J. Hwang, F. H. Chang, *Macromolecules* 30 (1997) 3825.

- [69] S. Kohjiya, T. Kawabata, S. Yamashita, Y. Shibata, Second International Symposium on Polymer Electrolytes, 1989, Extended Abstracts, pág. 75.
- [70] R. Spindler, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3036.
- [71] K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. Polym. Let.* 22 (1984) 659.
- [72] S. Kohjiya, T. Kawabata, K. Maeda, S. Yamashita, Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, p.187.
- [73] I. M. Khan, Y. Yuan, D. Fish, E. Wu, J. Smid, *Macromolecules* 21 (1988) 2684.
- [74] R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, R. West, *Macromolecules* 34 (2001) 931.
- [75] H. Cheradame, J. F. LeNest, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R. MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap.5.
- [76] F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent, J. R. M. Giles, *Macromolecules* 21 (1988) 392.
- [77] J.R.M. Giles, F.M. Gray, J.R. MacCallum, C.A. Vincent, *Polymer* 28 (1987) 1977.
- [78] W. Wieczorek and J. R. Stevens, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1529.
- [79] C. Schoenenberger, J. F. Le Nest, A. Gandini, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2281.
- [80] A. Pawlicka, A.C. Sabadini, E. Raphael, D.C. Dragunski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 485 (2008) 56/ [804].
- [81] A.K. Arof, S.R. Majid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 484 (2008) 473.
- [82] A. Pawlicka, M. Danczuk, W. Wieczorek, E. Zygadlo-Monikowska, *J. Phys.Chem. A.* 112 (2008) 8888.
- [83] S. Fuentes, P.J. Retuert, G. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1417.
- [84] P. Velazquez-Morales, J.-F. Le Nest, A. Gandini, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1275
- [85] E. Raphael, C. O. Avellaneda, B. Manzolli, A. Pawlicka, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1455.
- [86] D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1404.
- [87] D.F. Vieira, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 485 (2008) 95/[843].
- [88] W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Solid State Ionics* 18/19 (1986) 295.
- [89] G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, M. Sanesi, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1009.
- [90] M. Armand, W. Gorecki, R. Andrani, Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, p.91.
- [91] S.D. Brown, S.G. Greenbaum, M.G. McLin, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, *Solid State Ionics* 67 (1994) 257.

- [92] J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 34 (1996) 3465.
- [93] C. J. Brinker, G. W. Scherer, em *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [94] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Rev.* 88 (1988) 109
- [95] M. Anne Mehta, PhD Thesis, University of St. Andrews, Reino Unido, 1992.
- [96] B. L. Papke, R. Dupon, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Solid State Ionics* 5 (1981) 685.
- [97] B. L. Papke, M. A. Ratner, and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1434.
- [98] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 3187.
- [99] L. M. Torell, S. Shantz, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 2, ed. J. R. MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap.1.
- [100] R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6247.
- [101] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [102] P. G. Bruce, F. Krok, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* 27 (1988) 81
- [103] Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>, 2010.
- [104] 3M, <http://www.3m.com/index.html?change=true>, 2010.
- [105] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A586.
- [106] A. Webber, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2586
- [107] G. B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1171.
- [108] L. A. Dominey, em *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Vol.5, ed. G. Pistoia, Elsevier Science, Amesterdão, 1994, Cap. 4.
- [109] F. Kita, H. Sakata, S. Sinomoto, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. V. Pavlenko, Y. L. Yagupolskii, *J. Power Sources* 90 (2000) 27.
- [110] Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, O. R. Monteiro, I. G. Brown, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999)1310.
- [111] P. Villano, M. Carewska, G. B. Appetecchi, and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*149 (2002) A1282.
- [112] J.M. Cowie, em *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Blackie Academic & Professional, Reino Unido, 2ª Edição, 1994.
- [113] L. Yang, A. Zhang, B. Qiu, J. Yin, Q. Liu, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1029.
- [114] J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* 2 (1981) 347.
- [115] R. Neat, M. Glasse, R. Linford, *Solid State Ionics* 18&19 (1986) 1088.



- [116] P. V. Wright in *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 2, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 3.
- [117] F. L. Tanzella, W. Bailey, D. Frydrych, G. C. Farrington, H. S. Story, *Solid State Ionics* 5 (1981)681.
- [118] J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* 7 (1982) 81.
- [119] R. D. Armstrong, M. D. Clarke, *Solid State Ionics* 11 (1984) 305.
- [120] M. M. Nicholson, T. P. Weismuller, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 89.
- [121] F. M. Gray, *Eur. Polym. J.* 24 (1988) 1009.
- [122] A. Lauenstein, A. Johansson, J. Tegenfeldt, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1819.
- [123] B. Scrosati, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 10.
- [124] D. Fauteux, J. Prud'homme, P. E. Harvey, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 923.
- [125] M. Armand, *Solid State Ionics* 9&10 (1983) 745.
- [126] R. A. Reed, T. T. Wooster, R. W. Murray, D. R. Yaniv, J. S. Tonge, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2565.
- [127] M. A. Ratner, A. Nitzan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989)19.
- [128] M. A. Ratner, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 7.
- [129] W. H. Meyer, *Adv. Mater.* 10 (1998) 439.
- [130] M. Armand, *Adv. Mater.* 2 (1990) 278.
- [131] S. D. Druger, M. A. Ratner, A. Nitzan, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 1115.
- [132] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, P.G. Bruce, *Nature* 412 (2001) 520.
- [133] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4619.
- [134] I. Rey, J. C. Lassègues, J. Grodin, L. Servant, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1505.
- [135] M. C. Lonercan, D. F. Shriver, M. A. Ratner, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2041.
- [136] A. Ferry, M. M. Doeff, L. C. DeJonghe, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1387.
- [137] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Faraday Discuss. Chem. Soc* 88 (1989) 4.
- [138] L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. D. Ingram, M. Y. Qureshi, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pág.49.
- [139] G. K. Jones, G. C. Farrington, A. R. McGhie, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pág. 239.
- [140] L. Costa, A. L. Gad, G. Camino, *Macromolecules* 25 (1992) 5512.
- [141] G. G. Cameron, M. D. Ingram, M. Y. Qureshi, H. M. Gearing, L. Costa, G. Camino, *Eur. Polym. J.* 25 (1989) 779.

- [142] T. Shodai, B. B. Owens, H. Ohtsuka, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2978.
- [143] L. Costa, G. Camino, M. P. Luda, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, Polym. Degrad. Stabil. 48 (1995) 325.
- [144] VoltaFlex Corporation, <http://www.voltaflex.com/>, 2009.
- [145] F. R. Kalhammer, Solid State Ionics 135 (2000) 315
- [146] <http://www.bluecar.fr/en/pages-accueil>, 2010.
- [147] J. S. Lee, N. D. Quan, J. M. Hwang, S. D. Lee, H. Kim, H. Lee, H. S. Kim, J. Ind. Eng. Chem. 12 (2006) 175.
- [148] L. Alcácer em Pilhas de Combustível, Boletim SPQ, 114 (2009) 35.
- [149] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. Membr. Sci. 259 (2005) 10.
- [150] Mitsubishi Heavy Industries Europe LTD, [http://www.mhie.com/mhie\\_intro.html](http://www.mhie.com/mhie_intro.html), 2010.
- [151] Ballard Power Systems Inc., <http://www.ballard.com/>, 2010.
- [152] T. Gengo, Y. Kobayashi, Y. Mori, H. Hirayama, T. Tani, S. Ohmoto, S. Tsurumaki, Mitsubishi Heavy Industries Ltd., Technical Review 45 (2008) 37.
- [153] Gentex Corporation, <http://www.gentex.com/automotive.html>, 2010.
- [154] Saint-Gobain Sekurit, <http://www.saint-gobain-sekurit.com/en/index.asp>, 2010.
- [155] *ChromoGenics* AB, [http://www.chromogenics.com/index\\_eng.htm](http://www.chromogenics.com/index_eng.htm), 2010.
- [156] NTERA, <http://www.ntera.com/>, 2010.
- [157] SAGE Electrochromics Inc, <http://www.sage-ec.com/index.html>, 2010.
- [158] C. G. Granqvist, Nature Materials 5 (2006) 89.
- [159] M. Mastragostino, Applications of Electroactive Polymers, ed. B. Scrosati, Chapman and Hall, Londres, 1993, Cap. 7.
- [160] K.-H. Heckner, A. Kraft, Solid State Ionics 152– 153 (2002) 899.
- [161] C. G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G. A. Niklasson, D. Ronnow, M. S. Mattsson, M. Veszelei, G. Vaivars, Solar Energy 63 (1998) 199.
- [162] A. Azens, E. Avendano, J. Backholm, L. Berggren, G. Gustavsson, R. Karmhag, G.A. Niklasson, A. Roos, C.G. Granqvist, Mater. Sci. Eng., B 119 (2005) 214.
- [163] N. Correia, C. Costa, A. Gonçalves, S. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, Ciência & Tecnologia dos Materiais, 21 (2009) 2.
- [164] B. Scrosati, Applications of Electroactive Polymers, ed. B. Scrosati, Chapman and Hall, Londres, 1993, Cap. 8.
- [165] A. A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A.G MacDiarmid, J. R. Reynolds, Chem. Mater. 16 (2004) 4401.

- [166] W. A. Gazotti Jr., G. Casalbore-Miceli, A. Geri, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.* 10 (1998) 60.
- [167] W. A. Gazotti Jr., G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1522.
- [168] W.A. Gazotti Jr., G. Casalbore-Miceli, S. Mitzakoff, A. Geri, M.C. Gallazzi, M.-A. De Paoli, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1965.
- [169] M.-A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E. M. Giroto, W.A. Gazotti, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2983.
- [170] W.A. Gazotti Jr., M.-A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, G. Zotti, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 753.
- [171] E. M. Giroto, M.-A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.* 10 (1999) 394.
- [172] Marco-A. De Paoli, A. Zanelli, M. Mastragostino, A.M. Rocco, *J. Electroanal. Chem.* 435 (1997) 217.
- [173] A.S. Ribeiro, D.A. Machado, P. Faria dos Santos Filho, M.-A. De Paoli, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 243.
- [174] G. Di Marco, M. Lanza, A. Pennisi, F. Simone, *Solid State Ionics* 127 (2000) 23.
- [175] M.-A. De Paoli, A.F. Nogueira, D.A. Machado, C. Longo, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4243.
- [176] Acro AB, <http://www.acreo.se/>, 2010.
- [177] PaperDisplay, <http://www.paperdisplay.se/tabid/2197/Default.aspx>, 2010.
- [178] T. Skotheim, I. Lundstrom, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 894.
- [179] T. A. Skotheim, O. Inganas, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2116.
- [180] T. Yohannes, The International Society for Optical Engineering, SPIE Newsroom, (2007) 10.1117/2.1200701.0526.
- [181] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737
- [182] A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.* 13 (2001) 825.
- [183] A. F. Nogueira, M.-A. De Paoli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 135.
- [184] G. J. Meyer, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 652.
- [185] Sadaoka, Y., Sakai, Y. and Akiyama, H., *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 235.
- [186] K. Nagashima, K. Meguro, T. Hobo, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 336 (1990) 571.
- [187] K. Nagashima, T. Hobo, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 480.
- [188] P. Millet, A. Michas, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 933.
- [189] H. Zhou, H. T. Sun, P. C. Hsi, US Patent 7258773, 2007.
- [190] Y. Wang, H. Yan, J. Liu, *Anal. Lett.* 38 (2005) 2057.
- [191] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, a T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca, Marco-A. De Paoli, *Chem. Commun.* (1997) 2217.
- [192] R.J. Latham, R.G. Linford and W.S. Schlindwein, *Ionics* 9 (2003) 41.

[193] Programa do XVIII Governo de Portugal, <http://www.portugal.gov.pt/pt/GC18/Governo/ProgramaGoverno/Pages/ProgramaGoverno.aspx>, 2010.

---

# CAPÍTULO 2

## MATERIAIS HÍBRIDOS O-I OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL

**O**s materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma classe de materiais com propriedades únicas, pois combinam numa única matriz as propriedades das fases orgânica e inorgânica. A multifuncionalidade destes materiais possibilita uma vasta gama de aplicações, despertando interesse na síntese e caracterização de novos sistemas.

Neste capítulo pretende-se fazer uma breve referência aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, bem como ao seu processo de síntese, o método sol-gel.



## 2.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

A criação de novos materiais destinados a aplicações inovadoras é um dos mais importantes desafios a nível científico e tecnológico dos nossos dias. Esta crescente procura por materiais com elevado desempenho tem levado investigadores a combinar ao nível molecular propriedades de componentes orgânicos com as dos inorgânicos, resultando em novos materiais denominados de híbridos orgânico-inorgânicos (O-I) [1, 2].

O desenvolvimento desta área foi mais significativo a partir da década de 80, devido ao trabalho pioneiro efectuado por Schmidt e seus colaboradores [1]. Os materiais híbridos sintetizados foram designados de ORMOSILS (ORganically MODified SILicates), ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) e CERAMERS (CERamic polyMERS). O grande interesse nestes materiais deve-se ao facto de serem materiais que apresentam boas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, além de uma pureza controlada, dado que são obtidos a partir de precursores puros. Estes materiais surgem, assim, como uma alternativa para suprir as limitações dos materiais ditos convencionais, ou seja, materiais orgânicos ou inorgânicos nas suas formas puras.

De acordo com a natureza das interacções que se estabelecem entre os componentes orgânico e inorgânico, os materiais híbridos O-I podem ser divididos em duas classes distintas [3]:

### *i) Materiais híbridos O-I de **Classe I***

Encontram-se incluídos nesta classe de materiais todos os sistemas híbridos nos quais os componentes orgânico e inorgânico interagem por intermédio de ligações fracas, tais como ligações do tipo Van der Waals, ligações de hidrogénio ou ainda forças electrostáticas. Os materiais híbridos de Classe I podem ser descritos como micro ou nanocompósitos nos quais uma das partes (orgânica ou inorgânica) está dispersa na outra, que actua como matriz hospedeira (Figura 2.1.).

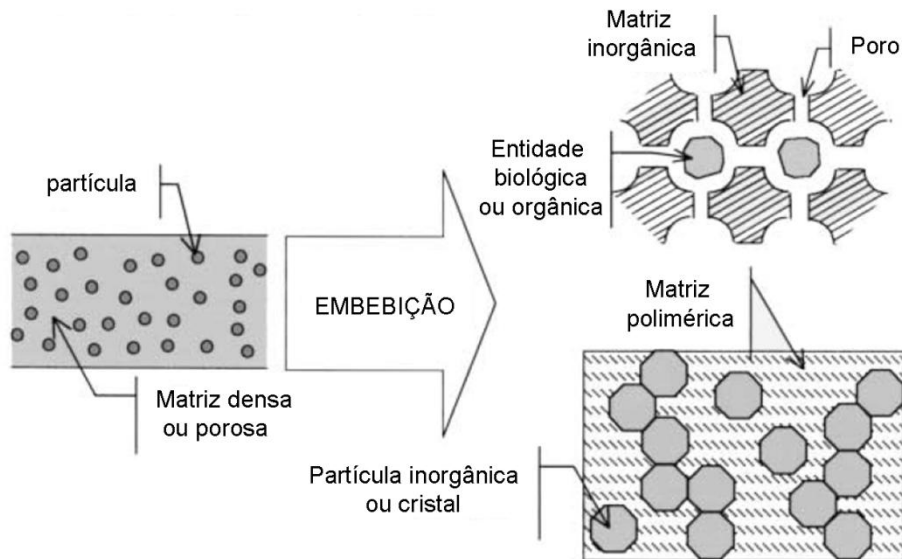


Figura 2.1. Materiais híbridos O-I de Classe I constituídos por espécies orgânicas ou inorgânicas embebidas numa matriz inorgânica ou orgânica. Figura adaptada da referência [4].

ii) *Materiais híbridos O-I de Classe II*

Os materiais de Classe II são estruturas híbridas nas quais os componentes orgânico e inorgânico se ligam entre si através de ligações químicas fortes (covalentes, iono-covalentes ou ligações ácido-base) (Figura 2.2.).

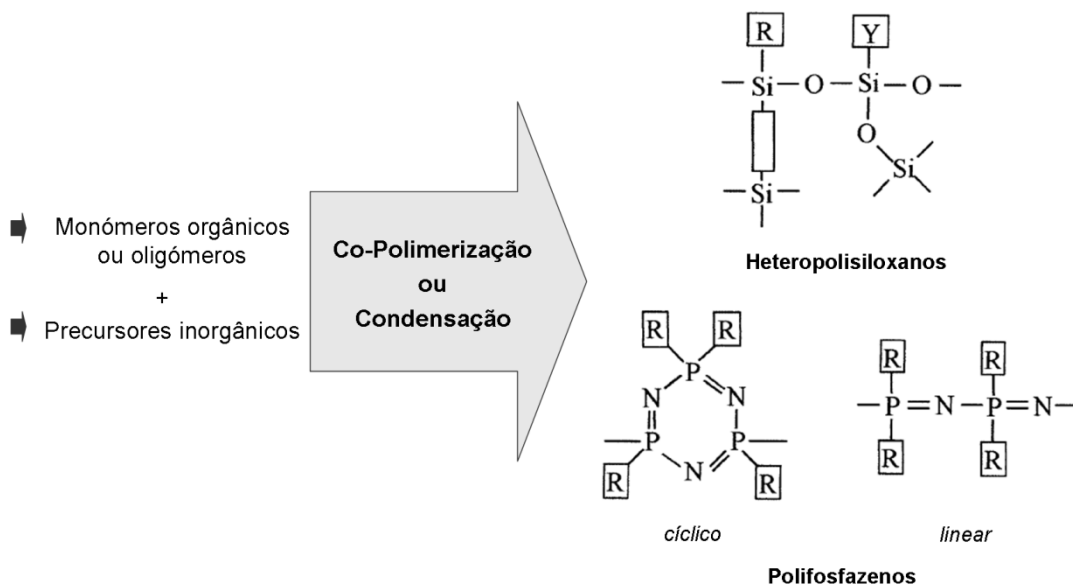


Figura 2.2. Materiais híbridos O-I de Classe II, em que R e Y representam grupos orgânicos ou derivados de organosilício. Figura adaptada da referência [4].



## 2.2. O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é uma das mais promissoras tecnologias utilizadas nos nossos dias para a produção/síntese de materiais nanoestruturados. Este processo envolve a síntese de uma rede polimérica através de reacções químicas em solução, tendo como resultado a transição de uma solução constituída por partículas sólidas dispersas num líquido (sol), para uma rede macromolecular tridimensional imersa num solvente (gel).

Ao contrário dos métodos clássicos de síntese, o processo sol-gel destaca-se pela síntese de materiais à temperatura ambiente, tornando possível a incorporação de biomoléculas à rede inorgânica. Este método de síntese de materiais híbridos O-I permite também a obtenção de materiais com elevada pureza, assim como o controlo dos processos químicos envolvidos, com possibilidade de arquitectar propriedades dos materiais, tais como tamanho e forma das partículas, volume e distribuição dos poros, grau de incorporação orgânica e área superficial.

A obtenção de um grande número de diferentes materiais híbridos, a oferta de métodos versáteis para a síntese de novos e avançados materiais e a potencialidade das suas aplicações fazem desta técnica um atractivo campo de investigação.

De uma forma geral, o processo sol-gel envolve as seguintes etapas [5]:

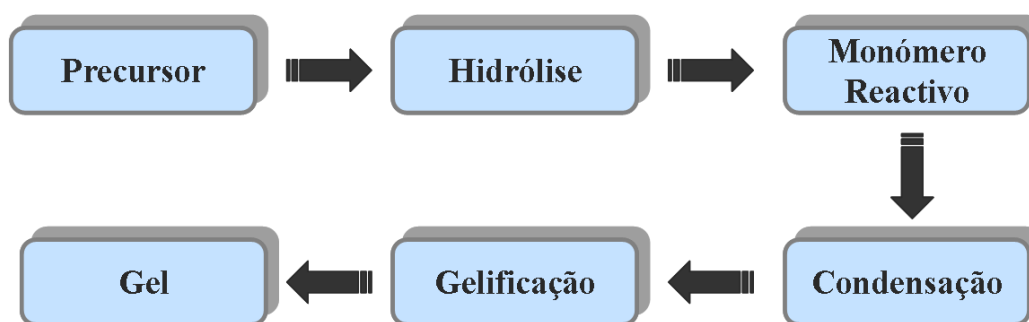


Figura 2.3. Etapas do processo sol-gel.

### 2.2.1. Etapas de hidrólise e condensação

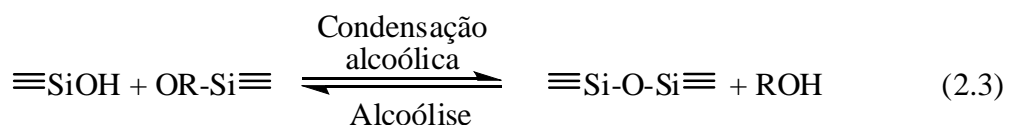
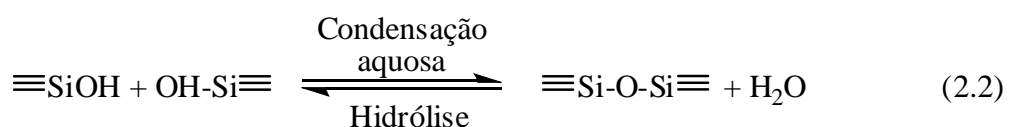
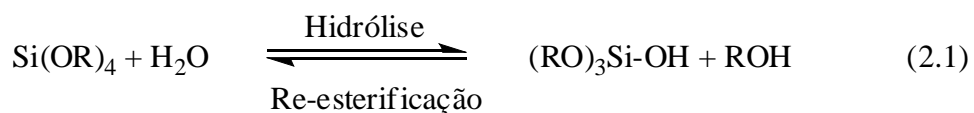
As reacções inerentes ao processo sol-gel iniciam-se com compostos a que se dá o nome de precursores. Os precursores normalmente utilizados são soluções aquosas de sais orgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos.

Os precursores mais frequentemente utilizados são os chamados alcóxidos metálicos  $M(OR)_4$ , onde  $M = Al, Si, Ti, V, Cr, Mo, W, etc.$  e  $R$  é um grupo orgânico ( $C_nH_{2n+1}$ ) [6]. Os precursores mais comuns são constituídos por alcóxidos de silício, como por exemplo o tetraetoxisilano (TEOS),  $Si(OC_2H_5)_4$  [7].

A etapa de hidrólise de um alcóxido metálico é realizada através do ataque nucleofílico do oxigénio do grupo hidroxilo da água ao metal, dado que a elevada electronegatividade do grupo alcóxido faz com que o átomo metálico (neste caso Si) seja susceptível a ataques nucleofílicos. Esta reacção resulta na formação de grupo silanol instável (Si-OH) (equação 2.1.). A etapa de condensação das espécies Si-OH, leva à formação de ligações siloxano (Si-O-Si). Os produtos de condensações sucessivas são dímeros, trímeros lineares, tetramonómeros cíclicos e espécies tridimensionais. A reacção em que a molécula é formada com produção de água é designada de condensação aquosa (equação 2.2.). Quando o subproduto da reacção for um álcool, a reacção designa-se de condensação alcoólica (equação 2.3.). Devido ao facto de os alcóxidos serem imiscíveis em água, é necessário adicionar um solvente no qual ambos são miscíveis, como por exemplo um álcool, que funciona como agente homogeneizante, favorecendo assim a hidrólise [7].

Na maioria das reacções envolvendo o processo sol-gel a condensação inicia-se antes da hidrólise estar completa. No entanto, alterando determinadas condições experimentais, como o pH, a razão molar (R) e o tipo de catalisador, é possível controlar as etapas de síntese de forma a que a reacção de hidrólise seja completa antes do início da condensação.

Esquema 2.1. Reacções de hidrólise e condensação do processo sol-gel.



### 2.2.1.1. Factores que influenciam as etapas de hidrólise e condensação

O processo sol-gel é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis, como tempo de reacção, a temperatura do processo, o pH da solução, a natureza e concentração do catalisador, concentração de reagentes, a escolha do meio solvente e a razão molar  $H_2O/Si$  (R). Estas variáveis determinam as macro e microestruturas dos materiais sintetizados, bem como as propriedades físicas dos mesmos [8].

As etapas de condensação podem ser catalisadas por bases ou ácidos, de modo que a cinética destas reacções é fortemente dependente do pH. Em meio ácido, ocorre a protonação do grupo alcóxido (OR) ou hidroxilo (OH) ligado ao silício (se  $M=Si$ ), resultando em reacções de hidrólise rápidas. Assim, quando a catálise é ácida formam-se polímeros lineares de aspecto fibroso, dado que é privilegiada a polimerização em cadeia. Em meio básico, o silício é atacado directamente por aniões hidroxilo e silanatos ( $SiO^-$ ), resultando em reacções de condensação rápidas. Desta forma, quando a catálise é básica os materiais obtidos são ramificados, de aspecto granuloso e muito densos [7, 9, 10].

A razão molar  $H_2O/Si$  (R) é também um factor importante que influencia as propriedades dos materiais sintetizados pelo processo sol-gel. A hidrólise de precursores alcóxidos tem sido estudada para valores de R entre 1 e 25, de acordo com o produto final desejado (fibras, géis ou partículas coloidais) [7]. Estudos efectuados por alguns autores [7] permitem verificar que o aumento de R provoca um aumento da velocidade de reacção de hidrólise (equação 2.1.). De acordo com as equações 2.2. e 2.3. é possível deduzir-se que, para valores de  $R \ll 2$ , o mecanismo de condensação alcoólica é favorecido, enquanto que o mecanismo de condensação aquosa é favorecido para valores de  $R \gg 2$ .

Os solventes podem ser classificados como polares ou não polares ou então como próticos (quando contêm protões que são facilmente removidos da molécula ou “lábeis”) ou apróticos. No que concerne ao poder de solvatação, algumas características dos solventes merecem destaque: (1) a polaridade, (2) momento de dipolo, (3) a presença de protões “lábeis”. A labilidade dos protões determina se os cations ou aniões são mais fortemente solvatados através de ligações de hidrogénio. Como a hidrólise é catalisada tanto por iões hidroxilo ( $OH^-$ ) como por protões ( $H^+$ ), as moléculas de solvente que se ligam aos iões  $OH^-$  e  $H^+$  por intermédio de ligações de hidrogénio reduzem a actividade catalítica em condições básicas e ácidas, respectivamente. Assim, solventes apróticos, os quais não estabelecem ligações de

hidrogénio com os iões  $\text{OH}^-$ , tornam os iões hidroxilo mais nucleofílicos, enquanto que solventes próticos tornam os iões  $\text{H}^+$  mais electrofílicos [7]. Solventes apróticos como THF ou dioxano são considerados solventes “inertes” (não participam formalmente nas reacções envolvidas no processo sol-gel), sendo por isso, muito utilizados neste tipo de reacções. No entanto, e como foi referido, podem influenciar a cinética das reacções, aumentando a nucleofilicidade ou diminuindo a electrofilicidade das espécies presentes.

### 2.2.2. Gelificação e Secagem

A etapa de gelificação pode, de uma maneira simples, ser vista como o crescimento dos agregados que eventualmente colidem e se ligam formando um grande agregado, o gel [8]. O ponto de gelificação é o tempo ao fim do qual se forma a última ligação que completa a estrutura tridimensional [7]. De acordo com as condições de gelificação e secagem é possível obter materiais sob diferentes configurações como monólitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes, membranas e pós (Figura 2.4.) [11]. A secagem por evaporação à pressão e temperatura ambiente resulta, normalmente, na contracção da rede gelificada, produzindo um material designado de *xerogel*. Se a secagem do gel for efectuada em condições supercríticas, a interface líquido/vapor é removida sem contracção do material, resultando num produto designado de *aerogel*.

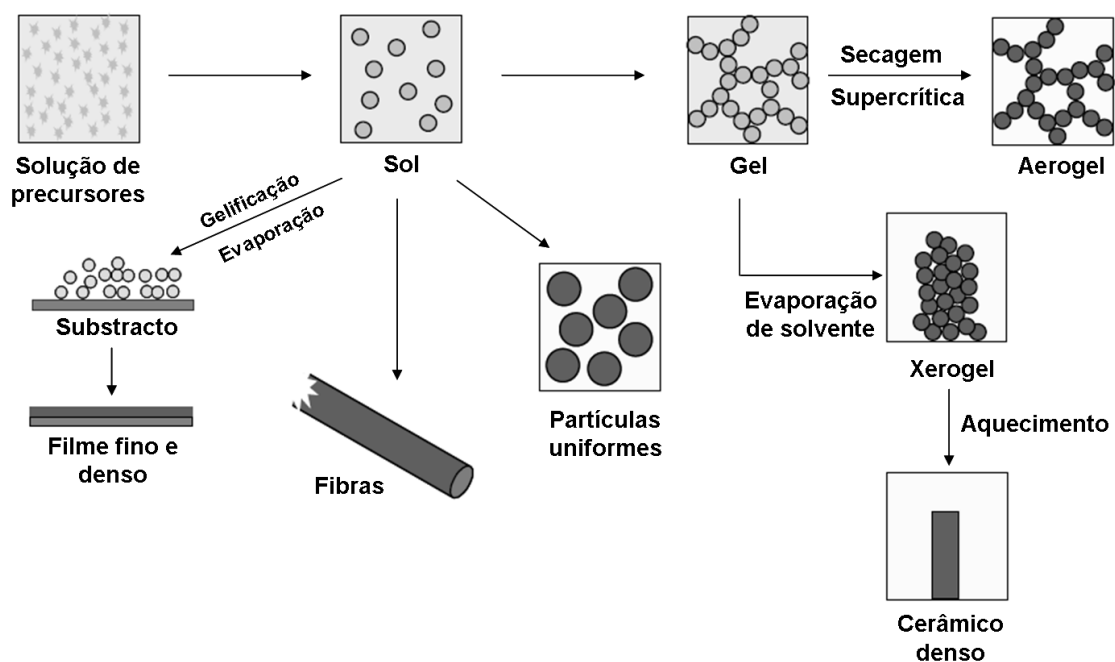


Figura 2.4. Esquema do processo sol-gel.

### 2.3. Aplicações

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser preparados e modificados variando as combinações dos componentes disponíveis, possibilitando assim a produção de materiais com novas propriedades. Esta versatilidade associada às suas propriedades ópticas e mecânicas e estabilidade electroquímica e térmica proporciona uma ampla potencialidade de diferentes aplicações destes materiais.

A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem sido motivada pela possibilidade da sua aplicação em baterias do estado sólido e células de combustível. Quando aplicados como condutores iônicos ou protônicos em dispositivos electroquímicos, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, designados de ORMOCERS, passam a ser designados de ORMOLYTES (ORganically MOdified electroLYTES). A preparação de electrólitos poliméricos pelo processo sol-gel tem atraído muitos investigadores, dado que é possível sintetizar materiais que combinam boas propriedades electroquímicas com elevada estabilidade térmica e mecânica. Poinignon e seus colaboradores [12-14] foram pioneiros nesta área, através da preparação de electrólitos poliméricos protônicos por polimerização ou copolimerização de organoalcoxissilanos. Os materiais híbridos preparados, poli(aminopropil) siloxano (**A**), poli(benzil ácido sulfónico)siloxano (**B**) e poli(benzil ácido sulfónico-dietilbenzenohexil) siloxano (**C**), apresentaram boas propriedades térmicas e electroquímicas, sendo que para o material híbrido (C) a condutividade iónica, à temperatura ambiente, foi de  $1.6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  (Figura 2.5.). Estes materiais constituem assim potenciais alternativas aos electrólitos convencionais em dispositivos electroquímicos. Diversos materiais híbridos O-I condutores iônicos têm sido sintetizados nos últimos anos, entre eles, materiais baseados em poli(etileno glicol) ou poli(propileno glicol) covalentemente ligados a uma matriz siliciosa, complexados com sais de lítio [15-20]. No geral, estes materiais poliméricos orgânico-inorgânicos interligados têm apresentado propriedades electroquímicas, térmicas e mecânicas adequadas à sua possível aplicação em dispositivos electroquímicos.

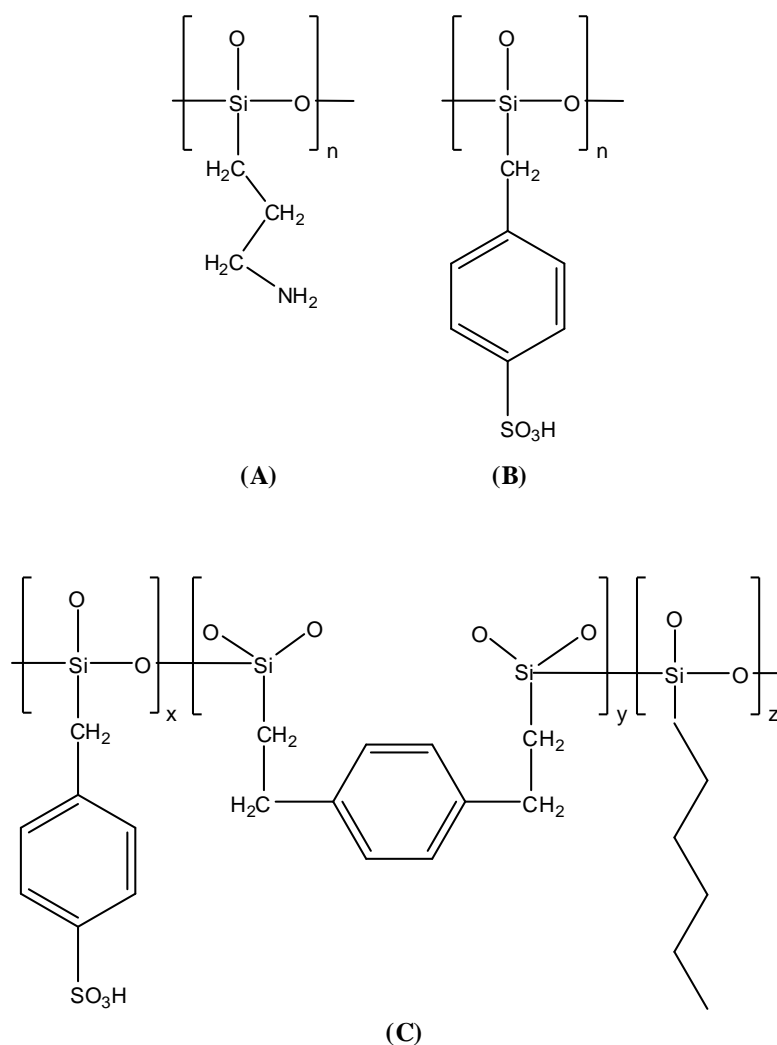


Figura 2.5. Estrutura dos materiais híbridos O-I poli(aminopropil) siloxano **(A)**, poli(benzil ácido sulfônico)siloxano **(B)** e poli(benzil ácido sulfônico-dietilbenzenohexil) siloxano **(C)**.

A óptica é um dos campos mais vastos de aplicação dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Estes materiais têm sido investigados para aplicação em diversos dispositivos ópticos através da fixação de cromóforos orgânicos em matrizes híbridas (Figura 2.5). Assim, aplicações como dispositivos fotocromáticos, fotovoltaicos e de óptica não-linear (ONL), sensores, biosensores e lasers têm sido desenvolvidas, estando algumas delas já disponibilizadas no mercado [21-26].

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido também aplicados como materiais de revestimento de protecção e decoração. No caso de aplicações de revestimento de protecção, a empresa Dupont desenvolveu um material híbrido O-I, designado Generation 4®, constituído por uma mistura complexa de dois polímeros reticulados em simultâneo durante a cura do polímero parcialmente e interpenetrado.

Este material destina-se a revestir materiais com o objectivo de os proteger dos raios UV e do ataque químico, tendo sido aplicado com sucesso na indústria automóvel [27].



Figura 2.5. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos contendo cromóforos orgânicos, preparados pelo "Laboratoire de Physique de la Matière Condensée" [21].

Materiais híbridos O-I têm sido também aplicados na preservação de monumentos de arte, como é caso de revestimentos de vidro laminado. A título de exemplo, podemos mencionar um sistema multicamada constituído por organoalcoxilanos e partículas de óxidos empregues no tratamento e protecção do mosaico "O Juízo Final" da Catedral St. Vitus, em Praga, datado do séc. XIV (Figura 2.6) [28]. Na área dos revestimentos decorativos, materiais híbridos O-I têm sido desenvolvidos no Japão e na Europa, na indústria da embalagem do vidro [29]. O revestimento das embalagens utilizando materiais híbridos O-I, possibilita a fabricação de produtos apelativos ao consumidor, bem como uma melhoria das propriedades mecânicas das garrafas de vidro (Figura 2.7).



Figura 2.6. Mosaico "Juízo Final" a) antes da aplicação do revestimento baseado em materiais híbridos O-I; b) após a aplicação de materiais híbridos O-I.



Figura 2.7. Garrafas de vidro revestidas com materiais híbrido orgânico-inorgânicos [21, 29].

A incorporação de materiais orgânicos em estruturas inorgânicas, com o objectivo de produzir materiais bioactivos tem sido, nos últimos anos, alvo da atenção por parte da comunidade científica. Os materiais bioactivos, também designados de biomateriais, são utilizados para substituir parte de um sistema biológico, apresentando capacidade de interagir com tecidos naturais. Estes materiais devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com o tecido biológico hospedeiro [22]. Na última década, os biomateriais têm sido estudados como potenciais aplicações em dispositivos implantáveis como, o balão intraórtico, implantes mamários, balões de angioplastia, dispositivos para cateterismo, entre outros [30]. Tian e seus colaboradores sintetizaram materiais híbridos O-I baseados em TEOS e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) para aplicação em implantes ósseos [31, 32]. Os materiais híbridos O-I têm sido também utilizados em aplicações odontológicas e na produção de próteses [33, 34].



## 2.4. Referências Bibliográficas

- [1] J. Livage, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2 (1997) 132.
- [2] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* 13 (2001) 163.
- [3] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, em *Functional Hybrid Materials*, ed. P. Gómez-Romero, C. Sanchez, Wiley Interscience, Weinheim, 2004, Cap.1.
- [4] C. Guizard, A. Bac, M. Barboiu, N. Hovnanian, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 167.
- [5] F. M. Gray, em *Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, 1ª Edição, Reino Unido, 1991, Cap. 7.
- [6] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, em *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., New York, 1990.
- [8] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [9] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3787.
- [10] J. Livage, F. Babonneau, C. Sanchez, em *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, USA, 1994, Cap.2.
- [11] E. M. Rabinovich, em *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, USA, 1994, Cap.1.
- [12] Y. Charbouillot, D. Ravaine, M. B Armand, C. Poinignon, *J. Non-Cryst. Solids* 103 (1989) 325.
- [13] I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, C. Poinignon, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1615.
- [14] J. Y. Sanchez, A. Denoyelle, C. Poinignon, *Polym. Adv. Technol.* 4 (1993) 99.
- [15] K. Dahmouche, M. Atik, N.C. Mello, T.J. Bonagamba, H. Panepucci, M. Aegerter, P. Judeinstein, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 711.
- [16] K. Dahmouche, M. Atik, N.C. Mello, T.J. Bonagamba, H. Panepucci, M.A. Aegerter, P. Judeinstein, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998) 1-8.
- [17] K. Dahmouche, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4937.
- [18] K. Dahmouche, C.V. Santilli, M. da Silva, C.A. Ribeiro, S.H. Pulcinelli, A. F. Craievich, *J. Non.-Cryst. Solids* 247 (1999) 108.
- [19] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, L. D. Carlos, J. Rocha, E. Morale, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A429.
- [20] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R.A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A.P. Passos de Almeida, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2421.
- [21] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1969.

- [22] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559.
- [23] M. R. Shahrari, J. Y. Ding, em *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, USA, 1994, Cap. 13.
- [24] R. Burzynski, P. N. Prasad, em *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, USA, 1994, Cap. 19.
- [25] D. Avnir, S. Bran, O. Lev, D. Levy, M. Ottolenghi, em *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, USA, 1994, Cap. 23.
- [26] *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Applications*, Eds. R. Reisfeld, C.K. Jorgensen, em *Structure and Bonding* 85, Springer, Germany, 1996.
- [27] DuPont, [http://www2.dupont.com/DuPont\\_Home/en\\_US/index.html](http://www2.dupont.com/DuPont_Home/en_US/index.html), 2010.
- [28] E. Bescher, F. Piqué, D. Stulik, J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci Techn.* 19 (2000) 215.
- [29] Y. Akamatsu, K. Makita, H. Inaba, H. Nakazumi, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci Techn.* 19 (2000) 387.
- [30] J. Livage, T. Coradin, C. Roux, em *Functional Hybrid Materials*, ed. P. Gómez-Romero, C. Sanchez, Wiley Interscience, Weinheim, 2004, Cap. 11.
- [31] D. Tian, S. Blacher, Ph. Dubois, R. Jérôme, *Polymer* 39 (1998) 855.
- [32] D. Tian, S. Blacher, R. Jerome, *Polymer* 40 (1999) 951.
- [33] D. C. Jagger, A. Harrison, K. D. Jandt, *J. Oral Rehabil.* 26 (1999) 185.
- [34] D. Skrtic, J. M. Antonucci, E. D. Eanes, N. Eldelman, *Biomaterials* 25 (2004) 1141.

---

# CAPÍTULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL

**N**este capítulo pretende-se descrever a síntese e a caracterização dos electrólitos poliméricos preparados por dois processos distintos: o método da deposição e o processo sol-gel. Pretende-se igualmente abordar a preparação e manipulação dos reagentes utilizados na síntese dos electrólitos poliméricos. Serão também aqui descritos os equipamentos existentes no laboratório de electrólitos poliméricos da Universidade do Minho, nomeadamente as câmaras de luvas e os instrumentos necessários à caracterização dos materiais sintetizados, assim como abordar alguns dos princípios teóricos envolvidos nestas técnicas. Finalmente será ainda descrita a síntese do polímero poli(oximetilenoetileno).



### 3.1. Introdução

Desenvolver uma bateria flexível baseada num electrólito polimérico sólido tem sido o objectivo de muitos investigadores ao longo dos últimos anos. Como já foi referido, as aplicações destes materiais são variadas, pelo que, para além de boas propriedades mecânicas, estes materiais devem ainda apresentar boas propriedades químicas, electroquímicas e térmicas de forma a poderem ser comercialmente competitivos.

Assim, torna-se fundamental recorrer a um conjunto de procedimentos e condições experimentais adequadas para a preparação dos electrólitos poliméricos que permitam um estudo e análise destes materiais de forma reprodutível.

### 3.2. Descrição do laboratório de electrólitos poliméricos

No laboratório de electrólitos poliméricos da Universidade do Minho (Figura 3.1), existem três câmaras de luvas estanques contendo uma atmosfera inerte e com reduzido teor em água. Estas, permitem manter as condições para a preparação, caracterização e armazenamento dos electrólitos poliméricos sintetizados pelo método da deposição e pelo processo sol-gel.

No exterior do laboratório de electrólitos poliméricos existe uma hotte onde são sintetizados os materiais pelo processo sol-gel, dado que não são tão sensíveis a possíveis agentes contaminantes como os materiais acima referidos.



Figura 3.1. Laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho.

### 3.2.1. Câmara de luvas

O método mais frequentemente utilizado na preparação de electrólitos sólidos poliméricos designa-se por “**método de deposição**” (“solvent casting”). Como será descrito mais adiante, a manipulação e caracterização dos electrólitos poliméricos preparados segundo este método são realizados no interior de câmaras de luvas que contêm uma atmosfera de Árgon. Além disso, e devido ao facto de os electrólitos preparados serem bastante sensíveis à presença de água, é necessário que a atmosfera no interior das câmaras de luvas tenha um baixo teor em água. Estudos realizados [1], revelam que a presença de água pode afectar resultados os experimentais, quer em termos da condutividade iónica como em termos de propriedades dos electrólitos poliméricos preparados, como  $T_g$  ou  $T_d$ . Assim, todos os reagentes envolvidos na preparação dos electrólitos poliméricos, bem como os materiais que irão ser introduzidos nestas câmaras, têm de ser previamente sujeitos a um processo de secagem (numa estufa de secagem ou num forno tubular de vácuo, conforme as suas características).

No laboratório de electrólitos poliméricos da Universidade do Minho existem três câmaras de luvas de diferentes dimensões e funções, denominadas **preparativa**, de **caracterização** e de **armazenamento** (Figura 3.2). Estas câmaras são compartimentos fechados, com forma prismática, constituídas por paredes em aço inoxidável de 3mm de espessura. De forma a possibilitar a iluminação e visualização dos objectos no seu interior, as câmaras contêm duas janelas, um frontal e uma superior, de Perpex® (polimetilmetacrilato). Na janela frontal, estão ainda fixadas um par de luvas de Neoprene® ao rebordo de duas portas circulares amovíveis que permitem o acesso à câmara e a manipulação dos objectos no seu interior, sem que haja assim contaminação da atmosfera.

As câmaras de luvas possuem ainda um sistema de auto-regulação da pressão interior, que consiste num sensor de pressão e num borbulhador de parafina (Figura 3.3). Este sistema tem como função manter a pressão interna das câmaras constante e ligeiramente superior à pressão atmosférica, de forma a que a entrada de agentes contaminantes nas câmaras de luvas seja dificultada. Assim, caso ocorra um aumento da pressão interna acima do valor de pressão da coluna de parafina líquida no borbulhador (regulado para níveis de pressão de cerca de 35 mm de H<sub>2</sub>O), o gás é libertado, diminuindo conseqüentemente a pressão no interior da câmara. Por outro lado, se ocorrer uma diminuição da pressão interna, o sensor de pressão permite a

admissão de Árgon na câmara de forma a repor rapidamente as condições de referência.

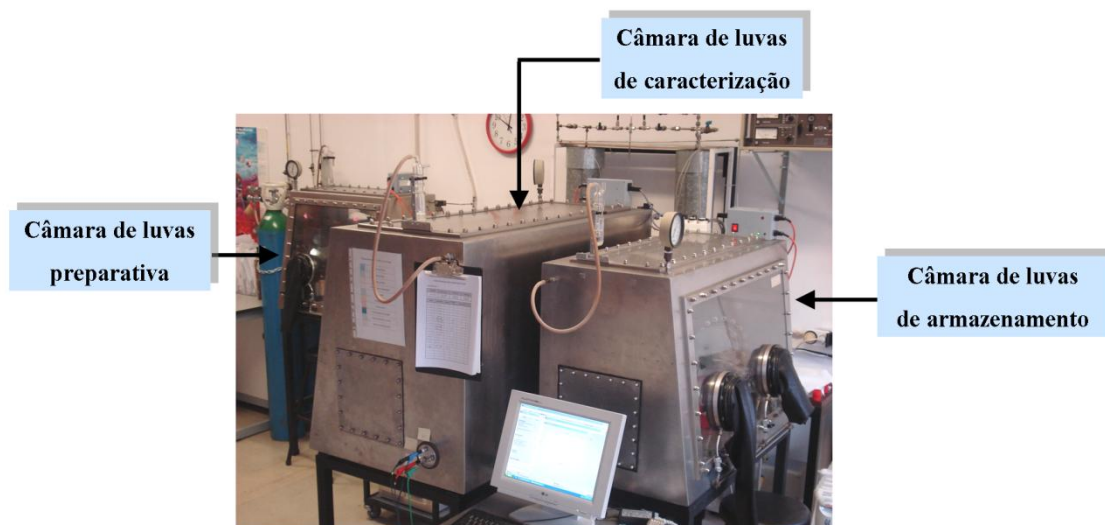


Figura 3.2. Câmaras de luvas existentes no laboratório de Electrólitos Poliméricos.



a)



b)

Figura 3.3. a) Borbulhador de parafina e b) sensor de pressão para admissão de Árgon na caixa.

A transferência de material para o interior das câmaras é efectuada através de um compartimento de acesso localizado na parte lateral das câmaras de luvas. Este compartimento é constituído por duas portas amovíveis, de modo a que uma contacta com o interior da câmara de luvas e outra com o exterior (neste caso o laboratório), formando um volume intermédio entre atmosfera inerte e a atmosfera exterior. Após os materiais serem colocados neste compartimento, a porta amovível exterior é selada, procedendo-se de seguida à purga do mesmo. Isto significa que a atmosfera interior

do compartimento é evacuada por acção de uma bomba de vácuo durante alguns minutos, sendo depois admitido Árgon no compartimento. De forma a minimizar a entrada de agentes contaminantes na atmosfera das câmaras de luvas, deve-se repetir este ciclo, designado como “ciclo de purga”, pelo menos três vezes.

No que concerne ao fornecimento de Árgon para o interior das câmaras de luvas, este é efectuado através de uma tubagem em cobre e aço inox que liga as câmaras de luvas a um cilindro de Árgon (Air Liquid, N50), com um teor de água inferior a 3 ppm. A referida admissão é ainda precedida de uma prévia secagem do gás, recorrendo-se para isso a uma coluna de aço inox contendo peneiros moleculares de massa aproximadamente 6 kg, do tipo 4 A. As câmaras de luvas de caracterização e armazenamento, possuem ainda um sistema temporizado de recirculação da sua atmosfera interna, o que permite a passagem e posterior secagem do Árgon através de colunas suplementares com peneiros moleculares.

Periodicamente, é necessário remover a água retida nas colunas com peneiros moleculares, denominado-se esta operação de regeneração das colunas (nesta operação apenas se regenera uma coluna de cada vez). O procedimento realizado para a regeneração de uma coluna consiste no isolamento da mesma da linha de fornecimento de Árgon, evacuando todo o gás do seu interior. Seguidamente, e por intermédio de resistências acopladas na estrutura, aquece-se a coluna a uma temperatura próxima de 200°C, durante duas horas e sob vácuo. Acoplado à bomba de vácuo inseriu-se uma coluna de azoto líquido de forma a condensar o vapor de água proveniente da coluna, permitindo assim a sua contabilização. Posteriormente, é introduzido Árgon no sentido oposto ao do normal funcionamento, deixando-se arrefecer a coluna até à temperatura ambiente.

Na Tabela 3.1. são apresentadas algumas características de cada uma das câmaras de luvas existentes no laboratório de electrólitos poliméricos da Universidade do Minho.



Tabela 3.1. Principais características das câmaras de luvas

<b>Câmara de luvas</b>	<b>Características</b>
<b>Preparativa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Volume interno: 250 dm<sup>3</sup></li> <li>- Manuseamento e armazenamento da reagentes líquidos</li> <li>- Preparação dos electrólitos poliméricos pelo método da deposição (“solvent casting”)</li> <li>- Preparação de amostras para análise de DSC</li> <li>- Não possui sistema de auto-recirculação da atmosfera</li> </ul>
<b>Caracterização</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Volume interno: 620 dm<sup>3</sup></li> <li>- Manipulação dos componentes sólidos dos electrólitos poliméricos</li> <li>- Determinações de condutividade</li> <li>- Preparação de amostras para TGA</li> </ul>
<b>Armazenamento</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Volume interno: 360 dm<sup>3</sup></li> <li>- Armazenamento de filmes cujo estudo já foi concluído</li> <li>- Medições de estabilidade electroquímica</li> </ul>

A câmara preparativa é a que tem menores dimensões, não possuindo um sistema de auto-recirculação da atmosfera interior, como as outras câmaras. Isto deve-se precisamente ao facto de a sua atmosfera conter componentes voláteis, provenientes da realização de operações com solventes voláteis. Para reduzir o teor de humidade da sua atmosfera, é colocada permanentemente uma tina com pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), sendo esta periodicamente renovada. Nesta câmara são preparados os electrólitos poliméricos pelo método da deposição (que será mais adiante descrito), onde os filmes (após homogeneização de uma mistura contendo o polímero, sal e acetonitrilo (solvente)), são obtidos por evaporação lenta do solvente.

Na câmara de caracterização, os componentes sólidos dos electrólitos poliméricos são manipulados, as amostras para análises térmicas e de condutividade são preparadas e os filmes cujo estudo ainda não esteja finalizado são armazenados.

Na câmara de armazenamento, são efectuados os estudos de estabilidade electroquímica por voltametria dos electrólitos poliméricos preparados. Além disso, são ainda armazenados os filmes cujo estudo esteja já concluído.

### 3.2.2. Equipamento necessário à preparação de filmes de SPE

Para além da utilização das câmaras de luvas, é ainda necessário utilizar equipamento para a preparação de electrólitos poliméricos, como é caso do compartimento de evaporação do solvente (Figura 3.4) e de um forno Buchi (Figura 3.5).

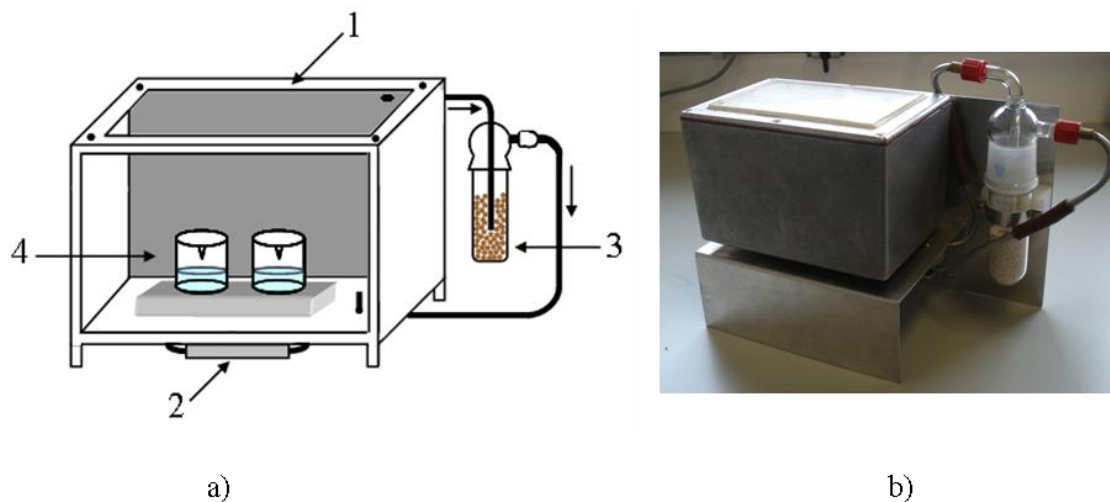


Figura 3.4. a) Representação esquemática do compartimento de evaporação de solvente de filmes de SPE. Legenda: 1- Câmara fechada; 2-Bomba de recirculação; 3-Coluna contendo peneiros moleculares tipo 4A; 4- Anéis de vidro com solução de electrólito polimérico; b) Imagem de um compartimento de evaporação de solvente idêntico ao instalado na câmara de luvas preparativa.

Este compartimento de evaporação do solvente está localizado no interior da câmara de luvas preparativa. É um compartimento fechado, de alumínio, com um volume de cerca de  $1 \text{ dm}^3$ . Acoplado a si, uma bomba de recirculação e uma coluna contendo peneiros moleculares do tipo 4 A do compartimento permitem um fluxo de Árgon seco sobre as soluções de electrólito polimérico previamente decantadas para um molde de Teflon®. Os filmes de electrólito polimérico permanecem nesta caixa aproximadamente 3 dias, sendo posteriormente transferidos para um forno Buchi, modelo TO-51, para remoção de possíveis resíduos de solvente. Os filmes de electrólito polimérico são, assim, secos durante dois dias em fornos tubulares de vidro que permitem realizar aquecimento sob vácuo ou em atmosfera inerte. Desta forma, os filmes obtidos são resultado de uma lenta evaporação do solvente, o que irá minimizar o aparecimento de bolhas de Árgon e contribuir para a homogeneidade dos filmes.



Figura 3.5. Forno Büchi, modelo TO-51.

Estes aparelhos são ainda utilizados para regeneração periódica de peneiros moleculares provenientes do compartimento de evaporação do solvente, da estufa de secagem com sistema de auto-recirculação e dos solventes utilizados na preparação dos filmes. Esta operação tem a duração de uma semana e consiste no aquecimento dos peneiros moleculares a 150°C sob vácuo.

Os reagentes sólidos utilizados na preparação dos electrólitos poliméricos, tanto pelo método de deposição como pelo processo sol-gel, são ainda sujeitos a uma secagem nestes aparelhos a temperaturas adequadas às suas características e só posteriormente transferidos para o interior das câmaras de luvas.

No exterior do laboratório de electrólitos poliméricos, encontra-se instalada uma estufa onde são colocados os filmes de electrólito polimérico preparados a partir do processo sol-gel (Figura 3.6.). Este aparelho possui um sistema de auto-recirculação da atmosfera interior, uma vez que tem acoplada a si uma bomba de recirculação e uma coluna de vidro estanque contendo peneiros moleculares do tipo 4A, de massa 200-300g, o que irá permitir um fluxo de ar seco e assim, uma gelificação gradual a uma temperatura constante de 50 °C, durante aproximadamente 3 semanas. Convém referir que os electrólitos poliméricos preparados por este processo não são tão sensíveis ao contacto com a atmosfera exterior, pelo que a sua preparação não necessita de ser efectuada sob atmosfera inerte.



Figura 3.6. Estufa de secagem com sistema de auto-recirculação.

### 3.3. Preparação e purificação dos reagentes utilizados

Para a realização do trabalho experimental, nomeadamente para a preparação dos electrólitos poliméricos, foram utilizados diversos reagentes os quais tiveram de ser sujeitos a um pré-tratamento. De seguida, serão enumerados os diferentes reagentes utilizados, bem como os seus processos de tratamento e purificação.

## 3.3.1. Matrizes poliméricas

Tabela 3.2. Matrizes poliméricas utilizadas na preparação de electrólitos poliméricos.

Matrizes poliméricas	Estrutura Química	M. M. ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Preparação
Poli(carbonato de trimetileno) <b>(p(TMC))</b>	$-\text{[COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	$3 \times 10^5$	Este polímero foi cedido pela empresa “Shell Chemicals International” sob a forma de um bloco transparente e flexível, tendo sido previamente dividido em pequenas porções e seco no forno Buchi TO-51, durante uma semana, a 60 °C.
Poli(óxido de etileno) <b>(PEO)</b>	$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	$> 5 \times 10^6$	Este polímero foi comercialmente adquirido (Aldrich) e sujeito a secagem num forno Buchi TO-51, sob vácuo, a uma temperatura próxima de 50 °C, durante uma semana.
Poli(epiclorohydrin-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter) <b>(p(EEO-AGE))</b>	$-(\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}})_{40}- (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{55}- (\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}})_5-$		Este polímero foi cedido pela empresa “Zeon Chemicals” sob a forma de um bloco de cor amarela e flexível, tendo sido previamente dividido em pequenas porções e seco no forno Buchi TO-51, durante 7-10 dias, a 90 °C.
Poli(oximetilenoetileno) <b>(aPEO)</b>	$-\text{[OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m]-$	$1.16 \times 10^5$	O aPEO foi sintetizado no Laboratório de Electrólitos Poliméricos da UM. A descrição da síntese deste polímero encontra-se na secção 3.8.1.

Matrizes poliméricas	Estrutura Química	M. M. ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Preparação
O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco- polietileno glicol-bloco- polipropileno glicol ( <b>Jeffamine ED-2001®</b> ; b= 40,5)	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2(\text{O}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2)_a(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_c\text{NH}_2$ $a+c = 2.5$	2000	Esta matriz polimérica foi seca sob vácuo a 25°C durante uma semana.
O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco- polietileno glicol-bloco- polipropileno glicol ( <b>Jeffamine ED-900®</b> ; b= 15,5)		900	Este polímero foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.
O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco- polietileno glicol-bloco- polipropileno glicol ( <b>Jeffamine ED-600®</b> ; b= 8,5)		600	Este polímero foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.

### 3.3.2. Sais de Lítio

Todos os sais mencionados na tabela 3.3., à exceção do LiTFSI (que foi sintetizado e purificado na Universidade de St. Andrews), foram adquiridos comercialmente e armazenados na caixa de luvas de caracterização sem qualquer tratamento prévio.

Tabela 3.3. Informações disponíveis dos sais de lítio utilizados na preparação dos electrólitos poliméricos.

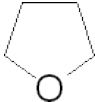
Sais de Lítio	Fórmula Química	M. M. (g mol <sup>-1</sup> )	Características
Perclorato de lítio	LiClO <sub>4</sub>	106.39	Aldrich, 99,99%, total metallic impurities < 100 ppm
Tetrafluoroborato de lítio	LiBF <sub>4</sub>	93.75	Aldrich, Anhydrous, 99.998% trace metals basis
Hexafluoroantimonato de lítio	LiSbF <sub>6</sub>	242.68	Alfa Aeser, 99%
Hexafluorofosfato de lítio	LiPF <sub>6</sub>	151.91	Aldrich, ≥99.99% trace metals basis
LiTFSI	Li[N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	287.09	Cedido pela Universidade de St. Andrews

### 3.3.3. Outros reagentes

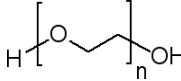
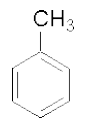
Os reagentes mencionados nesta secção, são materiais utilizados na preparação de electrólitos poliméricos pelo método de deposição e pelo processo sol-gel. Foi utilizada H<sub>2</sub>O desionizada ultra-pura em todas as experiências.

Estão também incluídos na tabela 3.4. os reagentes utilizados na síntese do polímero poli(oximetilenoxietileno).

Tabela 3.4. Informações relativas aos reagentes utilizados na preparação de electrólitos poliméricos.

Reagentes	Estrutura Química	M. M. ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Preparação
3-isocianatopropiltriétoxissilano (ICPTES)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-Si-}$ $(\text{CH}_2)_3\text{N=C=O}$	247.37	1.002	Este reagente (Aldrich, 95%) é utilizado como precursor na síntese de compostos híbridos pelo processo de sol-gel, tendo sido armazenado num local com baixas temperaturas (refrigerado).
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	0.789	O etanol (Merck, 99.8%) foi seco com peneiros moleculares do tipo 4 A durante pelo menos 48 h antes de ser utilizado. Estes peneiros moleculares foram previamente lavados com etanol e secos num forno Buchi TO-51 a 200°C durante uma semana. Esta lavagem tem como objectivo remover solvente contido no reticulado dos peneiros moleculares e que tenha dissolvido em si alguns sais ou impurezas.
Tetrahidrofurano (THF)		72.11	0.889	O THF (Aldrich, anhydrous 99.9%) foi seco segundo idêntico procedimento ao do etanol.



Reagentes	Estrutura Química	M. M. ( $\text{gmol}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{gcm}^{-1}$ )	Preparação
Acetonitrilo	$\text{CH}_3\text{CN}$	41.05	0.786	O acetonitrilo (Aldrich > 99,9%, HPLC grade) foi seco segundo idêntico procedimento ao do etanol.
Poli(etilenoglicol) (PEG400)		400	1.126	Este reagente foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.
Hidróxido de Potássio	$\text{KOH}$	56.11		Este reagente (Panreac, 90% escamas) foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84.93	1.325	Este reagente (Aldrich, CHROMASOLV <sup>®</sup> Plus, for HPLC, $\geq 99.9\%$ , contains 50-150 ppm amylene as stabilizer) foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.
Tolueno		92.14	0.865	Este reagente (Acros Organics, water <30ppm) foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.
n-Hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	86.18	0.659	Este reagente (LabScan, 99% HPLC) foi utilizado sem qualquer tratamento prévio.

### 3.4. Preparação dos filmes de electrólitos poliméricos

Nesta secção, serão descritos dois métodos distintos de preparação de electrólitos poliméricos: o método da deposição e o processo sol-gel. Ambos os métodos têm vantagens, como a possibilidade de obtenção de materiais de alta pureza, uma vez que os materiais de partida apresentam elevado grau de pureza e o facto de as reacções poderem ser processadas à temperatura ambiente. O primeiro método, é o método mais comum na preparação destes materiais, tendo como principais vantagens, a obtenção de um filme homogéneo, flexível e com espessura na ordem dos 100  $\mu\text{m}$ . Este método permite assim controlar as propriedades referidas através da concentração de sal desejado, quantidade de solvente adicionado, área de deposição, etc. Em termos de limitações, estas poderão centrar-se na escolha do solvente adequado para dissolver o sal, bem como na eliminação do mesmo no final da síntese. No que concerne ao processo sol-gel, este apresenta também muitas vantagens, quer a nível da ampla potencialidade de aplicação destes materiais, quer na possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações, tais como monólitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes, membranas e pós [2]. Relativamente às desvantagens associadas a este método, podemos referir o longo tempo de processamento destes materiais e a obtenção de filmes de espessura elevada que poderão apresentar alguns problemas de resistência mecânica.

#### 3.4.1. Método de deposição

A preparação dos electrólitos poliméricos por este método envolve um conjunto de operações concertadas, sendo estas iniciadas pelo processo de pesagem dos constituintes do filme (polímero e sal). Assim, e nesta primeira fase, apenas foi utilizada a câmara de luvas de caracterização.

Em primeiro lugar foi necessário estabelecer uma proporção molar entre o polímero e o sal, tendo em conta a massa total de electrólito a preparar. De forma a minimizar o tempo necessário para a deposição, bem como a quantidade de acetonitrilo a utilizar, estabeleceu-se o valor de 0,7g para a massa total de electrólito a preparar. Começou-se então por transferir, no interior da câmara de luvas de caracterização, uma determinada quantidade de polímero e sal para frascos de vidro previamente pesados. Pelo facto de a balança (Mettler, modelo AT 261, com precisão de 0,00001 g) não se encontrar no interior da câmara de luvas, foi necessário repetir

esta operação até o valor das massas do polímero e do sal serem concordantes com os valores previamente determinados.

Terminado o processo de pesagem, o conjunto polímero + sal foi introduzido na câmara de luvas preparativa, onde foi dissolvido em 3-5 mL de solvente, num erlenmeyer de 25 mL. A mistura ficou sob agitação durante 48 h de modo a formar uma mistura homogênea. De seguida, a mistura foi decantada para três moldes de vidro colocados sobre uma placa de Teflon®, a qual foi introduzida no interior do compartimento de evaporação de solvente descrita anteriormente (Figura 3.4). Após a evaporação do solvente (um processo com a duração de aproximadamente três dias), os anéis de vidro foram separados da placa de Teflon® e colocados a secar, sob vácuo, num forno Buchi TO-51. Este processo de secagem consistiu num aumento gradual da temperatura (desde 30°C até 60°C) durante três dias, de forma a eliminar quantidades residuais de solvente (Figura 3.7).

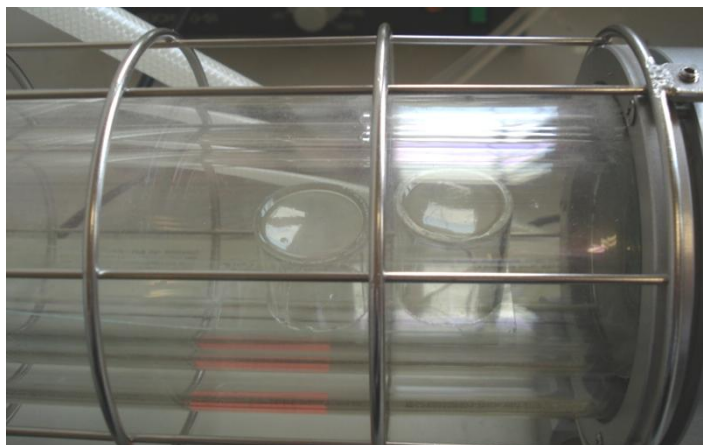


Figura 3.7. Filmes de SPE após secagem num forno Buchi.

No final deste processo, os filmes foram transferidos para a câmara de luvas de caracterização e guardados em frascos de vidro previamente secos e devidamente identificados, para posteriores estudos de caracterização.

### 3.4.2. Processo sol-gel

Tal como já foi referido, a preparação de electrólitos poliméricos por este método pode ser realizada no exterior das câmaras de luvas (numa hotte), uma vez que a atmosfera do laboratório não altera significativamente as propriedades dos materiais sintetizados. Tal como no método anterior, foi também necessário estimar a proporção

molar entre os reagentes precursores e os sais dopantes. Pelo facto de os sais de lítio utilizados na síntese destes electrólitos serem muito higroscópicos, o processo de pesagem dos mesmos foi idêntico ao do método anterior, de forma a minimizar qualquer tipo de erro experimental.

Neste trabalho experimental, foram realizadas sínteses de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, nomeadamente os di-ureasils (acrónimo de *ureasilcates*) [3, 4]. Estes organosilicatos são baseados num esqueleto silicioso covalentemente ligado, através de pontes de ureia, a cadeias de oligopoliéter de diferentes comprimentos. Esta ponte de ureia entre o precursor alcoxisilano e o segmento do oligopoli(oxietileno) é formado pela reacção entre os grupos terminais da diamina com o grupo isocianato do precursor utilizado. A incorporação de sais de lítio neste tipo de matrizes hospedeiras, resulta em materiais caracterizados como elastómeros transparentes, essencialmente amorfos e termicamente estáveis.

As matrizes dos compostos de di-ureasils são designadas como d-U(Y), em que d representa *di*, U representa o grupo ureia (NH(C=O)NH) e Y indica o peso molecular do precursor orgânico utilizado (Y = 2000, 900 e 600 g·mol<sup>-1</sup>, correspondendo a 40.5, 15.5 e 8.5 unidades repetitivas de (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), respectivamente).

A síntese destes compostos envolveu dois passos fundamentais, sendo que os dados mais relevantes da síntese são apresentados na Tabela 3.5 [5]:

- *1º Passo: Síntese do precursor híbrido*

O polímero Jeffamine ED-Y (Y= 2000, 900 e 600) previamente seco, foi pesado de forma a obter a quantidade determinada através de cálculos previamente efectuados e dissolvido em 10 mL de THF (Aldrich, 99.9%) num erlenmeyer de 50 mL, sob agitação magnética a uma temperatura entre 20-40°C. Seguidamente foi adicionada, com uma micropipeta, uma determinada quantidade de ICPTES (Esquema 3.1). O aquecimento foi mantido até que a banda correspondente ao grupo  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ , localizada a 2274 cm<sup>-1</sup>, diminuiu progressivamente até desaparecer. Esta monitorização foi realizada através da técnica de FTIR, observando-se ainda o aparecimento e progressivo aumento da banda correspondente ao grupo ureia. Esta reacção conduziu à formação do precursor híbrido não hidrolizado, d-UPTES(Y) (Y= 2000, 900 e 600).

- 2º Passo: Síntese do  $d-U(Y)_nLiX$  (em que  $X= ClO_4, TFSI, BF_4$  e  $SbF_6$ )

Este passo consistiu no processo sol-gel propriamente dito (Esquema 3.1.), onde foi adicionada água e etanol (razões molares: ICPTES:CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:H<sub>2</sub>O=1:4:1.5) à solução d-UPTES(Y) (Y= 2000, 900 e 600), e que são responsáveis pelas reacções de hidrólise e condensação que permitem transformar o precursor híbrido no electrólito polimérico final. A solução foi agitada durante 30 min à temperatura ambiente. Seguidamente a mistura foi depositada num molde de Teflon® e coberta com parafilme perfurado com uma seringa, de modo a haver uma lenta evaporação do solvente. Todas estas operações foram realizadas na hotte. Após evaporação do solvente, o material preparado foi transferido para a estufa de secagem com sistema de auto-recirculação da atmosfera interior a uma temperatura constante de 50°C, por um período de três semanas. No final deste tempo de gelificação, os filmes foram sujeitos a uma secagem durante três dias a 80°C e sob vácuo, para uma remoção mais eficaz do solvente, sendo finalmente transferidos para a câmara de luvas de caracterização. No final desta fase, foi obtida a matriz híbrida di-ureasil d-U(Y) (Y= 2000, 900 e 600) transparente e flexível (Figura 3.8.).

De forma a se obterem materiais dopados, adicionaram-se sais de lítio (LiClO<sub>4</sub>, LiTFSI, LiBF<sub>4</sub> e LiSbF<sub>6</sub>) após a adição de água e etanol ao precursor híbrido. Os materiais obtidos foram designados de  $d-U(Y)_nLiX$ , em que  $n = [O]/Li$ , representa o número de átomos de oxigénio de tipo éter das cadeias poliméricas de PEO por catião Li e X representa os aniões ClO<sub>4</sub>, TFSI, BF<sub>4</sub> e SbF<sub>6</sub>.

Tabela 3.5. Dados da síntese dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel convencional.

	1ª etapa da síntese			2ª etapa da síntese				
	m (matriz híbrida)	ICPTES		THF	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH		H <sub>2</sub> O	
	(g)	(mL)	(mmol)	(mL)	(mL)	(mmol)	(mL)	(mmol)
Híbridos baseados na matriz d-U(2000)		0.494	2.000		0.467	8.000	0.054	3.001
Híbridos baseados na matriz d-U(900)	2.0	1.097	4.444	10.0	1.038	17.778	0.120	6.668
Híbridos baseados na matriz d-U(600)		1.646	6.667		1.557	26.667	0.180	10.003



A espectroscopia de impedância electroquímica pode ser considerada hoje em dia como uma técnica fulcral na caracterização cinética e mecânica dos sistemas electroquímicos. Esta técnica possui bastantes potencialidades, sendo que uma delas reside no facto de a impedância possibilitar a obtenção do máximo de informação sobre o sistema através de meios puramente eléctricos, para medições ao longo de uma gama alargada de frequências.

Nesta secção serão apresentados os princípios da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica, bem como os equipamentos utilizados e a descrição dos procedimentos seguidos.

### 3.5.1.1. Fundamentos da Espectroscopia de Impedância Electroquímica – Técnica de Impedância *ac*

A espectroscopia de impedância electroquímica pode ser realizada através de medidas de corrente contínua (*dc*) ou corrente alternada (*ac*). As medidas de corrente contínua são pouco utilizadas, uma vez que a aplicação de um potencial constante irá provocar um gradiente de concentração de iões e, conseqüentemente, uma polarização da célula (concentração de polarização) [7]. As medidas de corrente alternada têm vantagens relativamente aos métodos de corrente contínua, uma vez que as propriedades do electrólito podem ser estudadas através de uma simples célula electroquímica constituída por dois eléctrodos e através da informação fornecida pela migração de iões e por fenómenos de polarização que ocorrem no interior da célula [6].

A técnica de impedância consiste na aplicação de uma pequena perturbação ao sistema em estudo e na conseqüente medição do modo como o sistema responde à perturbação. Se a perturbação for a aplicação de um potencial eléctrico de baixo valor e de frequência variável, a intensidade de corrente medida no sistema, em resposta a essa perturbação, é também função sinusoidal cujos ângulos de fase e amplitude dependem dos processos que ocorram no sistema.

Desta forma, se for aplicada uma perturbação sob a forma de uma onda sinusoidal de potencial:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (3.1.)$$

em que  $V_0$  é a amplitude e  $\omega$  a frequência angular, registrando a resposta de corrente do sistema,

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (3.2.)$$

em que  $I_0$  é a amplitude do sinal de corrente e  $\phi$  a diferença de fase entre os dois sinais (Figura 3.8.):

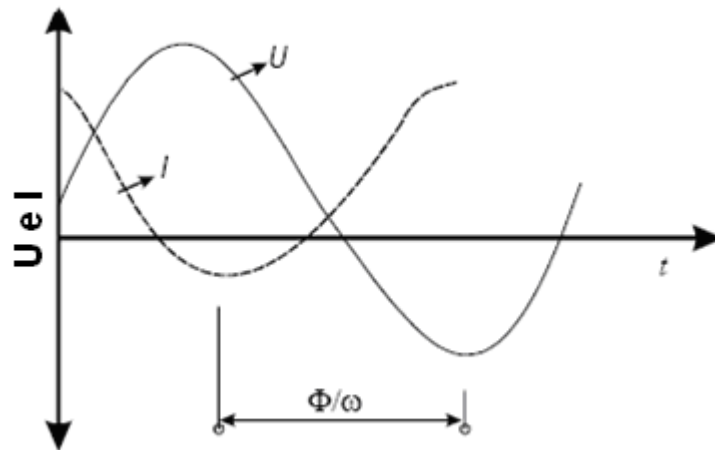


Figura 3.8. Representação da onda sinusoidal de potencial aplicado e da resposta de corrente.

A razão entre o potencial eléctrico aplicado  $V(t)$  e a intensidade de corrente que percorre o sistema  $I(t)$  é designada de impedância  $Z(\omega)$ , definida pela equação (3.3):

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} \quad (3.3)$$

Utilizando a relação de Euler:

$$e^{j\phi} = \cos(\phi) + j\text{sen}(\phi) \quad (3.4)$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{(j\omega t - j\phi)}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j\text{sen} \phi) \quad (3.5)$$

ou,

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (3.6)$$



Um dos modos mais utilizados para apresentar medidas de impedância é através do Diagrama de Nyquist, no qual a impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real ( $Z'$ ) e a capacitância o componente imaginário ( $Z''$ ). Um diagrama de Nyquist ideal, apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências como apresentado na Figura 3.9:

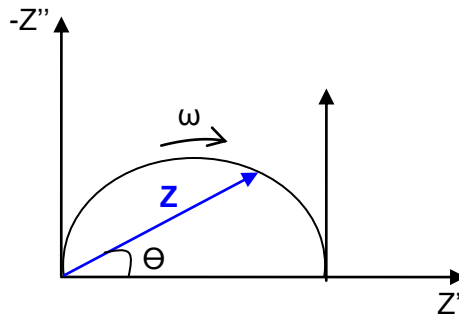


Figura 3.9. Representação da impedância no plano complexo (diagrama de Nyquist).

Desta forma, a impedância pode ser representada num diagrama de fase em função da frequência, numa vasta gama de frequências. A distância de um ponto à origem corresponde ao valor da impedância, e o ângulo formado com o eixo das abcissas corresponde à diferença de fase ( $\vartheta$ ) entre a corrente obtida e o potencial aplicado. A impedância surge assim como um vector no plano complexo.

Para analisar o gráfico obtido para um dado sistema electroquímico é possível representá-lo por um modelo eléctrico. O objectivo desta técnica é medir os valores de  $Z'$  e  $Z''$  para perturbações com várias frequências e tentar encontrar o circuito equivalente mais próximo da realidade física que apresente a mesma resposta. Um circuito equivalente pode ser assim utilizado para determinar a magnitude de um processo electroquímico que ocorra na célula, como por exemplo, o condensador de dupla camada e a resistência da transferência de carga. Estes parâmetros, uma vez determinados, podem ainda fornecer informação da cinética do sistema [8].

Num circuito eléctrico, podem definir-se três elementos básicos, cada qual com a sua resposta em corrente alternada: a resistência, o condensador e a bobine ou indutor [6].

i) A resistência

Num sistema electroquímico, como um SPE, a resistência pode ser utilizada para simular a resistência do próprio SPE. Numa resistência verifica-se uma

proporcionalidade directa entre a diferença de potencial aplicada e a corrente, da forma  $V=RI$ , pelo que a resposta a uma onda sinusoidal de potencial será uma corrente também sinusoidal, com a mesma frequência e fase e com uma amplitude dada por  $I_0=V_0/R$ , pelo que, a impedância, de acordo com a figura 3.10, vem

$$Z_R=R \quad (3.7)$$

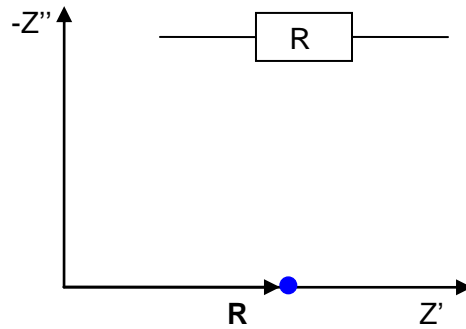


Figura 3.10. Representação complexa da impedância de uma resistência.

A representação desta impedância no plano complexo corresponde a uma ponto no eixo real, a uma distância  $R$  da origem.

ii) O condensador

No que concerne ao condensador, a carga é directamente proporcional à diferença de potencial entre as suas placas ( $q=CV$ ), o que, em termos de corrente, significa que

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (3.8)$$

e, tendo em conta as equações 3.1, 3.2 e 3.3:

$$Z_C = \frac{V_0 \text{sen} \omega t}{C \cdot V_0 \cdot \omega \cdot \text{sen}(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (3.9)$$

Assim, a impedância de um condensador apresenta apenas a componente complexa e é inversamente proporcional à frequência da perturbação. A corrente que o atravessa encontra-se desfasada de 90 graus com o potencial (Figura 3.11).

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (3.10)$$

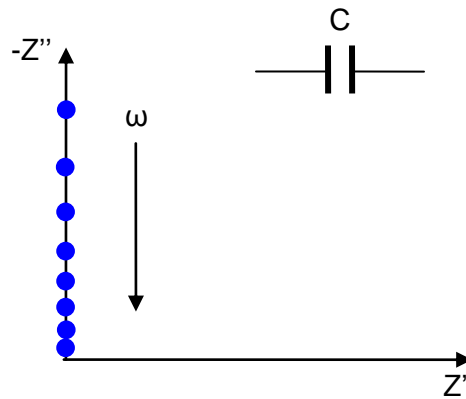


Figura 3.11. Representação complexa da impedância de um condensador.

iii) A resistência e o condensador em série

No caso de associação em série de uma resistência com um condensador:

$$Z = Z_R + Z_C = R - \frac{j}{\omega C} \quad (3.11)$$

O gráfico de impedância é assim definido por uma recta de declive vertical a uma distância R ao longo do eixo das abcissas (Figura 3.12).

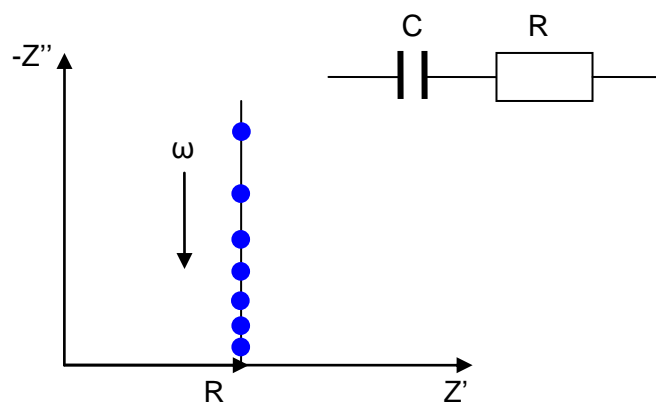


Figura 3.12. Representação complexa da impedância de um circuito RC em série.

iv) A resistência e o condensador em paralelo

A associação de uma resistência e um condensador em paralelo pode simular, por exemplo, a resistência à passagem de corrente eléctrica associada a fenómenos de polarização internos num material sólido.

Quando componentes de um circuito estão associados em paralelo, os valores das suas impedâncias não são directamente aditivas como no caso anterior. Temos assim de recorrer ao conceito de admitância complexa:

$$Y = \frac{1}{R} \quad (3.12)$$

As admitâncias complexas de um circuito já podem então ser somadas:

$$Y_{total} = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots \quad (3.13)$$

Sendo que para o circuito considerado, a admitância total é dada por:

$$Y_{total} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (3.14)$$

Assim, a impedância total pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} Z_{total} &= \frac{1}{\left(\frac{1}{R} + j\omega C\right)} \quad (3.15) \\ &= \frac{R - j\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \\ &= R \left[ \frac{1}{1 + (\omega CR)^2} \right] - jR \left[ \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (3.16) \end{aligned}$$

Esta equação define um semicírculo no gráfico de impedância com um diâmetro R no eixo das abcissas. Para o valor máximo do semicírculo,  $\omega_{m\acute{a}x}$ , a magnitude da impedância da resistência e do condensador é igual, isto é

$$\omega_{m\acute{a}x} RC = 1 \quad (3.17)$$

O gráfico de impedância pode ser esquematicamente representado por:

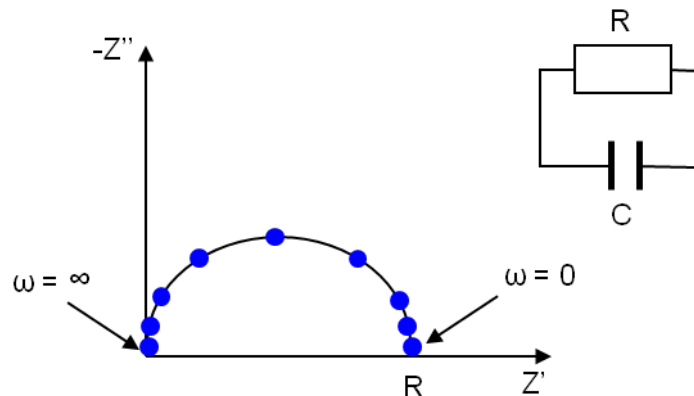


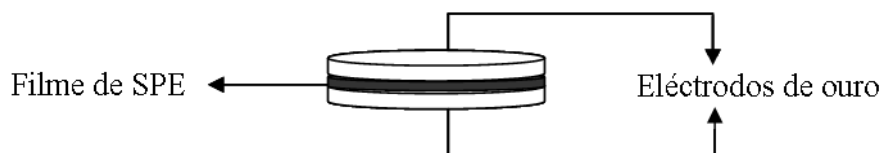
Figura 3.13. Representação complexa da impedância de um circuito RC paralelo.

Um dos aspectos a considerar no processo de medição da condutividade de um electrólito polimérico reside no facto de não ser possível efectuar a medição da condutividade iónica do electrólito isolado, sendo por isso necessário colocá-lo entre dois eléctrodos numa célula electroquímica. Desta forma, a condutividade medida refere-se a todo este conjunto electroquímico, isto é, ao electrólito, eléctrodos e interfaces.

No laboratório de electrólitos poliméricos, as células electroquímicas utilizadas para a medição da condutividade são constituídas por dois eléctrodos de ouro do tipo “blocking electrodes”. Esta designação refere-se a eléctrodos que não funcionam como fonte ou armazenadores de iões que possam atravessar o electrólito e contribuir para a condutividade iónica do filme de SPE. Os eléctrodos utilizados apresentam geralmente a forma de discos de espessura reduzida (cerca de 0,2 mm) e área aproximadamente de 0,79 cm<sup>2</sup> (Figura 3.14).

Para que durante a medição da condutividade sejam minimizadas possíveis alterações das propriedades do sistema electroquímico em estudo, deve-se assegurar uma densidade de corrente eléctrica reduzida. Assim, maximizando a área dos eléctrodos e minimizando a distância de separação entre os mesmos, as interfaces eléctrodo/electrólito exibirão um comportamento puramente capacitivo, não ocorrendo (ou pelo menos serão reduzidas ao mínimo) as transferências de carga eléctrica através da interface.

a)



b)



Figura 3.14. Filme de SPE colocado entre dois eléctrodos de ouro.

Quando se efectuam medições de condutividade de um SPE um potencial alternado é aplicado, induzindo a migração dos iões entre os eléctrodos, através do electrólito, em fase com o potencial. Esta movimentação dos iões ocorre nos dois sentidos e pode ser representada por uma resistência  $R_{ep}$ . Devido à acumulação de iões em cada semi-ciclo na região do electrólito em contacto com os eléctrodos, irá formar-se uma dupla camada eléctrica entre a superfície do eléctrodo e o electrólito. Cada interface eléctrodo/electrólito irá comportar-se como um condensador plano cuja capacidade pode ser representada por  $C_i$ .

A aplicação de um potencial alternado e a consequente migração dos iões através do filme de SPE, irão provocar também o ordenamento das cadeias poliméricas. Assim, o electrólito irá comportar-se como um condensador de capacidade  $C_{ep}$ , cujo circuito equivalente se encontra representado na figura 3.15:

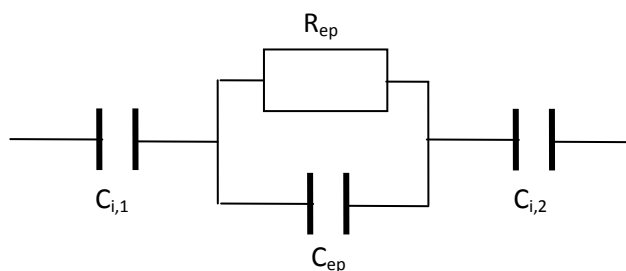


Figura 3.15. Representação do circuito equivalente proposto para a determinação da condutividade de um SPE.

Podemos assim determinar a impedância do sistema através da soma das contribuições da impedância de  $C_i$  (associação de  $C_{i,1}$  e  $C_{i,2}$ ) com a impedância resultante da associação em paralelo de  $R_{ep}$  e  $C_{ep}$  (equação 3.18):

$$Z_{total} = R_{ep} \left[ \frac{1}{1 + (\omega C_{ep} R_{ep})^2} \right] - j \left( R_{ep} \left[ \frac{\omega R_{ep} C_{ep}}{1 + (\omega R_{ep} C_{ep})^2} \right] + \frac{1}{\omega C_i} \right) \quad (3.18)$$

Para frequências elevadas, a impedância da resistência e do condensador são da mesma magnitude  $1/\omega C_{ep} \approx R_{ep}$ , contribuindo ambos da mesma forma para o valor da impedância do sistema, enquanto que a impedância do condensador que representa os eléctrodos é desprezável. Assim, para altas frequências o circuito equivalente pode ser simplificado, sendo apenas descrito pela associação em paralelo dos elementos que descrevem o comportamento do SPE. Para baixas frequências  $1/\omega C_{ep} \gg R_{ep}$  logo, a impedância de  $C_i$  tem uma contribuição significativa para a determinação da impedância do sistema. O circuito equivalente reduz-se assim, à associação em série de  $R_{ep}$  com  $C_i$ .

O gráfico de impedância que melhor traduz o comportamento de um SPE é ilustrado na Figura 3.16:

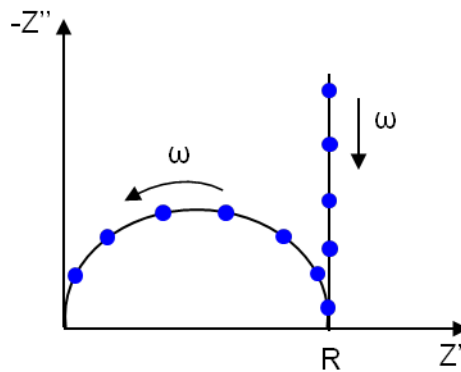


Figura 3.16. Gráfico de impedância complexa de um SPE entre dois eléctrodos do tipo “blocking”.

A resistência do electrólito polimérico é dada por:

$$R_{ep} = \frac{1}{\sigma_{ep}} \frac{d}{A} \quad (3.19)$$

Onde:

$d$  – Espessura do SPE (cm)

$\sigma_{ep}$  – Condutividade do SPE ( $S \cdot cm^{-1}$ )

$A$  – Área dos eléctrodos ( $\text{cm}^2$ )

Deste modo, é possível obter o valor da condutividade do SPE, determinando o valor da resistência da célula (numericamente igual ao valor do diâmetro da circunferência), sabendo que os parâmetros  $d$  e  $A$  são parâmetros já otimizados experimentalmente, sendo por isso, a razão  $d/A$  um valor constante para a célula electroquímica utilizada no laboratório de electrólitos poliméricos.

### 3.5.1.2. Medições de condutividade

#### 3.5.1.2.1. Preparação das amostras para medições de condutividade

No laboratório de electrólitos poliméricos, foi desenvolvida a seguinte célula electroquímica para a determinação da condutividade numa gama alargada de temperaturas:

Aço inox | Au | SPE | Au | Aço inox

A figura seguinte ilustra a montagem da célula electroquímica, bem como os seus componentes:

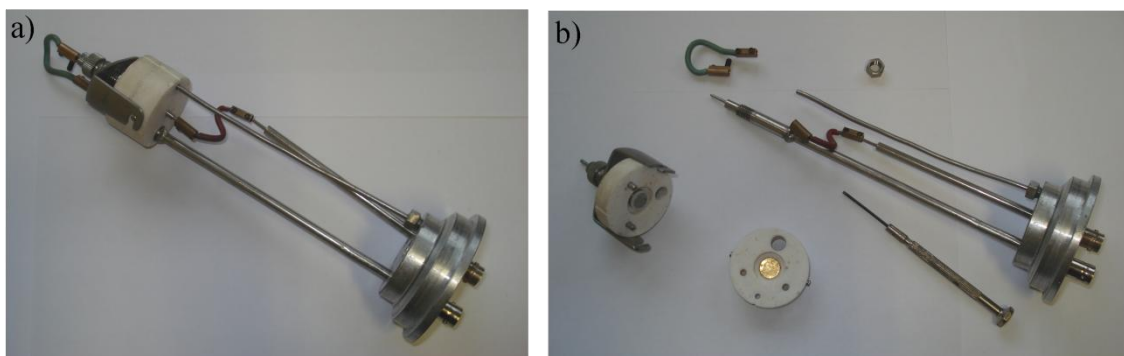


Figura 3.17. Imagens dos componentes utilizados na montagem da célula electroquímica utilizada na determinação da condutividade dos filmes de SPE.

Para a determinação da condutividade dos filmes de SPE foi necessário colocar o filme entre os dois eléctrodos de ouro e posteriormente montar a célula electroquímica esquematizada na figura anterior. De forma a determinar a espessura do filme de electrólito, bem como a sua área, foi necessário medir a espessura de cada um dos eléctrodos, com um micrómetro digital Mytutoyo MDC-25P ( $\pm 0,001$  mm).



A espessura do conjunto eléctrodos+electrólito foi mais tarde medida para posterior determinação da espessura do filme de SPE estudado.

Posteriormente, a célula electroquímica foi colocada no interior de um forno Buchi, procedendo-se a um tratamento térmico da amostra, a 65°C durante 120 minutos, antes da determinação da condutividade. Este tratamento térmico teve como objectivo garantir um bom contacto eléctrico entre o electrólito e os eléctrodos. No final, deixou-se o conjunto arrefecer até à temperatura ambiente, tendo sido medida a condutividade da amostra apenas no dia seguinte. Como o tratamento térmico anterior leva, normalmente, à extrusão do filme, foi necessário desmontar a célula electroquímica de forma a proceder ao corte de porções excedentes de amostra.

Seguidamente, foram estabelecidas as ligações eléctricas necessárias tendo a célula electroquímica sido novamente colocada no interior do forno Buchi, de forma a se iniciar a determinação da condutividade do filme de SPE (Figura 3.18). A temperatura da célula electroquímica foi medida com um termopar do tipo K, acoplado a uma termómetro electrónico (Fluka, 51, nº614-299, precisão: 0,1 °C). A medição da temperatura foi efectuada numa gama de 25 °C a 100 °C no sentido crescente, com intervalos de 5 a 8 °C. De forma a que a temperatura no interior do Buchi estabilizasse foram efectuadas medições em intervalos de 30 minutos.

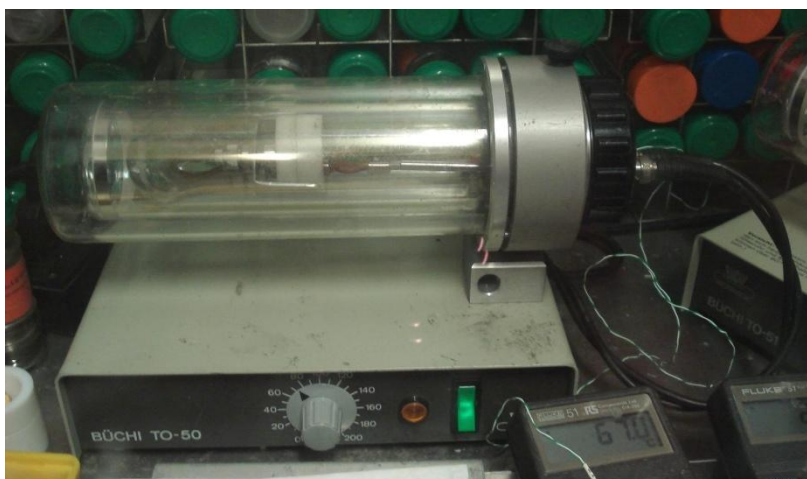


Figura 3.18. Imagem da ampola Buchi contendo a célula electroquímica.

### 3.5.1.2.2. Instrumentos utilizados na determinação da condutividade

As medidas de condutividade foram efectuadas utilizando dois conjuntos de aparelhos diferentes:

- um analisador de resposta em frequência (FRA, Schlumberger, Solatron, modelo 1250) e uma interface electroquímica (Solartron 1286 ECI), acoplados a um PC, equipado com uma interface paralela IEEE-488 (BBS, GPIB – 1000). O computador permitia controlar os instrumentos de análise, armazenar os dados e finalmente a interpretar e tratar os resultados experimentais. Para o tratamento e interpretação dos resultados experimentais foi ainda utilizado o software Equivcrt, desenvolvido por Boukamp [9] (Figura 3.19 a)).
- um potenciostato/galvanostato, Autolab PGSTAT-12 (Eco Chemie), equipado com o módulo Frequency Response Analysis (FRA 4.9), acoplado a um PC. Este módulo de FRA permite controlar a medição da condutividade iónica, bem como o subsequente tratamento e interpretação dos resultados experimentais (Figura 3.19 b)).

A gama de frequências aplicada em ambos os aparelhos foi de 65 kHz a 0,5 Hz, no sentido decrescente da frequência e determinando-se 50 valores diferentes de frequência. A amplitude da onda sinusoidal foi de 25 mV com um tempo de integração de 20 segundos.

Importa ainda referir que as condições utilizadas na determinação da condutividade de filmes de SPE encontram-se optimizadas, sendo os resultados obtidos de elevada reprodutibilidade [10].

a)



b)

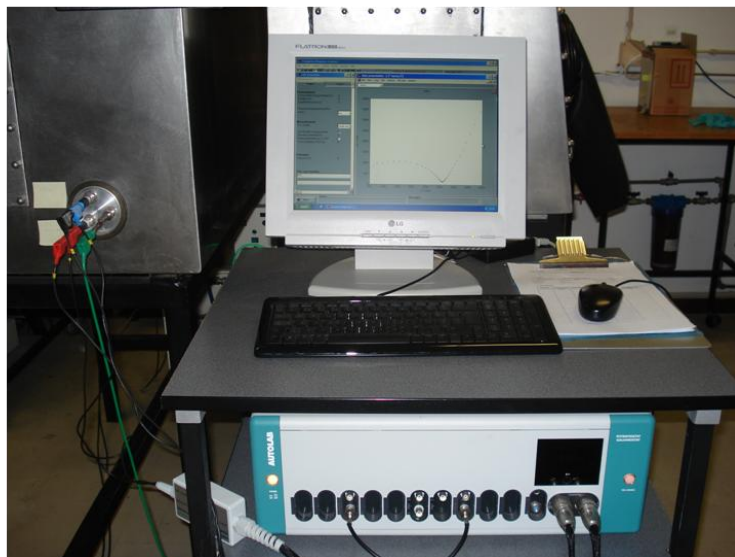


Figura 3.19. Instrumentos utilizados na determinação da condutividade de SPE pela técnica de espectroscopia de impedância. Legenda: a) analisador de resposta em frequência (FRA, Schlumberger, Solatron, modelo 1250) e uma interface electroquímica (Solartron 1286 ECI); b) potenciostato/galvanostato, Autolab PGSTAT-12 (Eco Chemie), equipado com o módulo Frequency Response Analysis (FRA 4.9).

### 3.5.2. Estudos de voltametria cíclica

Como foi referido no capítulo 1, a aplicação de electrólitos sólidos poliméricos em dispositivos electroquímicos comerciais depende de diversos factores, entre os quais da sua estabilidade electroquímica.

A determinação da estabilidade electroquímica de SPEs tem sido efectuada recorrendo à técnica de voltametria cíclica [1]. Esta técnica consiste na aplicação de um varrimento linear cíclico de potencial a um eléctrodo de trabalho, com variação contínua no tempo, registando-se a corrente eléctrica obtida,  $I$ . Esta resposta voltamétrica, sob a forma de uma curva ( $I$ - $E$ ), denomina-se voltamograma cíclico (Figura 3.20), a partir do qual é possível caracterizar a natureza de processos interfaciais e obter informação relativa a processos de oxidação ou de redução de espécies electroactivas na superfície do eléctrodo de trabalho.

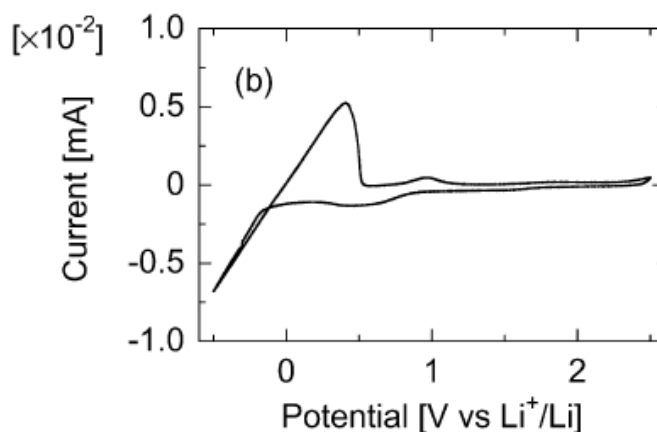


Figura 3.20. Voltamograma cíclico de um electrólito polimérico sólido preparado a partir de ácido bórico anidrido, PEG600 e LiTFSI (EO/Li=32), à temperatura ambiente. Electrodo de trabalho: Cu; velocidade de varrimento =  $1\text{mVs}^{-1}$  [11].

### 3.5.2.1. Preparação das amostras para estudos de voltametria cíclica

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados na caixa de luvas de armazenamento utilizando a montagem indicada na Figura 3.21:

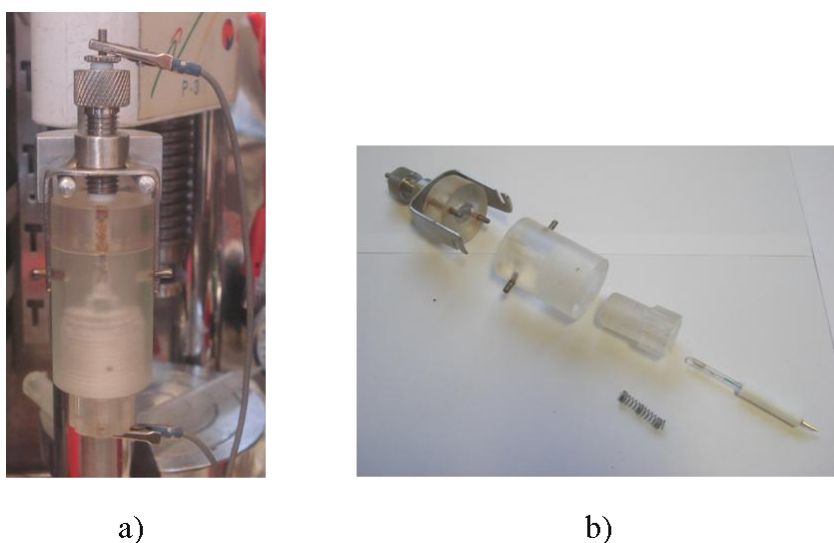


Figura 3.21. Esquema da montagem da célula electroquímica para os estudos de voltametria cíclica.

O electrodo de trabalho utilizado nos estudos de voltametria cíclica realizados no laboratório de Electrólitos Poliméricos, pertence a uma classe de electrodos de dimensões reduzidas designados por microelectrodos ou ultramicroelectrodos. Os microelectrodos têm uma área superficial activa muito reduzida (entre  $0,1$  e  $50\ \mu\text{m}$ ),

apresentando intensidades de corrente muito baixas. Por este motivo, o eléctrodo de referência, de dimensões maiores, pode também ser utilizado como eléctrodo auxiliar, reduzindo assim o número de eléctrodos a utilizar neste tipo de estudos electroquímicos.

A utilização de microeléctrodos confere às técnicas electroquímicas diversas vantagens, tais como velocidade de transporte de massa elevada, devido à geometria da camada de difusão; queda óhmica baixa, o que possibilita a realização de estudos electroquímicos em solventes orgânicos de baixa polaridade ou em soluções resistivas sem a adição deliberada de electrólito suporte; intensidade de corrente capacitiva baixa, comparativamente à intensidade de corrente faradaica, possibilitando a utilização de velocidades de varrimento elevadas [12-14].

Os eléctrodos de referência são caracterizados por possuírem um valor de potencial bem estabelecido, de forma a que o potencial obtido com os outros eléctrodos seja comparado com o de referência [14]. Assim, o eléctrodo de referência escolhido para a realização deste estudo foi lítio metálico (Aldrich, 99.9%).

Para a realização deste estudo foi necessário proceder em primeiro lugar à preparação dos eléctrodos a utilizar. Assim, e relativamente ao eléctrodo de referência, cortou-se um pequeno rectângulo de lítio metálico a utilizar e raspou-se levemente a sua superfície de modo a remover a camada de óxido de lítio eventualmente formada. A seguir, cortou-se com a ajuda de um utensílio apropriado, uma pequena secção (10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) de lítio metálico e colocou-se em contacto com a célula electroquímica. No que concerne ao microeléctrodo de ouro, este foi sujeito a um polimento mecânico, utilizando uma camurça para polimento (Microcloth) e alumina (óxido de alumínio) para polimento (Micropolish de granulometria 0,3  $\mu\text{m}$ ) (Figura 3.22). Após o polimento com alumina, o microeléctrodo foi enxaguado com água desionizada e seco na estufa antes de ser colocado na caixa de luvas.



Figura 3.22. Microeléctrodo de ouro, camurça e alumina para polimento.

A preparação do filme de SPE estudado consistiu em cortar uma pequena secção de filme e colocá-lo no centro do eléctrodo de referência. A célula electroquímica foi montada de tal forma que o microeléctrodo ficasse em contacto com a amostra de filme de SPE, e colocada numa caixa de Faraday (Figura 3.23).



3.23. Montagem da célula electroquímica para estudos de voltametria cíclica.

### 3.5.2.2. Instrumentos utilizados nos estudos de voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram efectuadas utilizando um potenciostato/gavanostato, Autolab PGSTAT-12 (Eco Chemie), sendo os sinais electroquímicos adquiridos no computador através de software adequado (GPES 4.9).

As medições foram efectuadas à temperatura ambiente, com uma velocidade de varrimento de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 3.24).

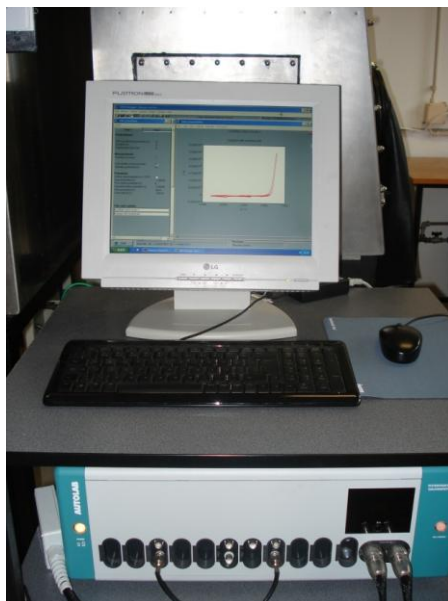


Figura 3.24. Instrumentos utilizados na determinação da estabilidade electroquímica dos SPE pela técnica de voltametria cíclica.

### 3.5.3. Estudos realizados por análises térmicas

O termo análise térmica é tradicionalmente utilizado para descrever um grupo de técnicas instrumentais, nos quais as propriedades físicas de uma substância são analisadas em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta é submetida a um programa de temperatura controlada numa atmosfera bem definida [15, 16]. A análise térmica tem sido uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais poliméricos, dado que pode fornecer informação sobre a estabilidade térmica das amostras, o seu tempo de vida, processos térmicos físicos e químicos que ocorrem num material (transição vítrea, fusão e decomposição), bem como fornecer informação sobre o efeito da incorporação de aditivos em polímeros.

O método de análise térmico engloba várias técnicas experimentais, sendo de destacar a calorimetria diferencial de varrimento (DSC – “Differential Scanning Calorimetry”) e a termogravimetria (TG – “Thermogravimetry”), uma vez que foram as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes de SPE.

### 3.5.3.1. Termogravimetria (TGA)

#### 3.5.3.1.1. Fundamentos do método

A termogravimetria consiste em analisar a variação da massa da amostra numa atmosfera controlada como uma função de temperatura ou do tempo de aquecimento. A variação da massa de uma substância, quando sujeita ao aquecimento, pode ser devida à ruptura e/ou formação de ligações químicas com a consequente libertação de produtos voláteis, ou a fixação de produtos como, por exemplo, na oxidação de metais [17].

Os resultados dos ensaios são apresentados sob forma de curva termogravimétrica, na qual, a massa ou a percentagem em massa é registada em função da temperatura ou do tempo (Figura 3.25). Estas curvas são características de uma determinada substância, dado que a sequência de reacções físico-químicas que ocorrem numa determinada gama de temperatura e a uma determinada velocidade de aquecimento são determinadas pela sua estrutura molecular. Desta forma, e através da análise termogravimétrica (TGA), é possível caracterizar a estabilidade térmica da amostra e estudar os processos que levam à degradação térmica do material em estudo.

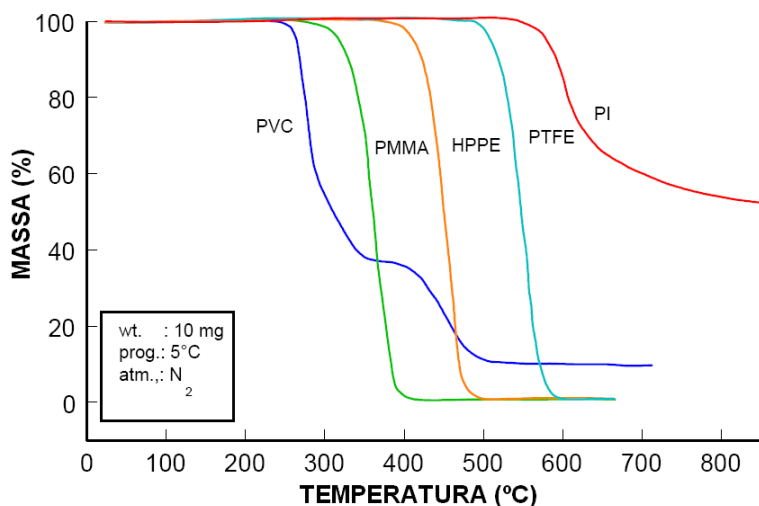


Figura 3.25. Curvas de TGA de diferentes polímeros. Adaptada da referência [18].

#### 3.5.3.1.2. Equipamento utilizado

As análises termogravimétricas dos electrólitos poliméricos preparados foram efectuadas, sob atmosfera de Árgon, num aparelho TGA Rheometric Scientific TG 1000, instalado do Laboratório de Electrólitos Poliméricos (Figura 3.26).



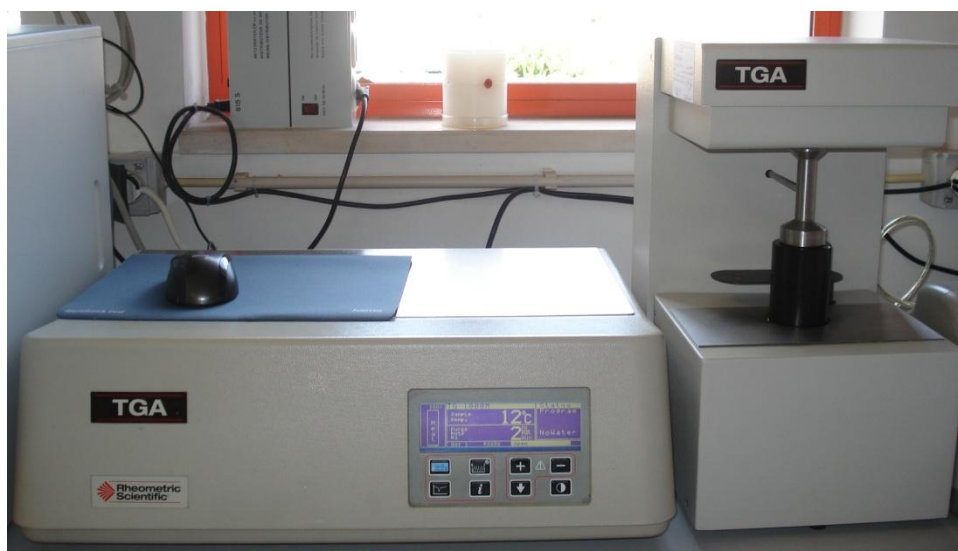


Figura 3.26. Aparelho TGA instalado do Laboratório de Electrólitos Poliméricos.

De uma forma geral, um aparelho de TGA é constituído por uma termobalança, que consiste numa microbalança de elevada sensibilidade, acoplada a um forno sujeito a um programa de temperatura, com atmosfera controlada (Figura 3.27). Quando se pretendem efectuar ensaios em atmosfera inerte, utiliza-se Árgon ou Azoto, de forma a eliminar a influência oxidativa do oxigénio do ar. Além disso, a termobalança deve possuir ainda mecanismos que consigam controlar a natureza e o fluxo da atmosfera que envolve a amostra.

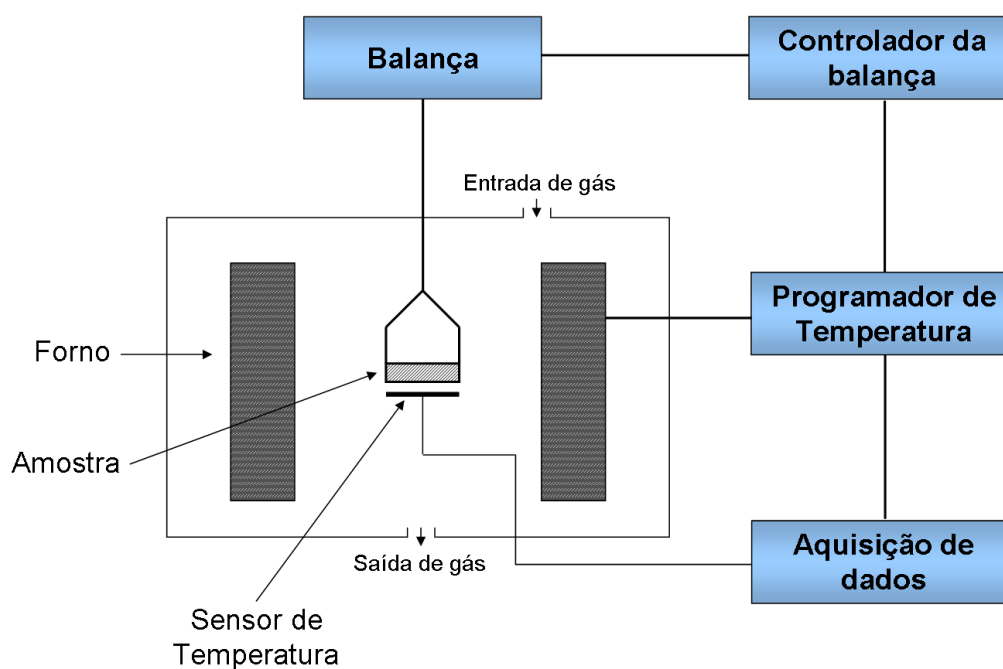


Figura 3.27. Diagrama representativo de um aparelho de TGA. Adaptado da referência [19].

A balança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa de uma amostra com a temperatura ou tempo. A balança deve ser precisa, sensível, resistente à corrosão e insensível a mudanças da temperatura ambiente [19]. De forma a dar uma resposta rápida e fornecer resultados reprodutíveis, a balança deve operar numa gama de variação de massa adequada e possuir um alto grau de estabilidade electrónica e mecânica. As balanças mais modernas são desenvolvidas com um sistema de deflexão nula, onde um sensor incorporado detecta o desvio da mesma em relação à sua posição de equilíbrio. A força aplicada para restaurar a sua posição inicial é proporcional à variação da massa, cujo valor é posteriormente registado e interpretado.

Os fornos dos aparelhos de TGA devem possuir uma zona com uma distribuição de temperatura uniforme e com volume adequado para a acomodar a amostra e o cadinho [20, 21]. Em termos de mercado actual, existe uma grande variedade de fornos que operam em gamas de temperaturas entre o  $-150^{\circ}\text{C}$  e os  $2800^{\circ}\text{C}$ . Os materiais constituintes do forno e os demais componentes determinam a gama de temperatura em que o forno pode actuar. Nicromo e Kanthal são ligas bastante utilizadas em fornos que alcançam  $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$ . Molybdenum disilicida (Super Kanthal) ou Carbetto de Silício (Globar) são usados em fornos que operam até  $1700^{\circ}\text{C}$ . Existem alguns tipos de fornos que são utilizados de acordo com a gama de temperaturas que operam:  $-150$  até  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $25 - 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $25 - 1600^{\circ}\text{C}$  e  $400 - 2800^{\circ}\text{C}$  [19]. De forma a permitir uma comparação em tempo real da temperatura programada com a temperatura real da amostra, o forno possui resistências eléctricas e sensores de temperatura que são colocados o mais próximo possível do conjunto cadinho-amostra (Figura 3.28).

Existem no mercado diferentes arquitecturas em termos de posicionamento do forno e da microbalança. A construção do equipamento pode ter o forno posicionado de três modos distintos, como mostrado na figura 3.28.

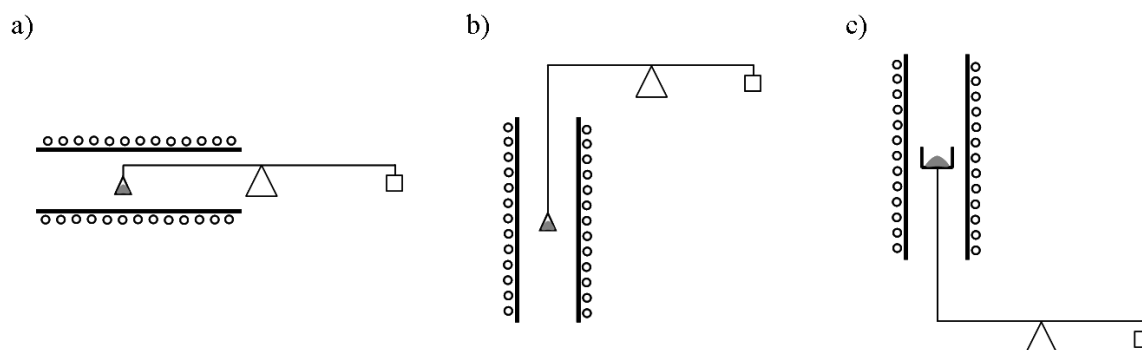


Figura 3.28. Esquema de diferentes configurações da microbalança e do forno: a) configuração horizontal do forno; b) e c) configuração vertical do forno [22].

A amostra em estudo é colocada num cadinho (cerca de 6 mm de diâmetro), que se encontra suspenso por um filamento ligado à balança. O cadinho a utilizar pode possuir diversas formas e composições, de tal forma que o ponto de fusão do material constituinte do mesmo seja superior à gama de temperatura de estudo, não podendo também reagir quimicamente com a amostra [21]. De forma a que a transferência de calor para a amostra seja o mais uniforme e eficiente possível, os cadinhos utilizados neste tipo de análise são tipicamente constituídos por platina, alumínio, quartzo ou alumina, dependendo da gama de temperatura utilizada e do tipo de amostra a analisar.

No que se refere ao programador de temperatura do forno, este deve ser capaz de manter um varrimento linear e disponibilizar uma gama conveniente de velocidades de aquecimento e arrefecimento da amostra.

Finalmente, o conjunto possui ainda um registador que permite a recolha dos dados para um computador de forma a serem posteriormente tratados e analisados, através de um “software” apropriado.

Como em qualquer outra técnica instrumental, na termogravimetria existem vários factores inerentes aos instrumentos utilizados e às características da própria amostra que poderão afectar a medição da temperatura e da massa da amostra durante o ensaio. No que concerne aos aspectos inerentes aos instrumentos utilizados podem-se referir a velocidade de aquecimento do forno, o efeito de flutuação do porta-amostra, o tipo de atmosfera no interior do forno, a geometria do cadinho e do forno, a sensibilidade do sistema de registo e a composição do cadinho [19, 23]. Relativamente aos erros inerentes às características da própria amostra, podem-se referir a velocidade de aquecimento, a quantidade de amostra, a solubilidade do gás envolvente na amostra, o tamanho das partículas constituintes da amostra, o empacotamento da amostra, a natureza da amostra e a sua condutividade térmica [19, 23].

Para minimizar os erros experimentais acima referidos, procedeu-se periodicamente à calibração do aparelho de TG, que se dividiu em três procedimentos autónomos: taragem da balança, calibração da escala gravimétrica e da escala de temperatura [24].

A taragem da balança é normalmente realizada duas vezes por ano e consiste em tarar a balança de forma a ajustar o braço da balança na sua posição de equilíbrio quando o cadinho vazio é colocado no filamento ligado à balança.

Relativamente à calibração da escala gravimétrica, esta foi efectuada uma vez por mês de forma a garantir a exactidão das análises termogravimétricas efectuadas. O procedimento desta calibração consistiu na determinação da massa de uma amostra padrão, de 1-500 mg, registando-se o valor obtido.

No que concerne à calibração da escala de temperatura, o procedimento foi baseado nos pontos de Curie de várias amostras. As propriedades ferromagnéticas das substâncias variam com a temperatura. Assim, acima de uma determinada temperatura, e dependendo das suas características, estes materiais perdem as suas propriedades ferromagnéticas [16]. Desta forma, e para temperaturas abaixo do ponto de Curie, a força exercida sobre a amostra ferromagnética será a soma da massa da amostra com a força magnética (Figura 3.29), devido à interacção de um íman colocado nas proximidades da amostra. No ponto de Curie a força magnética é zero, pelo que é observada uma variação aparente da massa. Esta calibração, consistiu em utilizar como padrão o níquel (Perkin Elmer #N5190869), colocando-se no cadinho uma quantidade de amostra entre 10 e 20 mg de amostra. O ensaio decorreu utilizando uma gama de temperaturas entre os 25°C e os 400°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de Árgon. Após o ensaio, determinou-se a temperatura onset do ponto de Curie do material ferromagnético utilizado. Estes valores, juntamente com os valores fornecidos pelo fabricante do material padrão, foram introduzidos na configuração do instrumento. Esta calibração foi realizada periodicamente, de forma a que o aparelho efectue ensaios reproduzíveis e mantenha as configurações do fabricante por um longo período de tempo.

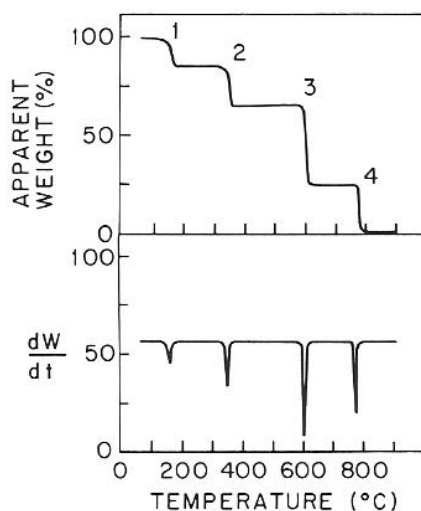


Figura 3.29. Método dos pontos de Curie para a calibração da temperatura. Legenda: 1- Alumel (163°C); 2- Níquel (354°C); 3- Perkalloy (596°C); 4- Ferro (780°C) [22].

### 3.5.3.1.3. Preparação das amostras para estudos de termogravimetria

Para o estudo de termogravimetria, foram cortadas pequenas secções dos filmes de SPE a analisar no interior da caixa de luvas de preparação. As amostras de filmes de SPE foram colocadas em frascos devidamente fechados, de forma a minimizar a exposição à atmosfera do laboratório. Seguidamente, foram rapidamente transferidas para o cadinho de platina aberto, que, por sua vez, foi colocado na termobalança. É importante salientar que o tempo de exposição da amostra à atmosfera do laboratório foi o menor possível, sendo tipicamente inferior a 20 segundos. Antes da realização da análise, esperou-se ainda cerca de 5 minutos para que o forno fosse purgado pelo fluxo de gás inerte. As análises foram realizadas a uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , numa gama de temperaturas de 30 a  $700^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de Árgon.

No que concerne à manutenção do aparelho, foi estabelecido um programa de limpeza do forno no final de um conjunto de dez análises, ou no final de análises em que os produtos de reacção pudessem prejudicar o normal funcionamento do forno. Este programa foi realizado a uma velocidade de aquecimento de  $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , numa gama de temperaturas de 30 a  $900^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de Árgon. Além disso, a parte superior do forno foi periodicamente limpa com um cotonete e etanol, de forma a remover possíveis resíduos de produtos contaminantes.

Após cada ensaio, o cadinho foi devidamente limpo através do seu aquecimento com um maçarico. Periodicamente, o cadinho foi colocado numa mistura de solução cromo-sulfúrica para eliminar a presença de possíveis resíduos.

A substituição do filtro de água foi um dos procedimentos que fez parte da rotina de manutenção do aparelho. Esta foi efectuada periodicamente de forma a que a água utilizada no arrefecimento da amostra não danificasse o aparelho pela presença de impurezas na água.

Foi ainda estabelecida, anualmente, a verificação de todas as ligações do instrumento e a substituição da tubagem do mesmo.

Apesar de ser uma técnica bastante útil para a caracterização de materiais, a aplicação da termogravimetria é limitada, uma vez que nem todos os processos térmicos são acompanhados pela alteração da massa da amostra, como é o caso da temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea.

### 3.5.3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

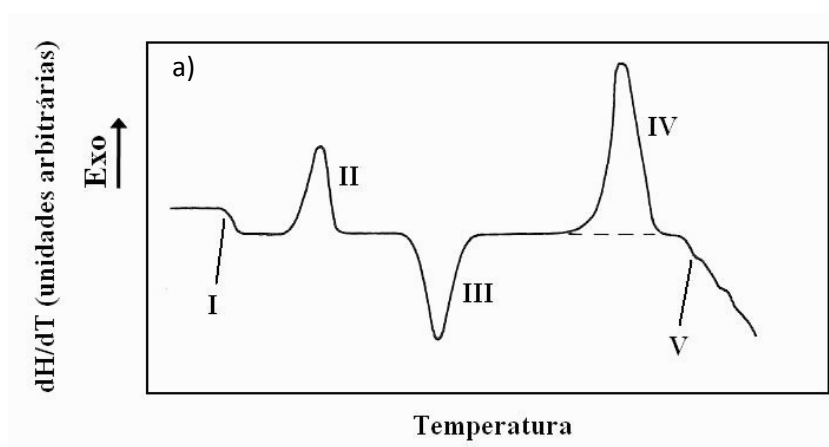
#### 3.5.3.2.1. Fundamentos do método

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC – “Differential Scanning Calorimetry”) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização térmica de materiais poliméricos. A grande versatilidade desta técnica permite, não só caracterizar este tipo de materiais, como também uma vasta gama de materiais orgânicos e inorgânicos como fibras, compósitos, proteínas, cerâmicos, etc. Devido ao facto de a técnica de DSC ser capaz de caracterizar quantitativamente e qualitativamente uma grande variedade de materiais, numa gama alargada de temperaturas, e à introdução no mercado de equipamentos semi-automáticos que possibilitam uma elevada eficiência e produtividade, a calorimetria diferencial de varrimento tem sido aplicada em vários domínios da ciência.

A técnica de DSC consiste na medição do fluxo de calor entre uma substância e um material de referência (análise entálpica) em função da temperatura ou do tempo (análise isotérmica), em atmosfera controlada. Esta técnica apresenta a vantagem de fornecer informação relevante utilizando pequenas quantidades de amostra.

A calorimetria diferencial de varrimento permite obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como a temperatura de transição vítrea, cristalização e fusão, a pureza de uma amostra e o seu grau de cristalinidade, estabilidade térmica e oxidativa, etc.

Nos termogramas resultantes da análise de DSC de uma amostra, o fluxo de energia calorífica (expresso como variação da entalpia com o tempo em unidades de  $\text{mJ s}^{-1}$ ,  $\text{mcal s}^{-1}$  ou  $\text{mWg}^{-1}$ ) é registado em função da temperatura ou do tempo. Um gráfico típico de uma medição de DSC encontra-se ilustrado na figura 3.30:



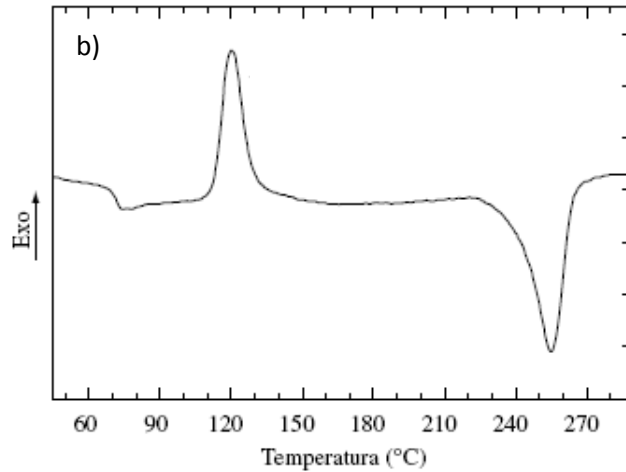


Figura 3.30. a) Representação de curva ideal de DSC [25]; b) Curva de DSC do PET (poli(tereftalato de etileno)) [26].

Nas figuras 3.30 a) e b) é possível observar diferentes transições decorrentes de processos térmicos a que uma amostra pode estar sujeita quando submetida a uma análise de DSC. É importante salientar que as transições representadas na figura 3.30 a) são representações ideais do comportamento de uma amostra quando sujeita a um programa de aquecimento. Na realidade, as transições que se podem observar quando se efectuam análises de DSC apresentam algumas distorções resultantes das características do equipamento utilizado e da amostra estudada (figura 3.30 b)).

Relativamente à transição I do termograma ilustrado na figura 3.30 a), é possível observar um pequeno deslocamento relativamente à linha de base. Esta transição é designada de transição vítrea ( $T_g$ ) e surge sempre acompanhada de uma variação da capacidade calorífica da amostra. A transição vítrea corresponde a um efeito de pequena magnitude em comparação com os efeitos de transição a seguir mencionados, sendo por isso designada de transição de segunda ordem. Este tipo de transição é, por vezes, difícil de observar quando a amostra a estudar se trata de um polímero semi-cristalino, como o polietileno ou o polipropileno, uma vez que o aumento do movimento das cadeias destes polímeros nas regiões amorfas é restringido pela presença de regiões cristalinas. Este efeito de restrição do movimento nas regiões amorfas pode ser observado recorrendo às técnicas de DMA (Análise Mecânica Dinâmica) e RMN (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear). Em polímeros que apresentam um grande número de ligações entre cadeias (“crosslinkings”) a observação da transição vítrea é também dificultada devido à restrição do movimento da cadeia principal do polímero, sendo que o deslocamento da linha da linha de base

ocorre num intervalo alargado de temperatura, introduzindo assim erros na determinação do  $T_g$  [21].

A transição II (Figura 3.30 a)) corresponde à cristalização da amostra, sendo este efeito associado à presença de um pico exotérmico na curva de DSC. A cristalização consiste no alinhamento de cadeias de um polímero num arranjo tridimensional perfeito.

Relativamente à transição III (Figura 3.30 a)) é possível observar um pico endotérmico, que está associado a uma transição de fase da amostra em estudo (como por exemplo a fusão) ou a reacções de redução. Tal como a temperatura de transição vítrea, o intervalo de fusão de uma amostra é um parâmetro essencial na sua caracterização. A fusão designa-se por transição de primeira ordem e caracteriza-se pela temperatura à qual a fase líquida amorfa e a fase sólida cristalina coexistem em equilíbrio. Em geral, os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente cristalinos, sendo por isso, classificados de materiais semi-cristalinos. O conhecimento do grau de cristalinidade de um polímero é importante pois irá influenciar a selecção do material a ser usado em diferentes aplicações.

Na figura 3.31 encontra-se representado um processo térmico associado a uma variação de entalpia (neste caso um processo endotérmico, como por exemplo uma fusão). Os valores de temperatura  $T_i$  e  $T_f$  correspondem às temperaturas inicial e final do processo térmico, respectivamente;  $T_m$  corresponde à temperatura onset extrapolada e  $T_p$  é a temperatura do pico endotérmico.

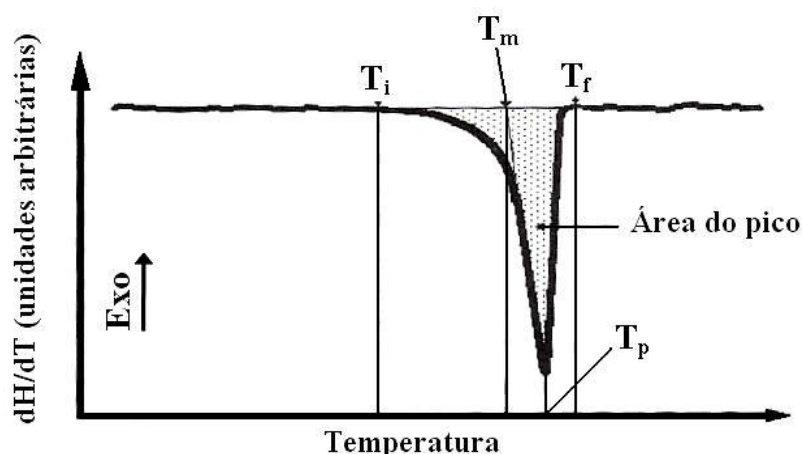


Figura 3.31. Representação esquemática de um pico correspondente a um processo endotérmico. Adaptada da referência [27].



O valor da temperatura  $T_i$  não é muito reproduzível, uma vez que depende da sensibilidade do equipamento utilizado e das características da amostra (como por exemplo do seu grau de cristalinidade, pureza e estado físico). Se durante o processo endotérmico é detectado um pequeno gradiente de temperatura na amostra e o pico que se forma é estreito, então  $T_m$  é o valor mais reproduzível. O valor de temperatura  $T_p$  depende de factores experimentais como a velocidade de aquecimento e das características da amostra, como a massa, a forma, a condutividade térmica e o seu estado físico (filme, granulado ou fibra), uma vez que este valor de temperatura corresponde à situação em que é máximo o fluxo de calor entre a amostra e o meio envolvente. A  $T_p$  é utilizada para caracterizar a fusão de uma amostra quando estamos perante a existência de um intervalo de fusão alargado ou então o processo de fusão seja lento, sendo que a temperatura de pico irá representar a temperatura de fusão da maior fracção de amostra.  $T_f$  é função da arquitectura do aparelho de DSC, sendo um parâmetro apenas utilizado quando estamos na presença de intervalos de fusão muito alargados como indicação da temperatura de fusão do cristal mais perfeito existente na amostra [27].

A variação de entalpia,  $\Delta H$ , correspondente à transição representada na figura 3.31, isto é, a quantidade de calor envolvido no processo térmico, pode ser determinada a partir da área da curva traçada. A relação entre a variação de entalpia e o valor da área do pico,  $A$ , é expressa pela seguinte equação [23]:

$$A = \Delta Hm / K \quad (2.20)$$

em que  $m$  representa a massa da amostra e  $K$  representa o coeficiente de calibração que depende do aparelho utilizado.

Finalmente, as transições IV e V da Figura 3.30 a) correspondem a processos térmicos de oxidação e decomposição, respectivamente. A decomposição de um material polimérico sob uma atmosfera inerte é geralmente endotérmico. No entanto, na presença de atmosferas oxidativas (por exemplo, ar atmosférico) a decomposição é precedida de reacções químicas que envolvem processos exotérmicos e dão origem a curvas de DSC de interpretação complexa, sendo normalmente necessário recorrer a outras técnicas analíticas complementares (por exemplo TG-EGA ou DSC-EGA). A decomposição térmica de uma amostra resulta também de um processo térmico de interpretação bastante complexa, sendo, a maioria das vezes, identificado pela presença de picos endotérmicos (e exotérmicos) distorcidos resultantes de variações de fluxo de calor na amostra. Uma das técnicas complementares utilizadas para a

identificação da temperatura de início (“onset”) da degradação é a termogravimetria, embora apenas para amostras cujo processo de degradação térmica seja acompanhado da libertação de componentes voláteis, isto é, pela alteração da massa da amostra.

### 3.5.3.2.2. Equipamento utilizado

O termo DSC foi utilizado pela primeira vez em 1964 para definir um sistema desenvolvido pela empresa Perkin-Elmer Co. Hoje em dia, existem diferentes aparelhos de DSC disponíveis no mercado que, de acordo com os seus princípios operacionais, podem ser divididos em dois tipos: de fluxo de calor e de compensação de potência (Figura 3.32).

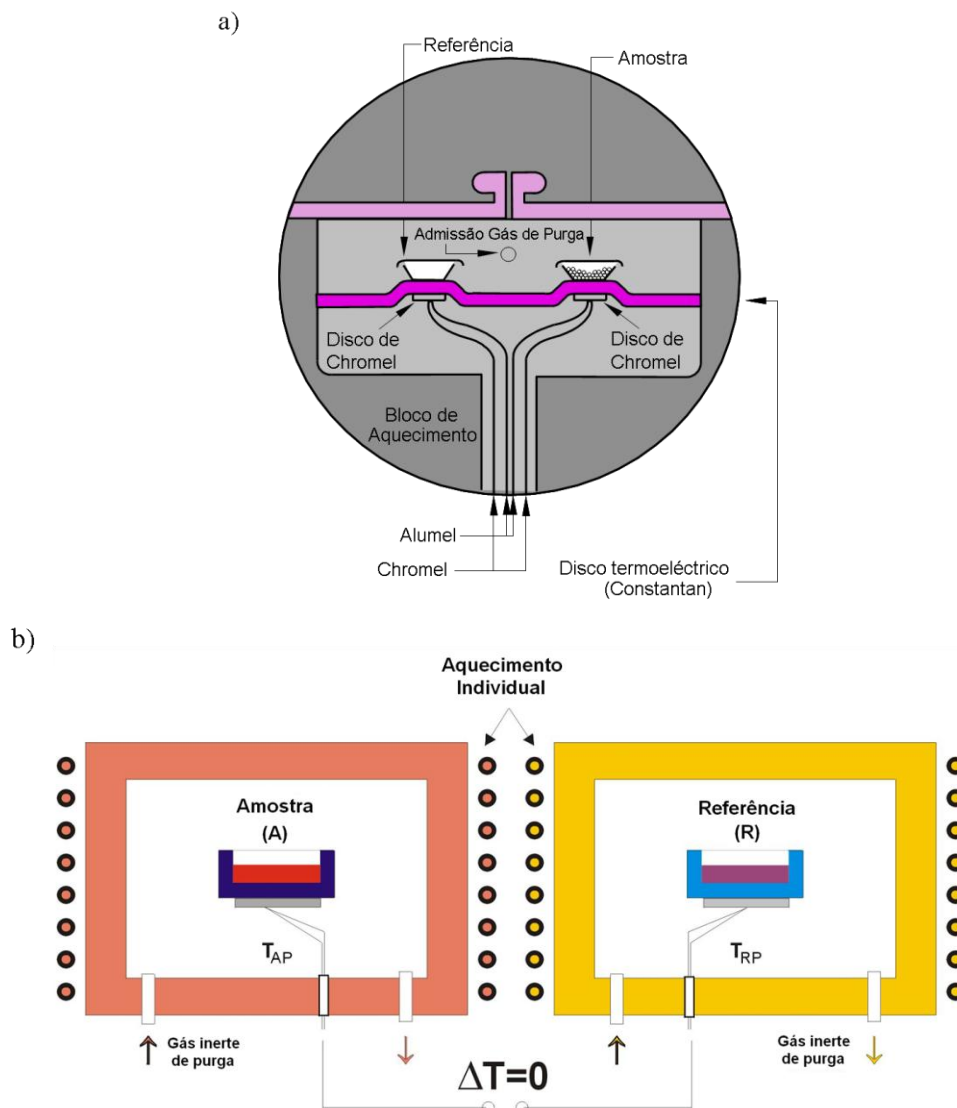


Figura 3.32. Representação esquemática de aparelhos de calorimetria diferencial de varrimento: a) DSC de fluxo de calor; b) DSC de compensação de potência. Figuras adaptadas das referências [18, 21].

No que concerne aos aparelhos de DSC de fluxo de calor (Figura 3.32 a)) a amostra e o material de referência são aquecidos por uma fonte única de calor. Desta forma, a amostra e a referência são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Este tipo de aparelho foi concebido para medição da diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura ou do tempo, sob condições de temperatura controlada, sendo que a diferença de temperatura é proporcional à variação do fluxo de energia calorífica ( $dH/dt$ ) entre os materiais. Este método tem a vantagem de proporcionar uma distribuição de temperatura uniforme no interior do forno às amostras (em estudo e de referência), fazendo com que os sinais de ruído devido às flutuações de temperatura e variações de convecção sejam muito pequenos. Isto irá assim contribuir para uma maior estabilidade da linha de base e elevada sensibilidade de medição.

O princípio operacional dos aparelhos de DSC de compensação de potência (Figura 3.32 b)) é diferente do anteriormente discutido. Nestes aparelhos a amostra e o material de referência são colocados em compartimentos diferentes com sensores de temperatura e fontes de aquecimento individual. Assim, fixando-se a velocidade de variação de temperatura e controlando-se o fornecimento de potência eléctrica a cada um dos compartimentos, a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é sempre nula. Sempre que é detectada uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, devido a uma transição de fase ou uma reacção química da amostra (em que há libertação ou absorção de calor), é aplicada energia eléctrica à fonte de aquecimento acoplada ao material de referência ou à amostra, de forma a que a diferença de temperatura entre os dois materiais volte a ser nula. Esta energia fornecida às fontes de aquecimento para equilibrar a diferença de temperatura entre os materiais é medida e registada pelo “software” do aparelho. A vantagem deste tipo de aparelho de DSC reside no facto de, para além de se poderem utilizar velocidades de varrimento elevadas, a resposta obtida após a amostra em estudo sofrer reacções químicas ser bastante rápida e de maior resolução que os aparelhos de DSC de fluxo de calor [21].

No Laboratório de Electrólitos Poliméricos, o aparelho de DSC utilizado é um aparelho de fluxo de calor Mettler DSC 821e (Figura 3.33). Para facilitar a leitura e a compreensão dos conceitos apresentados, será convencionada a notação DSC para designar os estudos de calorimetria diferencial de varrimento efectuados no aparelho de DSC de fluxo de calor existente no Laboratório de Electrólitos Poliméricos.



Figura 3.33. Aparelho Mettler DSC 821e instalado no laboratório de Electrólitos Poliméricos.

Na figura 3.34 é possível observar um diagrama representativo dos componentes existentes num aparelho de DSC:

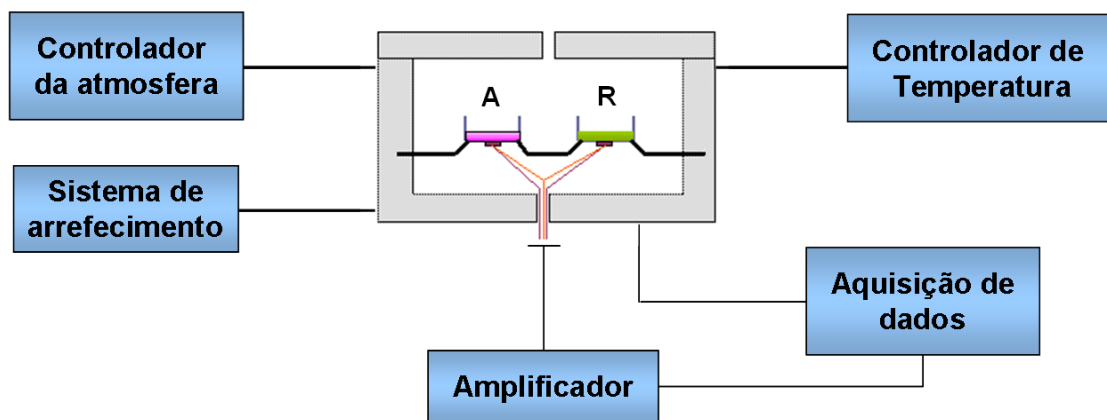


Figura 3.34. Disposição esquemática dos componentes de um sistema do tipo DSC. Esquema adaptado da referência [23].

Tal como nas análises termogravimétricas, a escolha do tipo de forno a incluir num aparelho de DSC depende da gama de temperaturas utilizadas durante as análises efectuadas. Assim, existem no mercado aparelhos equipados com fornos cuja gama de temperatura pode ir de  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$  [23]. O forno deve ser construído de forma a responder rapidamente ao aquecimento programado e permitir o

aquecimento uniforme dos materiais. Para remover eventuais produtos voláteis de decomposição da amostra, ou reduzir a deposição de gelo nas superfícies internas do aparelho durante a realização de análises cuja gama de temperatura seja inferior a zero, o forno é purgado utilizando um fluxo de gás inerte seco, como por exemplo Árgon. Este fluxo de gás inerte tem também a função de proteger a amostra e evitar que ocorram reacções químicas não desejáveis.

A amostra e o material de referência (ou os recipientes contendo estes materiais) são colocados num disco de suporte de elevada condutividade térmica posicionado no centro do forno. Os discos podem ser constituídos por metais, cerâmicos ou quartzo. Os sensores de temperatura podem estar integrados no disco ou na sua superfície, sendo os mais comuns designados de termopares. Estes materiais devem ser seleccionados de forma a possuírem uma sensibilidade adequada e serem quimicamente inertes ao gás introduzido no aparelho [27]. Para temperaturas de operação que variam entre -150 a 250 °C, os termopares constituídos por cobre-constantan são os mais utilizados. As resistências utilizadas para o aquecimento das amostras dependem da arquitectura do aparelho utilizado. Quando se pretendem efectuar análises a temperaturas acima dos 2000°C, os materiais escolhidos para a composição das resistências podem ser de molibdénio ou tungsténio. Para análises cuja gama de temperaturas não ultrapasse os 1500°C podem ser utilizadas resistências constituídas por nichrome, kanthal, platina ou chromel-A [23].

Os recipientes que contêm a amostra e a referência disponíveis no mercado, apresentam diversas formas e podem ser constituídos por uma gama alargada de materiais, como por exemplo, alumínio, carbono, ouro, platina e aço inoxidável, garantindo um bom contacto térmico entre o recipiente e o termopar e baixos gradientes de temperatura. Estes recipientes são designados de cadinhos e apresentam valores de massa entre os 10 e 300 mg. Os cadinhos são constituídos por uma base e por uma tampa, sendo depois selados com a amostra no interior. A referência normalmente utilizada é simplesmente um cadinho vazio. Para temperaturas de análise inferior a 500 °C, os cadinhos mais utilizados são constituídos por alumínio, sendo que para temperaturas muito elevadas os cadinhos utilizados deverão ser constituídos por ouro ou platina [21]. Os cadinhos podem ainda ser perfurados de forma a permitir a libertação de compostos voláteis formados.



Figura 3.35. Cadinhos de alumínio (Mettler, ref. ME-00026763).

No aparelho de DSC instalado no laboratório de Electrólitos Poliméricos encontra-se acoplado um crióstato Labplant, que permite a obtenção de temperaturas no interior do calorímetro inferiores à temperatura ambiente, neste caso, até  $-60^{\circ}\text{C}$ .

O controlador de temperatura permite manter a temperatura das análises constante ou dentro dos limites de programação estabelecidos pelo operador. Um segundo conjunto de termopares independentes mede a temperatura do forno, permitindo assim programar a velocidade de aquecimento de forma variada e a realização de ensaios isotérmicos.

Tal como nas análises termogravimétricas é também necessário efectuar calibrações periódicas do aparelho de DSC, de forma a garantir a credibilidade dos resultados experimentais. Na figura 3.36 encontra-se sob a forma de um esquema, a sequência de procedimentos a adoptar quando pretendemos efectuar a calibração do aparelho de DSC, bem como os diversos tipos de calibração a realizar.

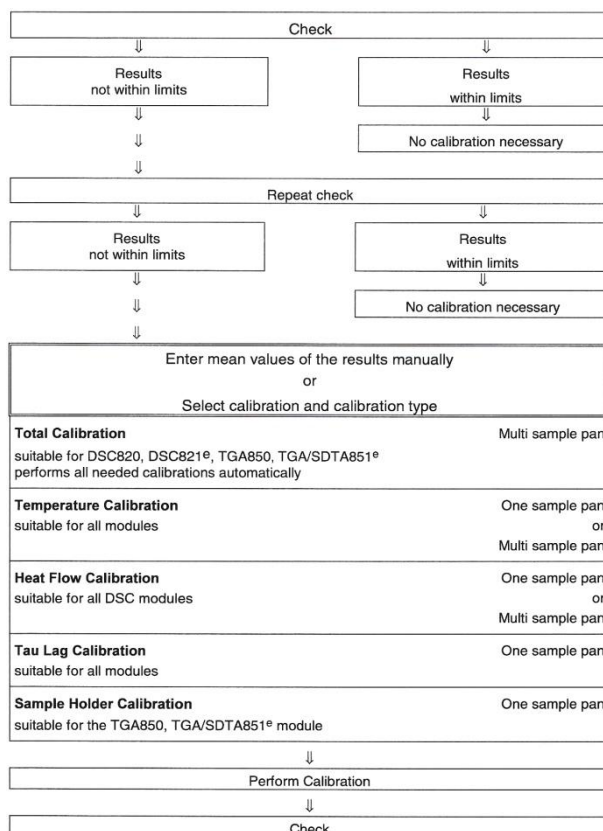


Figura 3.36. Calibração do aparelho de DSC [28].

Como se pode verificar pela figura 3.36, antes de efectuar qualquer tipo de calibração deve-se realizar o *check* do aparelho. Este procedimento permite a medição da exactidão do aparelho e deve ser realizado todos os meses e sempre que seja necessário substituir o sensor ou qualquer outro componente do aparelho. Para realizar o *check* do aparelho de DSC colocaram-se dois cadinhos no sensor, um contendo índio ou zinco (para medir a exactidão a temperaturas elevadas) padronizados que funcionou como amostra e outro cadinho vazio que funcionou como referência. A gama de temperaturas utilizada esteve compreendida entre 120 e 180 °C. No final da análise compararam-se os valores registados como valores de referência da temperatura onset de fusão e da entalpia de fusão da amostra padronizada fornecidos pelo fabricante com os valores obtidos na análise. Apenas no caso em que os valores obtidos experimentalmente não estavam incluídos no intervalo de confiança dos valores teóricos é que foi necessário calibrar o aparelho de DSC.

Num aparelho de DSC realizam-se três tipos de calibração: calibração da escala de temperatura, determinação do Tau Lag e calibração da escala de fluxo de calor.

Na calibração da escala de temperatura utilizou-se como amostra um cadinho (Mettler, ME29321) que continha, em compartimentos separados, quantidades conhecidas de índio, alumínio e zinco. Como referência utilizou-se um cadinho vazio.

Os parâmetros A, B e C característicos do sensor Pt100 do equipamento são obtidos a partir das temperaturas “onset” de fusão destes materiais, os quais ocorrem a 156.6°C, 660°C e 419.5 °C, respectivamente. A equação 3.21 exprime a relação entre a temperatura e o valor da resistência eléctrica [28]:

$$R = A + B \times T + C \times T^2 \quad (3.21)$$

Estes parâmetros experimentais para o sensor Pt100 são posteriormente transferidos para a configuração do sistema.

Para a calibração da escala de fluxo de calor foi utilizado como amostra um cadinho contendo uma quantidade conhecida de índio e como referência um cadinho vazio. Esta calibração foi realizada numa gama de temperaturas entre 120 a 180°C e num total de seis ensaios de forma a se poder determinar o valor médio da sensibilidade calorimétrica ( $E_{\text{índio}}$ ) e comparar com o valor fornecido pelo fabricante. Este novo valor de sensibilidade calorimétrica,  $E_{\text{índio}}$ , foi introduzido manualmente na configuração do sistema.

O Tau Lag do aparelho de DSC consiste numa constante de tempo que estabelece o equilíbrio de temperatura entre o forno e o sensor de DSC [27]. A determinação do Tau Lag é baseada na determinação da temperatura “onset” de fusão de uma substância pura a diferentes velocidades de aquecimento.

O aparelho de DSC utilizado neste trabalho permitia ainda a realização de uma calibração total. Esta calibração permite realizar simultaneamente as calibrações acima descritas e consiste em utilizar como amostra um cadinho com índio e zinco e outro cadinho vazio como referência.

Foi também realizada periodicamente uma limpeza do sensor, com o objectivo de eliminar possíveis contaminantes. Neste ensaio apenas o cadinho vazio como referência foi colocado no forno, sendo este sujeito ao seguinte programa de temperatura: 25°C-500°C a 20°C min<sup>-1</sup>; 500°C-25°C a 20°C min<sup>-1</sup>; 500°C durante 10 min. No final da limpeza do sensor, realizou-se uma calibração total.



### 3.5.3.2.3. Preparação de amostras para estudos de DSC

As amostras de SPEs para análise de DSC foram preparadas no interior da caixa de luvas preparativa. Foi cortado um disco de filme de SPE, com cerca de 4 mm de diâmetro, e transferido para um cadinho de alumínio de 40  $\mu\text{L}$  (Mettler, ref. ME-00026763) previamente seco e pesado. Antes de seladas, as tampas dos cadinhos foram perfuradas para facilitar a libertação de componentes voláteis durante a análise térmica. Para a selagem dos cadinhos recorreu-se a uma prensa de selagem situada no interior da caixa de luvas (Figura 3.37):



Figura 3.37. Prensa de selagem de cadinhos de alumínio (Metler Toledo).

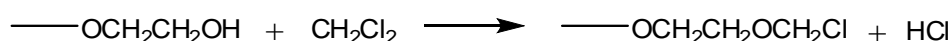
Seguidamente, com a ajuda de uma pinça, a tampa do cadinho foi levemente pressionada de forma a reduzir o volume interno do cadinho. Após este procedimento, o cadinho foi pesado e por diferença determinada a massa de SPE a estudar. O cadinho foi então transferido para o forno do aparelho para se efectuar a análise DSC. As amostras foram caracterizadas numa gama de temperaturas entre os  $-60$  e  $350$   $^{\circ}\text{C}$ , tendo sido sujeitas a diferentes velocidades de aquecimento conforme o objectivo do estudo a efectuar. O fluxo de Árgon utilizado durante as análises térmicas foi de aproximadamente  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.6. Síntese da matriz polimérica poli(oximetilenoxietileno) (aPEO)

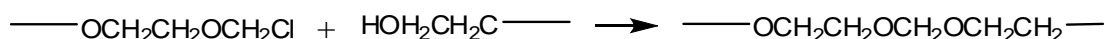
Electrólitos poliméricos baseados em sais de lítio e polióxido de etileno (PEO) de elevada massa molecular têm sido largamente estudados por vários grupos de investigação ao longo das últimas três décadas. A cristalinidade do PEO reduz a condutividade iónica em sistemas não plastizados à temperatura ambiente ( $\sigma < 10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup> a 25°C) pelo que, muito grupos de investigação têm direccionado a sua pesquisa na procura de polímeros hospedeiros amorfos, de forma a aumentar a condutividade iónica e a estabilidade mecânica dos materiais.

Com o objectivo de preparar electrólitos sólidos poliméricos com boas propriedades electroquímicas, térmicas e mecânicas e com aplicações em dispositivos comerciais foi proposta a síntese de um polímero hospedeiro amorfo: poli(oximetilenoxietileno), designado por POMOE ou aPEO. A unidade de repetição deste polímero consiste no grupo  $-\text{OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$  onde  $m$  indica o comprimento das cadeias oxietilénicas. O polímero é sintetizado através de uma reacção de Williamson, utilizando como reagentes de partida o diclorometano e o polietilenoglicol (por exemplo PEG400, onde 400 indica a massa molecular do polímero de partida). Os grupos oximetilénicos que estabelecem a ligação entre as sequências oxietilénicas da cadeia polimérica vão ser os responsáveis pela diminuição do grau de cristalinidade do polímero à temperatura ambiente e pelos baixos valores de temperaturas de transição vítreas.

O método de preparação deste polímero amorfo foi adaptado do método de preparação desenvolvido por Nicholas e os seus colaboradores [29]. A preparação da matriz aPEO consistiu na reacção de PEG400 e diclorometano (DCM) na presença de um excesso de hidróxido de potássio (KOH). O primeiro passo da reacção foi a formação de um cloroéter:



seguido de uma rápida reacção do cloroéter com um segundo grupo hidroxil para formar uma ligação oximetilénica:



### 3.6.1. Preparação e Purificação do Polímero Hospedeiro

#### 3.6.1.1. Preparação do poli(oximetilenoetileno) (aPEO)

Antes de iniciar a reacção, todo o material a ser utilizado na preparação do polímero foi previamente lavado com água desionizada e colocado na estufa durante 48h.

Imediatamente antes do início da reacção triturou-se, num almofariz de porcelana, cerca de 40g de KOH até se obter um pó finamente dividido e adicionou-se a 20mL de  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  no interior de um balão de três tubuladuras equipado com um condensador e um funil de adição. A montagem foi mantida sob um fluxo de Árgon constante, de forma a minimizar a presença de humidade. A mistura foi agitada, utilizando um agitador mecânico Heidolph, mantendo a rotação da pá a cerca de 100 r.p.m.. (Figura 3.38).



Figura 3.38. Montagem dos instrumentos necessários à síntese de aPEO.

Após cerca de 5 minutos, adicionou-se rapidamente à mistura 20mL de PEG400 sob intensa agitação. A mistura reaccional sofreu uma mudança em termos de coloração, uma vez que adquiriu a coloração amarelo-limão (Figura 3.39 a)). Verificou-se ainda um aumento significativo da temperatura e viscosidade do sistema, tendo sido necessário adicionar uma pequena quantidade de DCM ao sistema após 30

minutos. A coloração do sistema reaccional foi-se tornando progressivamente mais escura até ficar num tom acinzentado (Figura 3.39 b)).



Figura 3.39. Síntese do polímero aPEO em diferentes fases: a) após a adição de PEG400; b) ao fim de 1 h de agitação da mistura reaccional.

De forma a manter a viscosidade do sistema constante, adicionaram-se pequenas quantidades de DCM ao sistema reaccional em intervalos de 20-40 minutos. O controlo da viscosidade do sistema reaccional é fundamental, pois caso a quantidade de DCM seja insuficiente poderemos formar um polímero não solúvel, enquanto que se for adicionada quantidade excessiva de DCM teremos como produto final um polímero de baixo peso molecular. Deixou-se o sistema em agitação durante 5 horas, tendo-se adicionado no total um volume de 120-150 mL de DCM. No final deste período de tempo adicionou-se um volume de 200-250 mL de DCM de forma a terminar a reacção, tendo-se deixado o sistema sob agitação durante 1 hora. Terminada a reacção, o sistema foi deixado em repouso durante a noite (Figura 3.40).



Figura 3.40. Mistura reaccional após a adição final de 200-250 mL de DCM.

O passo seguinte na preparação do polímero consistiu na filtração sob vácuo da mistura reaccional, de forma a separar a componente polimérica da fracção de KOH que não reagiu (Figura 3.41). O solvente (DCM) foi removido num evaporador rotativo, sob vácuo e a 40°C.



Figura 3.41. Filtração a vácuo do polímero preparado.

De forma a remover fracções poliméricas insolúveis e de baixo peso molecular, procedeu-se à purificação do polímero preparado. Assim, solubilizaram-se num balão cerca de 5 g do produto obtido anteriormente em 100 mL de tolueno sob agitação. Após completa solubilização, adicionaram-se 27 mL de hexano, observando-se a formação de uma película de cor branca, que corresponde à precipitação de polímero de elevada massa molecular. A mistura foi aquecida a 80°C, sob agitação, até se verificar novamente a solubilização do precipitado. De seguida, deixou-se a mistura arrefecer até à temperatura ambiente de forma a re-precipitar a fracção polimérica de elevada massa molecular. O material purificado foi separado do solvente através de uma decantação e posteriormente colocado num evaporador rotativo, sob vácuo, a 80°C de forma a eliminar quantidades residuais de solvente. O polímero obtido apresentou elevada transparência, associada a uma cor amarela muito ténue. Foi ainda armazenado, durante um mês, num exsiccador sob vácuo e  $P_2O_5$  (Figura 3.42).



Figura 3.42. Matriz polimérica poli(oximetilenoxietileno), aPEO após purificação com tolueno e hexano.

### 3.6.1.2. Purificação final do poli(oximetilenoxietileno) (aPEO)

A última fase da síntese da matriz aPEO consistiu na purificação do polímero anteriormente preparado pelo processo designado de “**Tangential Flow Filtration**”. Para eliminar possíveis impurezas e/ou contaminantes, procedeu-se à purificação final do polímero preparado anteriormente pelo processo designado por “**Tangential Flow Filtration**”. Este processo permite uma rápida e eficiente separação de diferentes tipos de moléculas, sendo aplicado nos mais diversificados sectores da indústria química, indústria alimentar e farmacêutica, biotecnologia, medicina e tratamento de águas industriais e de abastecimento.

A filtração por membrana é um procedimento físico de separação de partículas através de membranas semipermeáveis. Dependendo da porosidade da membrana, os processos de separação de moléculas baseada na filtração por membrana podem ser classificados como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Tabela 3.6). As membranas utilizadas no processo de ultrafiltração são tipicamente classificadas não pelo tamanho dos seus poros, mas pela massa molecular das moléculas. Estas membranas são adequadas para purificar e fraccionar soluções contendo macromoléculas, como as proteínas, cujo diâmetro médio é de aproximadamente 50 nm, sendo, no entanto, permeáveis a solutos de baixo peso molecular. O conceito de “cut-off” é algumas vezes referido na literatura para caracterizar a membrana com base no tamanho dos solutos e relaciona-se com o valor do peso molecular a partir do qual o soluto é rejeitado pela membrana em mais de 90%.

Tabela 3.6. Processos de separação por membranas [30].

	Microfiltração	Ultrafiltração	Nanofiltração	Osmose Inversa
<b>Tamanho das Partículas</b>	0.1-10 $\mu\text{m}$	0.1 - 0.01 $\mu\text{m}$	0.01 - 0.001 $\mu\text{m}$	< 0.001 $\mu\text{m}$
<b>Tipo de Partículas</b>	Partículas em suspensão, coloidais, emulsões oleosas	Macromoléculas, bactérias, células, viroses, proteínas	Compostos orgânicos micromoleculares	Íons

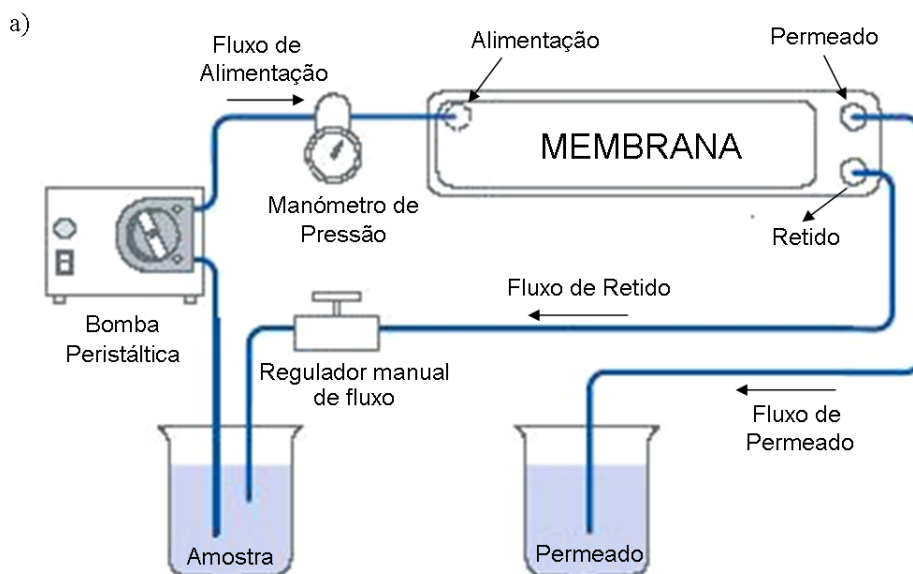
Os processos de filtração por membranas podem utilizar dois tipos de filtração:

- a) Escoamento Transversal (“Direct Flow Filtration” ou “Dead-end Filtration”), em que o fluxo de material a filtrar é dirigido perpendicularmente à membrana, de forma a que 100% do fluido seja filtrado;
- b) Escoamento Tangencial (“Tangential Flow Filtration” ou “Crossflow Filtration”), em que o fluxo de material a filtrar é dirigido paralelamente à membrana, de forma a que uma porção de material a filtrar atravesse a membrana (permeável) e a outra porção (retida) seja recirculada para o interior do reservatório. Este método tem a vantagem ser de fácil montagem e mais rápido que o método anterior. Além disso, permite evitar a obstrução da membrana, facilitando assim o fluxo de material a filtrar.

No caso da matriz aPEO sintetizada no Laboratório de Electrólitos Poliméricos, este processo de purificação tem como principal objectivo a eliminação de cadeias poliméricas de baixa massa molecular (inferior ao limite da porosidade da membrana, neste caso, 10 000 g/mol), assim como a eliminação de possíveis impurezas e/ou contaminantes.

No que concerne ao procedimento adoptado para a purificação final do aPEO foi necessário solubilizar aproximadamente 5g de polímero anteriormente preparado em 2000 mL de água desionizada. A mistura foi então colocada num reservatório e recirculada através de uma membrana (OMEGA™ Filtron Technology Corp.), utilizando uma bomba peristáltica (mini-Ultrasette). O fluxo foi ajustado de forma a permitir a remoção (através da saída “Filtrate”) de 150 mL de solução por hora, tendo-

se sempre o cuidado de manter o volume de solução constante pela adição de pequenas quantidades de solvente à solução (Figura 3.43).



b)



Figura 3.43. a) Esquema do processo de filtração por escoamento tangencial. Adaptado da referência [31]; b) Equipamento utilizado na purificação final do aPEO.

Este processo de filtração demorou, em média, 5 horas, pelo que no final foi necessário substituir os tubos de borracha que ligam a membrana ao reservatório e efectuar a limpeza da membrana com uma solução de NaOH 1M. De seguida, a fracção polimérica de massa molecular elevada foi extraída, colocando-se a solução aquosa no evaporador rotativo sob vácuo e a 80°C. Finalmente, o polímero aPEO foi transferido para um excicador sob vácuo e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de forma a remover água residual.



A síntese descrita nesta secção permitiu a preparação de uma matriz polimérica transparente, de coloração amarela e com boas propriedades mecânicas (Figura 3.44). A caracterização do polímero obtido será descrita no Capítulo 4 desta dissertação.



Figura 3.44. Matriz polimérica poli(oximetilenoxietileno), aPEO.

### 3.6.1.3. Caracterização da matriz aPEO por Cromatografia de Permeação de Gel

Um aspecto importante na caracterização de um polímero relaciona-se com a determinação da sua massa molecular, ou mais propriamente da distribuição da massa molecular no caso de polímeros de elevada massa molecular, dado que as suas propriedades físicas e químicas são fortemente influenciadas por este parâmetro.

A cromatografia de permeação de gel (“Gel Permeation Chromatography – GPC”), também designada de cromatografia de exclusão por tamanho (“Size Exclusion Chromatography - SEC”), é um dos métodos mais utilizados na separação e análise de materiais poliméricos. Nesta técnica, a separação das espécies ocorre exclusivamente de acordo com o seu tamanho molecular, mais propriamente, de acordo com o seu volume hidrodinâmico [32]. Os empacotamentos das colunas (fase estacionária) utilizadas neste método consistem em partículas pequenas ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) de sílica ou de um polímero contendo uma rede de poros uniformes nos quais as moléculas do soluto e do solvente se podem difundir [14]. Quando se injecta uma solução de amostra a analisar, o solvente arrasta a amostra através da coluna. As moléculas maiores do que o tamanho médio dos poros da fase estacionária são excluídas e essencialmente não sofrem retenção. Essas espécies são as primeiras a ser eluídas. Moléculas com diâmetros significativamente menores do que os poros

podem penetrar ou permear através do emaranhado de poros e ficar retidas por tempos maiores. Estas são as últimas a serem eluídas [14] (Figura 3.45). Como já foi referido, a cromatografia de permeação de gel, a exemplo de outras técnicas cromatográficas, é uma técnica de separação. De forma a que esta técnica seja utilizada na determinação da massa molecular de uma amostra polimérica, é necessário construir inicialmente uma curva de calibração. Para tal, são seleccionados padrões de polímeros monodispersos de pesos moleculares conhecidos e com características químicas semelhantes da amostra a analisar.

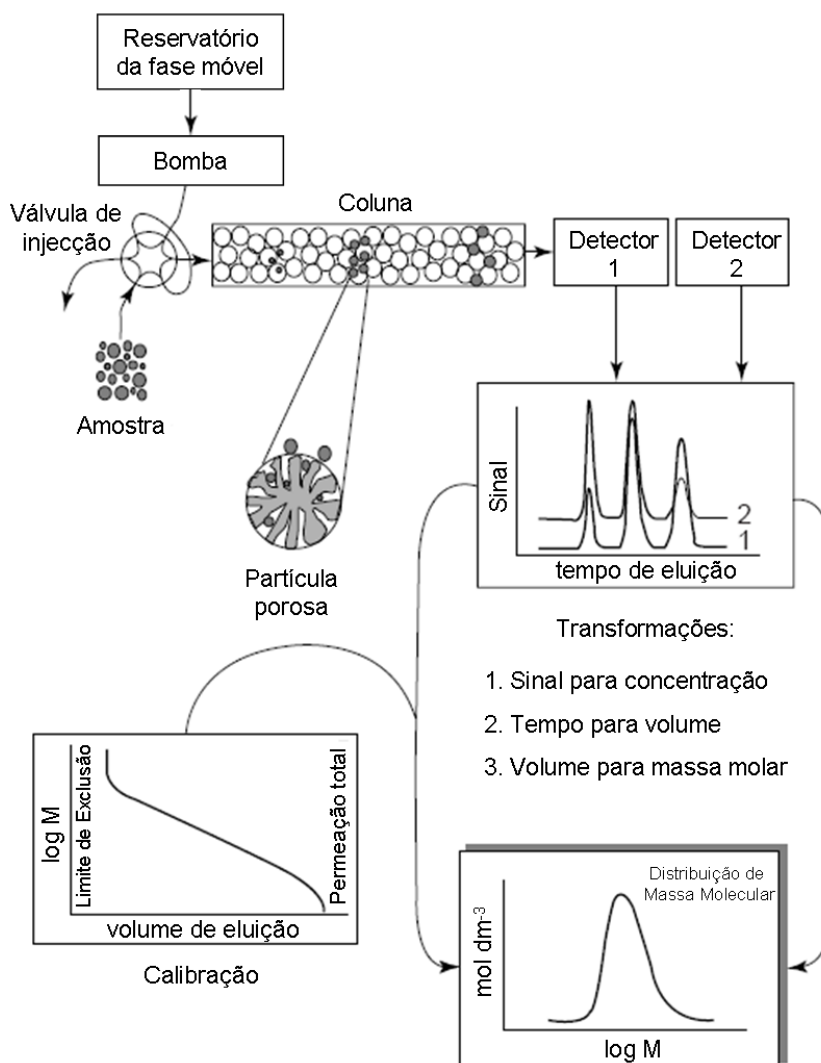


Figura 3.45. Representação esquemática da cromatografia de permeação de gel. Figura adaptada da referência [32].

### 3.6.1.3.1. Descrição do Procedimento Experimental

A determinação da dispersão da massa molecular do polímero aPEO sintetizado foi realizada pela empresa Smithers Rapra [33]. Na tabela 3.7 encontram-se descritas as condições experimentais e equipamentos utilizados na análise cromatográfica de uma amostra da matriz polimérica aPEO. Foi preparada uma solução com 30 mg de aPEO e 15 mL de eluente, sendo a mesma mantida sob agitação durante 90 minutos a 80°C. A solução contendo a amostra a analisar foi filtrada com filtros em fibra de vidro para o aparelho PS-AL-MT autosampler. Para o tratamento e interpretação dos resultados experimentais foi utilizado o software Polymer Laboratories “Cirrus”. A curva de calibração foi efectuada utilizando padrões certificados de PEO.

Tabela 3.7. Condições experimentais e equipamentos utilizados na análise cromatográfica. Dados fornecidos pela empresa Smithers Rapra [33].

<b>Aparelhos</b>	Polymer Laboratories PL-GPC 120 com PS-AL-MT autosampler
<b>Colunas</b>	PL PolarGel guard plus 2 x PolarGel-M, 30cm, 8µm
<b>Solvente (eluente)</b>	solução de 0.01 M brometo de lítio em N,N'-dimethylformamida
<b>Taxa de fluxo</b>	1.0 mL/min (nominal)
<b>Temperatura</b>	PL-GPC 120: 80°C (nominal) PS-AL-MT: 80°C (nominal)
<b>Detector</b>	Índice de refração

### 3.6.1.4. Caracterização da matriz aPEO utilizando a técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas mais importantes para a investigação a nível molecular, permitindo obter informação estrutural e dinâmica de diferentes estados da matéria através da exploração das propriedades magnéticas de núcleos atômicos. A espectroscopia de RMN encontra aplicações em diversas áreas científicas. Na química, a espectroscopia de RMN é frequentemente utilizada no estudo da estrutura dos compostos usando técnicas uni

ou bidimensionais simples substituindo, em certos casos, as técnicas de cristalografia por raios X. Esta técnica desempenha igualmente um papel fundamental na área da indústria alimentar, nomeadamente na análise qualitativa e quantitativa de produtos alimentares, assim como nas áreas da biologia e da medicina.

Os núcleos de certos átomos consideram-se, como os electrões, animados de “spin” ou momento angular. A rotação destas partículas carregadas gera um momento magnético orientado segundo um eixo de spin, o que significa que estes núcleos funcionam como minúsculas barras magnéticas [34]. Exemplos desses núcleos são os átomos de hidrogénio ordinário,  $^1\text{H}$ , e um dos isótopos do carbono, o  $^{13}\text{C}$ . Quando se coloca um composto contendo átomos de  $^1\text{H}$  ou de  $^{13}\text{C}$  num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia electromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado **ressonância magnética**. A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantificada e dá origem a um espectro característico do composto [35]. Uma descoberta fundamental neste campo de investigação foi o facto de as frequências de ressonância nuclear não dependerem apenas da natureza dos núcleos atómicos, mas também do ambiente químico que os rodeia. Isto permitiu que a espectroscopia de RMN, quando associada a outros métodos espectroscópicos, revolucionasse a metodologia de identificação e caracterização de compostos.

#### 3.6.1.4.1. Descrição do Procedimento Experimental

A caracterização da matriz aPEO pela técnica de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foi realizada no Departamento de Química da Universidade do Minho, pela Dra. Marta Costa, aluna de Doutoramento desta Universidade.

Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$ , à temperatura ambiente, num espectrómetro Bruker Avance 3400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz). Os desvios químicos ( $\delta$ ) são indicados em ppm relativamente ao padrão TMS.

### 3.7. Dispositivos Electrocrómicos

Uma das questões ambientais que mais preocupa os investigadores, relaciona-se com o consumo eficiente da energia. Assim, e tomando como exemplo a construção de edifícios, as medidas de eficiência energética devem ser tomadas logo ao nível do seu projecto e materiais de construção. Como foi referido no Capítulo 1, o

electrocromismo pode ser definido como a capacidade que uma determinada espécie ou substância possui de alterar as suas propriedades ópticas, mediante a aplicação de uma diferença de potencial [36, 37]. Estes materiais podem ser aplicados, por exemplo, em janelas inteligentes (“smart windows”), cuja principal função é modular ou diminuir a intensidade de transmissão luminosa visível ou infravermelha em ambientes fechados. Desta forma, a aplicação de janelas inteligentes em edifícios pode contribuir para a redução da factura energética, na medida em que permitem o controlo da luminosidade, bem como das transferências de energia dos edifícios.

Neste trabalho foram testados SPEs preparados pelo método de deposição e pelo processo sol-gel em dispositivos electrocrómicos, nomeadamente em protótipos de janelas inteligentes (“smart windows”). Os dispositivos electrocrómicos foram preparados e caracterizados no CENIMAT/I3N - Departamento de Ciência dos Materiais, da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa, em colaboração com a Dra. Alexandra Gonçalves e Professora Doutora Elvira Fortunato.

### 3.7.1. Preparação dos filmes finos inorgânicos

A preparação de filmes finos inorgânicos consistiu na deposição das camadas de óxido condutor transparente (TCO) e de material electrocrómico (EC) no substracto de vidro.

#### ***Deposição do óxido condutor transparente (TCO)***

Na construção dos protótipos de dispositivos electrocrómicos foram utilizados diferentes TCO: óxido de zinco dopado com gálio (GZO); óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de zinco dopado com índio (IZO). Os óxidos condutores transparentes foram depositados com uma espessura de aproximadamente 170 nm, utilizando a técnica de pulverização catódica por rádio frequência (13.56 MHz), assistida por magnetrão (Figura 3.46). As deposições dos filmes de TCO foram efectuadas nas seguintes condições:

- O filme de GZO (95:5 % (m/m) com 5 cm de diâmetro, fornecido pela empresa Super Conductor Materials, Suffern, NY, USA) foi depositado à temperatura ambiente, sob fluxo de árgon de 20sccm e pressão de deposição de 0.11 Pa. A distância entre o substracto e o alvo foi de 10 cm e a potência r.f. manteve-se constante com o valor de 175 W. Na referência [38] encontram-se descritos mais

pormenorizadamente a preparação do filme de TCO, bem como as suas propriedades.

- O filme de ITO (fornecido pela empresa Balzers) foi depositado à temperatura ambiente, na presença de árgon (20sccm) e oxigénio (0.4sccm), sendo a pressão de deposição de 0.12 Pa. A distância entre o substrato e o alvo foi de 10cm e a densidade de potência r.f. igual a  $5 \text{ W/cm}^2$ .
- O filme de IZO (92:8 % (m/m) com 5 cm de diâmetro, fornecido pela empresa Super Conductor Materials, Suffern, NY, USA e com uma pureza de 99.99%) foi depositado à temperatura ambiente, sob oxigénio com pressão parcial de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  e pressão de deposição de 0.15 Pa. A distância entre o substrato e o alvo foi de 10 cm e a potência r.f. manteve-se constante com o valor de 100 W. Na referência [39] encontram-se descritos mais pormenorizadamente a preparação do filme de TCO, bem como as suas propriedades.



Figura 3.46. Sistema de pulverização catódica por rádio frequência assistida por magnetrão, utilizado na deposição de TCO, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT/I3N.

### ***Deposição do material electrocrómico (EC)***

Existem diferentes materiais electrocrómicos, em particular óxidos de metais de transição que, na forma de filmes finos, são opticamente e activos sob a acção de um campo eléctrico, radiação electromagnética e calor, dando origem a fenómenos como electrocromismo, fotocromismo e termocromismo, respectivamente [36, 40].

O material electrocrómico utilizado para a produção dos dispositivos apresentados neste trabalho foi o óxido de tungsténio ( $\text{WO}_3$ ). De entre os óxidos de

metais de transição, o óxido de tungsténio ( $\text{WO}_3$ ) é o material mais estudado devido às suas excelentes propriedades, tais como, modulação reversível da transmitância na presença de um campo eléctrico, ciclos de operação reversíveis, elevada estabilidade e baixa toxicidade [37, 41]. O  $\text{WO}_3$  apresenta-se totalmente transparente no seu estado oxidado, sendo que no estado reduzido a cor apresentada é azul-escuro:



em que  $\text{M}^+$  representa  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.

A deposição da camada de  $\text{WO}_3$  nos dispositivos foi efectuada utilizando duas técnicas: a evaporação térmica (Figura 3.47 a)) e a pulverização catódica por rádio frequência (13.56 MHz), assistida por magnetron (Figura 3.47 b)). A espessura final da camada electrocrómica foi de aproximadamente 400nm.

Na deposição de  $\text{WO}_3$  por evaporação térmica utilizaram-se grânulos de  $\text{WO}_3$  (fornecidos pela empresa Super Conductor Materials, Suffern, NY, USA e com uma pureza de 99.99%). A deposição foi efectuada a uma pressão de  $1.2 \times 10^{-3}$  Pa e à velocidade de 1.03nm/s. Nesta etapa é necessário proteger-se uma faixa de TCO, que servirá de eléctrodo. Este sistema encontra-se situado na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA.

Na deposição por pulverização catódica por rádio frequência, assistida por magnetron, filmes de  $\text{WO}_3$  (fornecidos pela empresa Super Conductor Materials, Suffern, NY, USA e com uma pureza de 99.99% e espessura de aproximadamente 300nm) foram depositados sobre a camada de TCO, previamente depositada em substratos de vidro, à temperatura ambiente, sob atmosfera de árgon e pressão de deposição de 2.6 Pa. A distância entre o substrato e o alvo foi de 10cm e a potência r.f. manteve-se constante com o valor de 100 W.

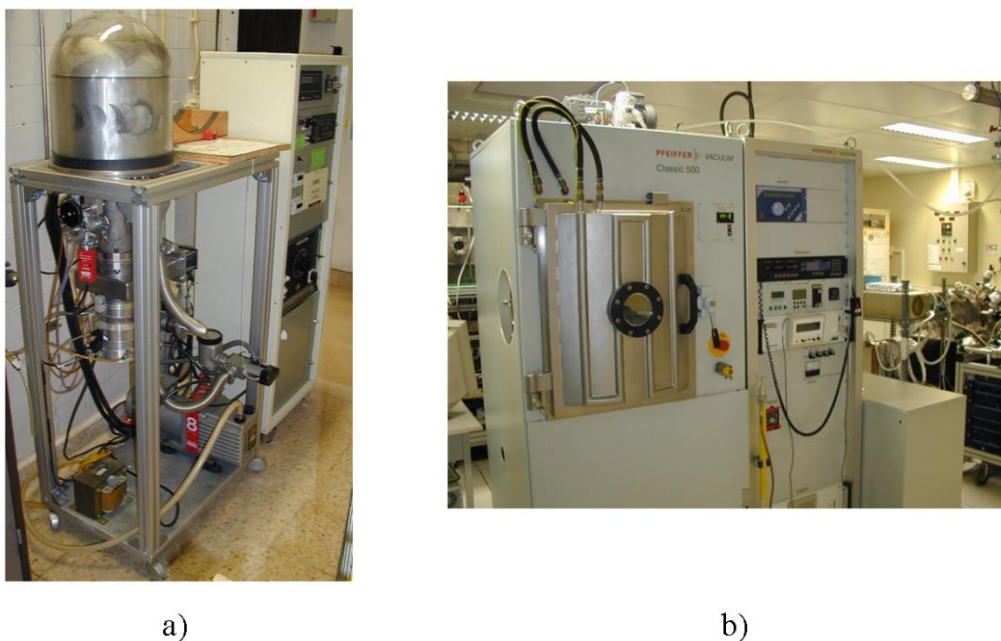


Figura 3.47. Sistema de evaporação térmica a) e sistema de pulverização catódica Pfeiffer Classic 500 b) utilizados na deposição do  $\text{WO}_3$ .

### 3.7.2. Montagem dos dispositivos electrocrómicos

A montagem dos dispositivos electrocrómicos foi efectuada à temperatura ambiente. Assim, no caso dos SPEs preparados pelo método de deposição, foi cortada uma secção do filme e colocada entre as faces do substrato onde se efectuaram as deposições dos filmes inorgânicos (Figura 3.50). A selagem do dispositivo foi efectuada aplicando-se pressão sob ambas as faces, de forma a garantir um bom contacto entre as mesmas. No caso dos electrólitos preparados pelo processo sol-gel, foi aplicada uma pequena quantidade de solução do material híbrido a estudar directamente na superfície do substrato contendo as camadas de TCO e EC. Após um período de 24h, o dispositivo foi selado pressionando-se as duas faces, de forma a que o ormolito garanta um bom contacto entre as mesmas (Figura 3.48). A área dos protótipos construídos foi de aproximadamente  $2\text{cm}^2$ . Na figura 3.48 encontra-se ilustrada a configuração dos protótipos de dispositivos electrocrómicos produzidos:



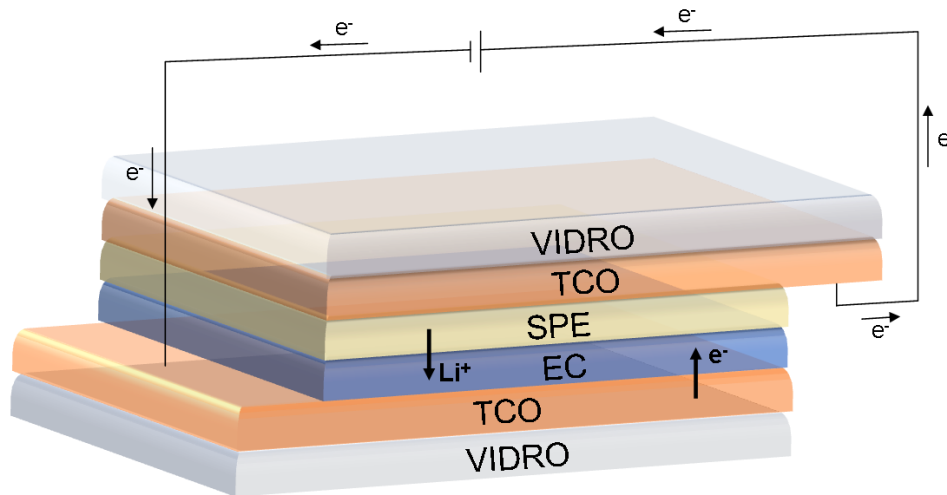


Figura 3.48. Estrutura dos dispositivos electrocrómicos construídos, em que TCO (“Transparent Conductive Oxide”) representa a duas camadas do óxido condutor transparente, SPE representa o electrólito polimérico sólido e EC corresponde à camada onde se encontra o material electrocrómico.

### 3.7.3 Caracterização dos dispositivos electrocrómicos por Espectroscopia de UV/Vis

Uma das técnicas normalmente utilizadas para a caracterização óptica dos dispositivos electrocrómicos é a espectroscopia de UV/Vis. Esta técnica permite determinar propriedades ópticas dos materiais, como a absorvância, a transmitância e reflectância em função do comprimento de onda da luz incidente. A espectroscopia de UV/Vis foi utilizada com o objectivo de caracterizar os protótipos de janelas inteligentes baseadas em SPEs, quantificando a transmitância apresentadas pelos mesmos no estado colorido e não colorido. A variação da transmitância em função do comprimento de onda (espectro de transmitância) foi obtida num espectrofotómetro UV-3101PC da Shimadzu existente no CEMOP (Figura 3.49).



Figura 3.49. Espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC.

### 3.8. Referências bibliográficas

- [1] F. M. Gray, em *Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, Reino Unido, 1ª Edição, 1991.
- [2] C. J. Brinker, G. W. Scherer, em *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc. Londres, 1990.
- [3] M. Armand, C. Poinson, J.-Y. Sanchez, V. de Zea Bermudez, US Pat. 5,283,310, 1994.
- [4] V de Zea Bermudez, C. Poinson, M. Armand, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1677.
- [5] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.* 11 (1999) 569.
- [6] P. Bruce, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum, C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap. 8.
- [7] R. J. Latham, R. G. Linford, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol.1, ed. R. G. Linford, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap.1.
- [8] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, em *Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems*, ed. J. R. Macdonald, John Wiley and Sons, EUA, 1987, Cap. 1.
- [9] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* 18/19 (1986) 136.
- [10] C. J. R. Silva, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 1996.
- [11] Y. Kato, K. Suwa, S. Yokoyama, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *Solid State Ionics* 152– 153 (2002) 155.
- [12] A. N. Correia, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, L. H. Mazo, L. A. Avaca, *Química Nova* 18 (1995) 475.
- [13] Eliezer Gileadi, em *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, VCH Publishers, Inc., 1993, Cap. 27.
- [14] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, em *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, EUA, 7ª Edição, 1997.
- [15] S. St. J. Warne, em *Thermal Analysis-Techniques and applications*, ed. E. L. Charsley, S. B. Warrington, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pág.1.
- [16] M. E. Brown, em *Introduction to Thermal Analysis: techniques and applications*, Chapman and Hall, Londres, 1988, Cap. 1.
- [17] H. H. Willard, L. L. Merritt JR., J. A. Dean, F. A. Settle JR, em *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth Publishing Company, 1981, Cap. 20.
- [18] Department of Chemistry at Colorado State University, <http://www1.chm.colostate.edu/index.html>, 2010.

- [19] P. K. Gallagher, em *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, ed. E. A. Turi., Academic Press, EUA, 2ª Edição, 1997, Cap. 1.
- [20] D. Dollimore, em *Thermal Analysis-Techniques and applications*, ed. E. L. Charsley, S. B. Warrington, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pág.35.
- [21] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, em *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1995, Cap. 2, 4 e 5.
- [22] A. R. McGhie, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, ed. R. G. Linford, Elsevier Applied Science Publishers LTD, Inglaterra, 1990, Cap. 5.
- [23] W. W. Wendlandt in *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Nova York, 3ª Edição, 1986, Cap. 2 e 6.
- [24] Manual fornecido com o aparelho de TG, modelo Rheometric Scientific TG 1000.
- [25] J. W. Dodd, K. H. Tonge, em *Thermal methods: analytical chemistry by open learning*, John Wiley & Sons, Reino Unido, 1ª Edição, 1987, Cap. 5.
- [26] R. M. R. Wellen, M. S. Rabello, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17 (2007) 113.
- [27] B. Wunderlich, em *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, ed. E. A. Turi., Academic Press, EUA, 2ª Edição, 1997, Cap. 2.
- [28] Manual fornecido com o aparelho de DSC, modelo Mettler DSC 821e.
- [29] J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, J. R. M. Giles, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 81.
- [30] ProMinent, [http://www.prominent.pt/desktopdefault.aspx/tabid-2899/173\\_read-2571/](http://www.prominent.pt/desktopdefault.aspx/tabid-2899/173_read-2571/), 2010.
- [31] Pall Corporation, <http://www.pall.com/default.asp>, 2010.
- [32] B. Trathnigg, em *Size-exclusion Chromatography of Polymers*, ed. R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pág. 8008.
- [33] Smithers Rapra, <http://www.rapra.net/>, 2010.
- [34] R. Morrison, R. Boyd, em *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 13ª Edição, Lisboa, 1996, Cap. 17.
- [35] T. W. G. Solomons, em *Química Orgânica*, Vol.1, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 6ª Edição, 1996, Cap. 13.
- [36] C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, A. Azens, *Appl. Phys. A* 89 (2007) 29.
- [37] C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 201.
- [38] E. Fortunato, V. Assunção, A. Gonçalves, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, R. Martins, *Thin Solid Films* 451/452 (2004) 443.
- [39] E. Fortunato, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* 502 (2006) 104.
- [40] C. M. Lampert, *Materials Today* (2004) 28.

[41] E. Syrrakou, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 85 (2005) 205.

---

# CAPÍTULO 4

## DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da preparação e caracterização de electrólitos poliméricos baseados em sais de lítio. Os SPEs apresentados neste trabalho foram preparados utilizando dois métodos distintos: o método de deposição e o processo sol-gel. Recorrendo ao método de deposição foram preparados SPEs baseados em diferentes matrizes hospedeiras, como o poli(carbonato de trimetileno) (p(TMC)), o poli(epiclorohidrin-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter) (p(EEO-AGE)) e o poli(oximetilenoetileno) (aPEO). Foram igualmente preparados SPEs constituídos por misturas de diferentes proporções de pTMC e pEO, assim como por pTMC e aPEO. Através do método sol-gel clássico, foram preparados SPEs baseados em matrizes híbridas de Classe II. Estes materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos por uma rede siliciosa de cadeias de oligopoliéter de diferentes comprimentos, sendo a ligação entre os dois tipos de componentes efectuada através de nós de ligação de tipo ureia. Os estudos de caracterização dos filmes de electrólitos poliméricos apresentados neste trabalho, foram efectuados utilizando as técnicas de Espectroscopia de Impedância Complexa, Calorimetria Diferencial de Varrimento, Análise Termogravimétrica e Voltametria Cíclica. Neste capítulo serão ainda apresentados os resultados de estudos preliminares da aplicação de alguns dos sistemas de SPEs estudados em dispositivos electrocrómicos.



#### 4.1. Motivação do estudo

Este trabalho teve como principal objectivo a preparação e caracterização de electrólitos poliméricos sólidos baseados em sais de lítio, com vista à sua potencial aplicação em baterias de estado sólido, dispositivos electrocrómicos e sensores.

Os SPEs foram preparados utilizando duas abordagens sintéticas distintas: o método de deposição e o processo sol-gel. Em ambos os métodos de síntese utilizados, e dadas as variadas possibilidades de aplicação desta classe de materiais, pretendeu-se preparar SPEs com boas propriedades electroquímicas, mecânicas e térmicas. Devido às propriedades apresentadas pelo lítio, este é actualmente considerado o elemento chave para o desenvolvimento de dispositivos electroquímicos mais eficientes. Assim, a preparação de SPEs neste trabalho focou-se na utilização de diferentes sais de lítio, tais como  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$  e  $\text{LiPF}_6$ , e na identificação das composições com melhor desempenho em termos electroquímicos, mecânicos e térmicos.

#### 4.2. Electrólitos Poliméricos Sólidos preparados pelo método de deposição

Nesta secção serão apresentados os resultados dos estudos de condutividade iónica, análises térmicas e estabilidade electroquímica de electrólitos poliméricos sólidos preparados através do método de deposição.

##### 4.2.1. SPEs baseados em p(TMC) e sais de lítio

Um dos polímeros hospedeiros utilizados neste trabalho de investigação para a preparação de SPEs foi o poli(carbonato de trimetileno), designado de p(TMC) (Figura 4.1 a)). Este polímero, sintetizado pela empresa “Shell International”, apresenta como unidade de repetição  $-\text{[COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$ , sendo que a sua síntese resulta da clivagem da ligação COO do monómero carbonato de trimetileno (Figura 4.1 b)).

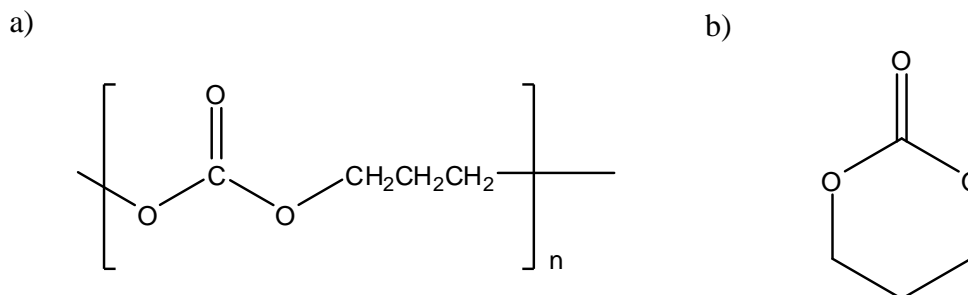


Figura 4.1. Estrutura do a) p(TMC), b) monómero carbonato de trimetileno.

O p(TMC) é um polímero amorfo de elevada massa molecular ( $M_w \approx 3 \times 10^5$ ) e com uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , perto de  $-18^\circ\text{C}$ . É um polímero bastante transparente (Figura 4.2.) e flexível, o que significa que possui propriedades mecânicas apropriadas para a sua incorporação em SPEs.

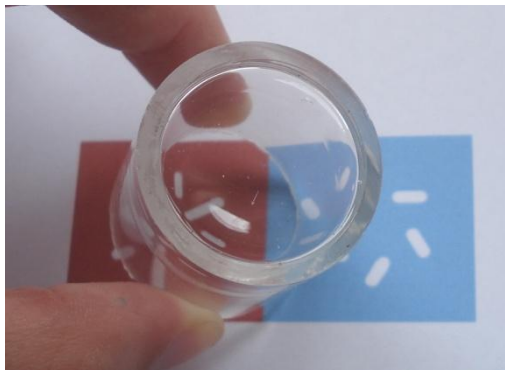


Figura 4.2. Filme da matriz hospedeira p(TMC).

Ao contrário do PEO, onde a coordenação do catião é efectuada pelos grupos éter, pensa-se que no p(TMC) a coordenação será efectuada pelos oxigénios dos grupos carbonilo. Diversos grupos de investigação têm aplicado os carbonatos de alquilo como aditivos em electrólitos poliméricos no sentido de aumentar a condutividade iónica [1, 2]. O facto de os carbonatos apresentarem relativa facilidade em dissolver e coordenar os sais de lítio, levou a que matrizes de elevada massa molecular baseadas nestes grupos coordenadores fossem introduzidas como hospedeiras em electrólitos poliméricos. Assim, as potencialidades de aplicação do p(TMC) em novos materiais incentivaram o interesse do estudo desta matriz em SPEs [3-7].

Outras propriedades da matriz polimérica p(TMC) que tem atraído muitos investigadores são a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Nos últimos anos, este polímero tem sido utilizado em aplicações biomédicas, nomeadamente na área de engenharia de tecidos vasculares [8-10] e na farmacologia, tendo sido recentemente aplicado como meio de transporte de antibióticos para tratamento de doenças como a osteomielite [11, 12]. Ao contrário de outros polímeros biodegradáveis como o PLA (polilactida) e o PGA (poliglicolida), a degradação enzimática do p(TMC) não origina produtos ácidos, não prejudicando assim o processo de regeneração óssea. De forma a melhorar as suas propriedades mecânicas, bem como a sua velocidade de degradação em sistemas *in vivo*, tem sido estudada a aplicação de co-polímeros baseados em p(TMC) e PCL (policaprolactona) [13, 14].

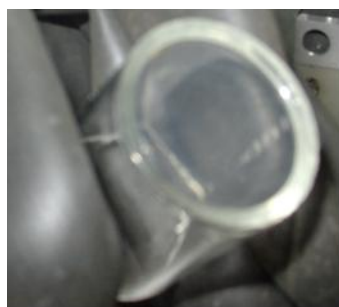


#### 4.2.1.1. Sistemas $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ e $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$

A família de sais de lítio baseada em aniões inorgânicos perfluorinados, do tipo  $\text{LiMF}_6$ , tem sido muito estudada para aplicação em células secundárias de lítio devido aos bons resultados de condutividade iónica apresentados. Para a maioria dos solventes, alguns destes sais encontram-se dispostos pela seguinte ordem decrescente em termos de condutividade iónica:  $\text{LiSbF}_6 > \text{LiAsF}_6 \approx \text{LiPF}_6$  [15]. Os sais  $\text{LiTaF}_6$  e  $\text{LiNbF}_6$  apresentam valores moderados de condutividade, mas em contrapartida o seu custo de aquisição é elevado. Além disso, e devido à contaminação por espécies  $\text{M}_2\text{F}_{11}$ , torna-se difícil a preparação destes sais com elevada pureza. Nanjundiah e seus colaboradores [16] estudaram a estabilidade electroquímica dos sais  $\text{LiMF}_6$  ( $M = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), tendo verificado que o sal  $\text{LiSbF}_6$  apresenta uma elevada estabilidade química. Este facto pode ser explicado pelo crescente carácter ácido das espécies conjugadas formadas,  $\text{PF}_5 > \text{AsF}_5 > \text{SbF}_5$ , sendo o anião  $\text{PF}_6^-$  o menos estável quimicamente. Por outro lado, a presença das espécies  $\text{MF}_5$  em electrólitos provoca a sua degradação, fazendo com que o sal  $\text{LiSbF}_6$  seja o sal electroquimicamente menos estável. Relativamente à estabilidade térmica, estes autores referem o sal  $\text{LiSbF}_6$  como sendo o mais estável e o sal  $\text{LiPF}_6$  como o menos termicamente estável, decompondo-se nas espécies  $\text{PF}_5$  e  $\text{LiF}$ . O sal  $\text{LiAsF}_6$  tem sido também muito estudado para aplicação em electrólitos poliméricos devido à sua elevada eficiência electroquímica, boa estabilidade térmica e elevada condutividade [15]. No entanto, este sal apresenta elevada toxicidade devido à formação da espécie reduzida  $\text{As}(0)$ , o que limita a sua aplicação em dispositivos comerciais. O sal  $\text{LiPF}_6$  tem sido o sal dominante em termos de aplicação em electrólitos nas células ião-lítio, dado que apresenta vantagens, como a formação de uma camada passivante estável no eléctrodo de grafite [17], elevada condutividade iónica ( $\sim 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente) em electrólitos não-aquosos [18, 19], elevada estabilidade anódica, sendo igualmente bem tolerado em termos ambientais [16]. Este sal apresenta, no entanto, elevada sensibilidade à humidade, decompondo-se nas espécies  $\text{POF}_3$  e  $\text{HF}$ , as quais foram já identificadas como as espécies responsáveis pela dissolução de materiais activos do cátodo. Assim, a utilização de sais como  $\text{LiPF}_6$  em células secundárias está restringida a temperaturas de operação próximas da temperatura ambiente ( $-20^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$ ) e em ambientes inertes.

Neste trabalho foram preparados e caracterizados SPEs baseados em  $p(\text{TMC})$ ,  $\text{LiSbF}_6$  e  $\text{LiPF}_6$  (Figura 4.3). Os resultados obtidos foram comparados com sistemas previamente estudados [3-7]. Os SPEs preparados foram designados de  $p(\text{TMC})_n\text{LiX}$  ( $X = \text{SbF}_6^-$  e  $\text{PF}_6^-$ ), onde  $n$  representa a razão molar de unidades repetitivas do polímero

(COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) por íão lítio. No caso do sistema p(TMC)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> foram preparadas composições cujo valor de n variou entre 5 e 100 e no caso do sistema p(TMC)<sub>n</sub>LiPF<sub>6</sub> o valor de n esteve compreendido entre 2.5 e 100.



a)



b)

4.3. Filmes de electrólitos poliméricos sólidos: a) p(TMC)<sub>30</sub>LiSbF<sub>6</sub>; b) p(TMC)<sub>50</sub>LiPF<sub>6</sub>.

#### 4.2.1.1.1. Resultados das análises térmicas

Como já foi referido no Capítulo 3, a caracterização dos SPEs preparados utilizando as técnicas de DSC e TGA teve como principal objectivo o estudo dos principais eventos térmicos (T<sub>g</sub>, T<sub>f</sub> e T<sub>d</sub>) apresentadas pelos electrólitos durante o seu aquecimento.

Na figura 4.4 encontram-se representadas as curvas de DSC dos sistemas p(TMC)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> e p(TMC)<sub>n</sub>LiPF<sub>6</sub>, respectivamente.

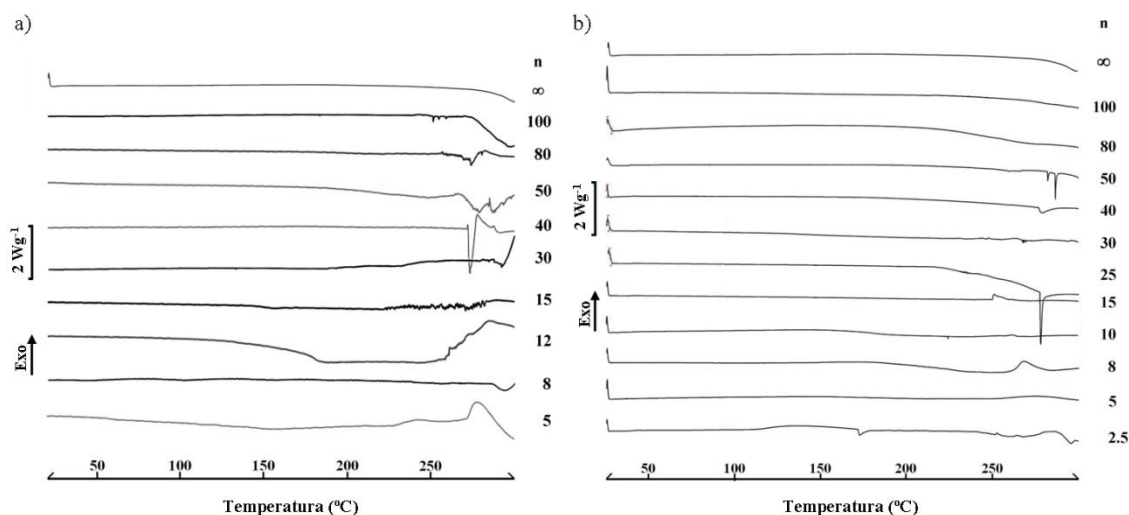
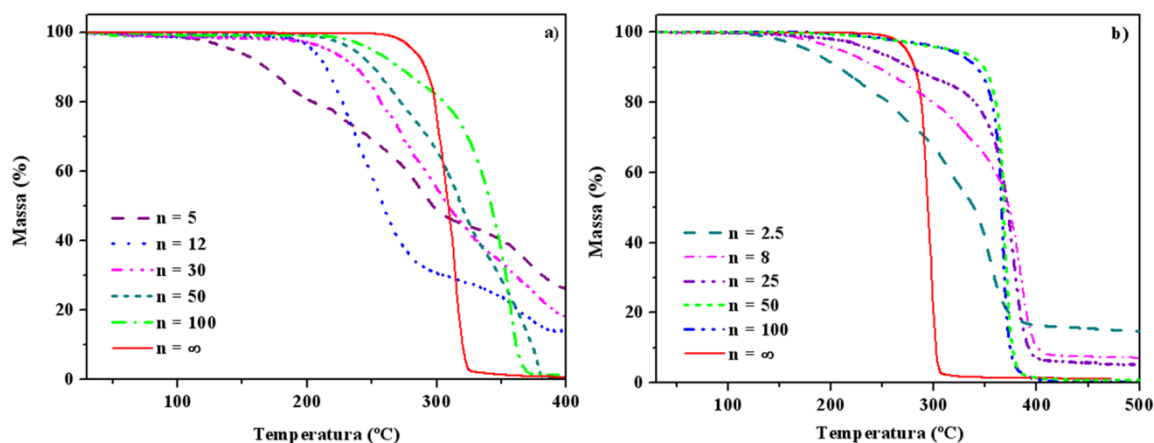


Figura 4.4. Termogramas de DSC dos electrólitos baseados nos sistemas: a) p(TMC)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub>; b) p(TMC)<sub>n</sub>LiPF<sub>6</sub>, em que ∞ refere-se à matriz polimérica não dopada.

A análise dos termogramas de DSC do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  revela que, à semelhança de outros sistemas baseados em  $p(\text{TMC})$  e sais de lítio [3-7], os SPEs preparados são totalmente amorfos, dado que não se registou a fusão quer do complexo polímero-sal, quer da matriz polimérica. No que concerne ao sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ , e para composições em que  $n \geq 5$ , os electrólitos são totalmente amorfos. No termograma referente à composição  $n = 2.5$  observa-se um pico endotérmico de pequena intensidade, centrado a  $173^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{início}} = 171^\circ\text{C}$ ), que poderá estar relacionado com a instabilidade térmica do sal  $\text{LiPF}_6$ . Este efeito foi também observado para as composições mais concentradas de sal em sistemas  $\text{PEO}_n\text{LiPF}_6$  [20]. A presença deste pico endotérmico poderá estar também relacionado com a fusão de um complexo cristalino polímero-sal. Seria assim necessário recorrer a outras técnicas complementares (como por exemplo XRD) para o esclarecimento da origem deste pico.

Na figura 4.5 são apresentados os resultados obtidos das análises termogravimétricas (TGA) de amostras representativas dos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ .



4.5. Termogramas obtidos das análises de TGA dos electrólitos baseados nos sistemas: a)  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ ; b)  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ , em que  $\infty$  refere-se à matriz polimérica não dopada.

Analisando os resultados obtidos em ambos os sistemas representados na figura 4.5, é possível verificar que a temperatura a que ocorre o início da perda de massa dos SPEs preparados depende da quantidade de sal presente em solução. Assim, a temperatura “onset” de degradação é inferior para composições com maior quantidade de sal do que para composições menos concentradas. Desta forma, a presença dos sais  $\text{LiSbF}_6$  e  $\text{LiPF}_6$  tem um efeito desestabilizador sobre a matriz polimérica em atmosfera inerte. Estes resultados são congruentes com estudos efectuados com a

matriz polimérica p(TMC) baseada em sais de lítio [3-7], e com estudos de degradação térmica de complexos baseados em PEO e metais alcalinos e alcalino-terrosos em atmosfera não-oxidante [21, 22]. Relativamente ao sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ , as composições correspondentes a  $n > 12$  são termicamente estáveis para temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ . A degradação térmica da composição  $n = 5$  é caracterizada por ocorrer em três etapas graduais: a primeira a  $117^\circ\text{C}$ , seguida de outra a  $213^\circ\text{C}$ , e, por último, a  $326^\circ\text{C}$  (Figura 4.5 a)). A degradação térmica das restantes composições ocorre em duas etapas, sendo que, para a composição  $n = 100$ , o processo de degradação é mais intenso no segundo passo (Figura 4.5. a)). No caso do sistema p(TMC) dopado com o sal  $\text{LiPF}_6$ , apenas para composições com  $n \geq 40$  se verifica estabilidade térmica superior a  $200^\circ\text{C}$ . No caso das amostras mais concentradas ( $n \leq 8$ ) o processo de degradação ocorre numa só etapa, caracterizada por uma perda de massa gradual (Figura 4.5 b)). Para amostras com  $n > 8$ , a degradação térmica ocorre inicialmente através de uma perda de massa moderada, seguida de uma mudança abrupta a temperaturas superiores a  $325^\circ\text{C}$  (Figura 4.5 b)). Comparativamente aos sistemas baseados na matriz p(TMC) e nos sais triflato de lítio, perclorato de lítio [3] e hexafluoroarsenato de lítio [6], o sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  demonstrou ser termicamente mais estável. Além disso, e à semelhança dos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiTFSI}$  [5] e  $p(\text{TMC})_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  [3], os electrólitos poliméricos baseados em  $\text{LiSbF}_6$  e  $\text{LiPF}_6$  sofrem um processo de degradação endotérmico. O mesmo já não acontece com a matriz p(TMC) baseada em  $\text{LiClO}_4$ , onde o processo de degradação é extremamente exotérmico [3], o que contribui para limitar a sua aplicabilidade em dispositivos comerciais.

Na figura 4.6 encontram-se representados os valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , de amostras representativas dos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ . O valor da  $T_g$  da matriz polimérica não dopada foi de  $-18^\circ\text{C}$ . Tal como se verificou para os sistemas baseados em  $\text{LiClO}_4$  [3] e  $\text{LiTFSI}$  [5], também o sal  $\text{LiSbF}_6$  exerce um efeito plasticizante na matriz polimérica baseada em p(TMC). Como se pode observar na figura 4.6, o aumento progressivo da quantidade de sal presente no electrólito provoca a diminuição contínua da  $T_g$ . Para composições com  $n < 5$ , o sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  não apresenta, no entanto, propriedades mecânicas que satisfaçam os requisitos mínimos para aplicação em dispositivos electroquímicos. Relativamente aos SPEs baseados em  $\text{LiPF}_6$ , e tal como se verificou nos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiX}$  ( $X = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ), a adição de sal ao polímero hospedeiro provoca um deslocamento progressivo da  $T_g$  dos SPEs preparados para valores mais baixos de temperatura, até uma determinada composição rica em sal (neste caso,

para a composição  $n = 5$ ), voltando novamente a aumentar para valores de  $n$  muito baixos (composições muito concentradas de sal).

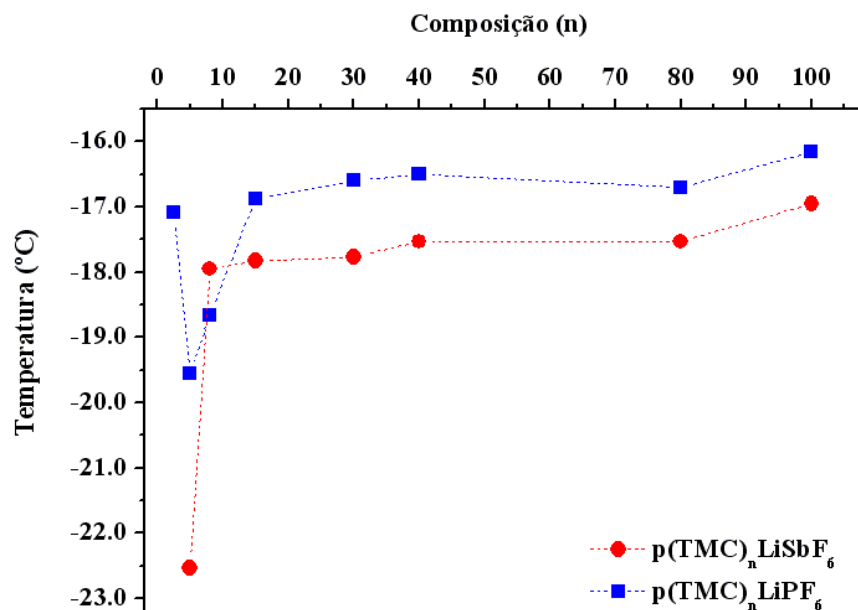


Figura 4.6. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição dos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ .

#### 4.2.1.1.2. Resultados de condutividade iónica

Nas figuras 4.7. e 4.8. encontram-se ilustrados os resultados da variação da condutividade iónica com a temperatura para os sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ , respectivamente.

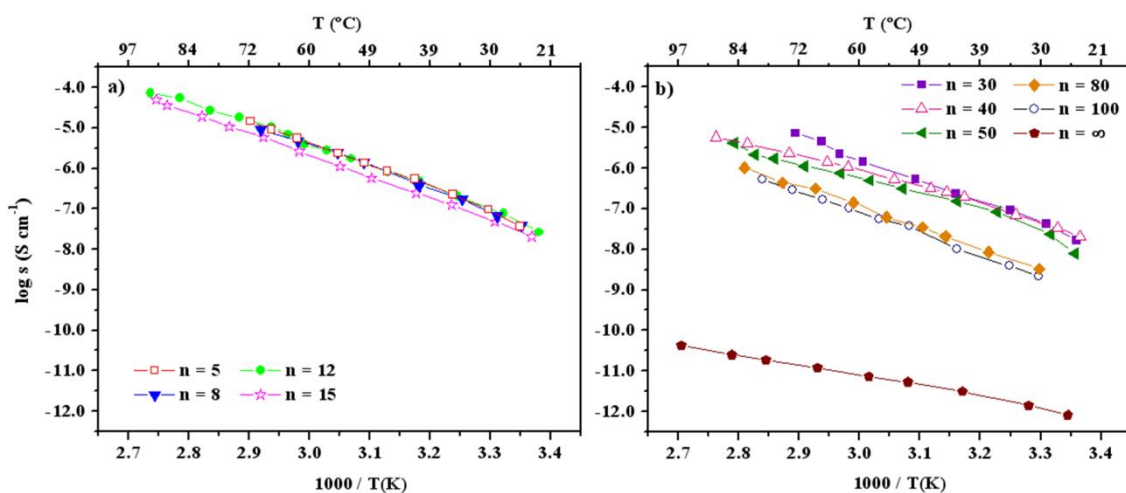


Figura 4.7. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ .

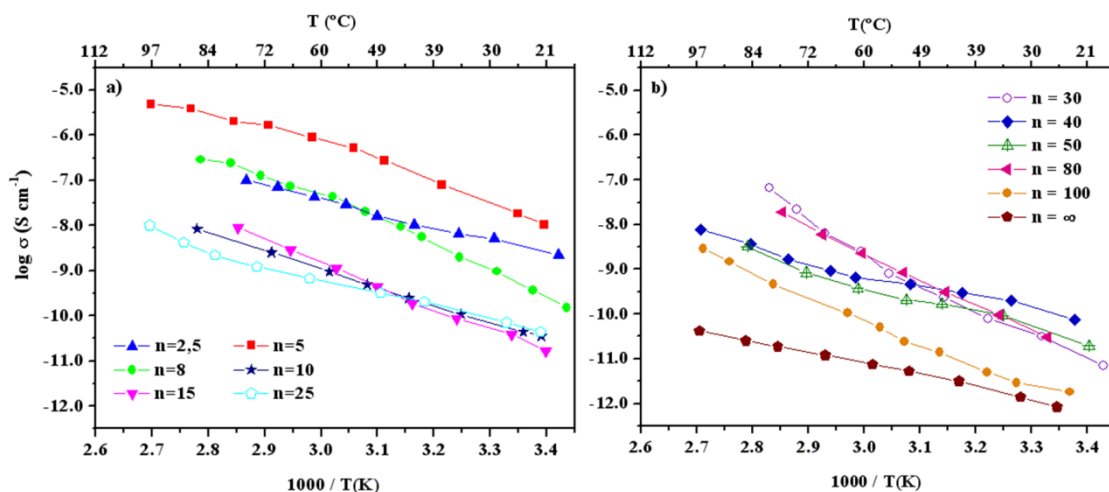


Figura 4.8. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ .

Como foi mencionado no capítulo 1, os materiais podem ser classificados de acordo com a variação do log da condutividade em função de  $1/T$ . Assim, os electrólitos poliméricos que apresentam um comportamento linear enquadram-se no modelo de Arrhenius, sendo normalmente associados a materiais cristalinos ou semi-cristalinos. Os materiais que apresentam um comportamento não-linear são descritos pelo modelo Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) e normalmente associados a electrólitos amorfos. Apesar de ser possível classificar a maioria dos materiais tendo em conta a observação do seu comportamento num gráfico de condutividade de Arrhenius existem, no entanto, excepções, como é o caso dos materiais baseados em  $p(\text{TMC})$ . Nas figuras 4.7 e 4.8 é possível observar que a maioria das composições dos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  apresentam uma variação linear da condutividade, sem quebras ou inflexões. Este comportamento poderia, em primeira análise, sugerir que estaríamos na presença de materiais semi-cristalinos, mas, analisando os termogramas de DSC obtidos para os electrólitos preparados, verifica-se que os materiais são amorfos (Figura 4.4). O comportamento observado para estes electrólitos é semelhante ao registado para outros sistemas baseados em  $p(\text{TMC})$  e sais de lítio [3-7]. Os sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  exibem valores de condutividade moderados em todo intervalo de temperatura estudado, sendo que no sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  a composição mais condutora,  $p(\text{TMC})_{12}\text{LiSbF}_6$ , apresenta valores de condutividade iónica de  $7.24 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $93^\circ\text{C}$ . Este valor é aproximadamente uma ordem de grandeza inferior aos resultados de condutividade iónica registados para o sistema  $\text{PEO}_n\text{LiSbF}_6$  ( $7.94 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $95^\circ\text{C}$ , para a composição  $n = 30$ ) [23]. Importa também referir que a composição  $p(\text{TMC})_5\text{LiSbF}_6$

apresenta valores de condutividade iónica substancialmente superiores aos da amostra  $\text{PEO}_5\text{LiSbF}_6$ , sendo estes cerca de duas ordens de grandeza inferiores comparativamente aos do electrólito baseado em p(TMC) [23] (ver secção 4.2.1.2.2.). Relativamente ao sistema  $\text{p(TMC)}_n\text{LiPF}_6$ , o valor máximo de condutividade foi obtido para a composição  $n = 5$  ( $4.79 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $98^\circ\text{C}$ ). Estes materiais apresentam valores de condutividade iónicos idênticos aos do sistema  $\text{PEO}_n\text{LiPF}_6$ , à temperatura ambiente ( $\sim 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [20]. SPEs preparados a partir da matriz PEO dopada com sais de lítio foram preparados e caracterizados por Rietman e seus colaboradores [24], sendo que o valor de condutividade iónica apresentado pela composição  $\text{PEO}_{4.5}\text{LiPF}_6$  corresponde a  $2.5 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a  $57^\circ\text{C}$ , enquanto que o sistema baseado em p(TMC) apresenta uma condutividade iónica de  $6.5 \times 10^{-7}$  para a composição  $n = 5$ . Para valores de temperatura acima dos  $70^\circ\text{C}$ , os SPEs baseados na matriz PEO apresentam valores de condutividade superiores aos apresentados pelo sistema  $\text{p(TMC)}_n\text{LiPF}_6$  [20, 24].

A partir da análise das curvas isotérmicas da condutividade dos sistemas  $\text{p(TMC)}_n\text{LiSbF}_6$  e  $\text{p(TMC)}_n\text{LiPF}_6$  (Figuras 4.9. e 4.10), é possível observar o efeito da concentração em sal presente no electrólito na condutividade, a diferentes temperaturas.

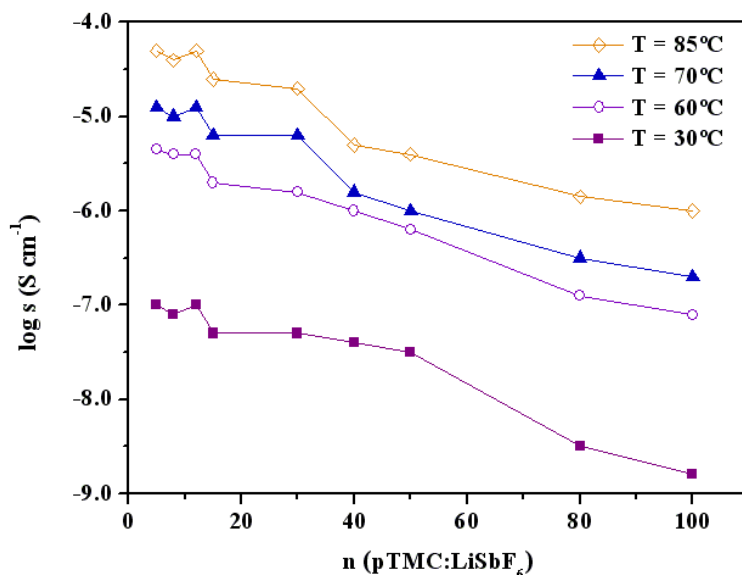


Figura 4.9. Isotérmicas de condutividade iónica em função da composição do sistema  $\text{p(TMC)}_n\text{LiSbF}_6$ .

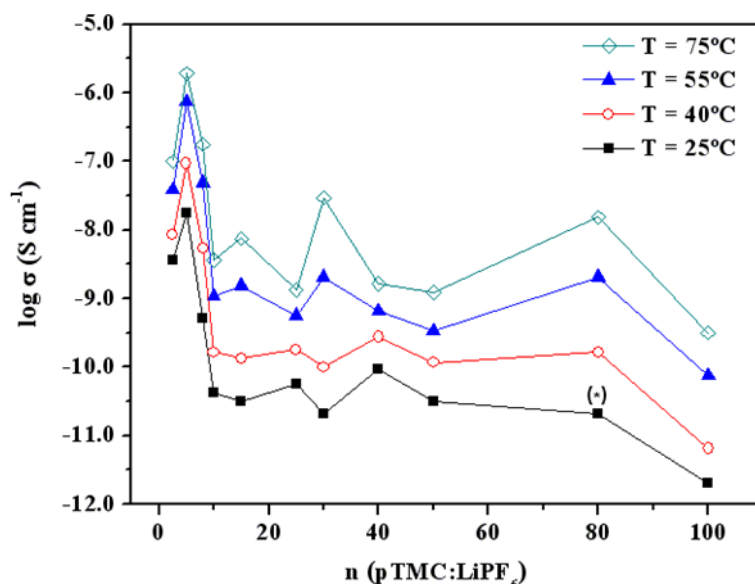


Figura 4.10. Isotérmicas de condutividade iónica em função da composição do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  (Obs.: (\*) Este valor foi obtido por extrapolação).

No caso do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  é possível observar que à medida que a concentração em sal aumenta ( $n$  diminui) a condutividade iónica do sistema aumenta, até atingir um valor máximo para composições com  $5 \leq n \leq 12$  (Figura 4.9). Este aumento da condutividade iónica com a adição de sal pode ser explicado pelo aumento do número de espécies carregadas disponíveis para o transporte iónico em solução. Como já foi mencionado, e tal como se verifica para os sistemas baseados em LiTFSI [5] e LiClO<sub>4</sub> [3], o sal LiSbF<sub>6</sub> parece exercer um efeito plasticizante na matriz polimérica  $p(\text{TMC})$ , sendo que nos restantes sistemas baseados neste polímero é comum verificar-se uma diminuição drástica da condutividade iónica para elevadas concentrações de sal. Desta forma, e no caso do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  (Figura 4.10), verifica-se um valor máximo da condutividade iónica para a composição  $n = 5$ , registando-se uma diminuição acentuada da condutividade para valores de  $n < 5$ . A composição para a qual se regista o valor máximo de condutividade iónica ( $n = 5$ ) corresponde também à composição com o menor valor de  $T_g$ . Como foi referido no capítulo 1, o mecanismo de transporte de carga está intimamente relacionado com a movimentação segmental do polímero. Assim, a variação da  $T_g$  para valores sucessivamente mais baixos com a adição de sal à matriz polimérica, é consistente com a sugestão de que a presença do sal dopante perturba a estrutura de empacotamento das cadeias poliméricas e aumenta o volume livre no electrólito, registando-se, conseqüentemente, um aumento da condutividade iónica [25]. Com o aumento progressivo da concentração em sal verifica-se um aumento dos valores da  $T_g$  e uma diminuição do valor da condutividade iónica. Este efeito pode ser explicado



tendo em conta dois factores, ambos relacionados com a mobilidade iónica. O primeiro centra-se no valor da constante dielétrica do solvente polimérico. O PEO e restantes poliéteres ou matrizes poliméricas baseadas em segmentos de poliéter, apresentam baixos valores de constantes dielétricas ( $\epsilon_{\text{PEO}} \approx 5$ ) [1, 2]. Consequentemente, as espécies iónicas são fracamente dissociadas, resultando na formação de agregados iónicos e pares iónicos. Atendendo ao tamanho físico do agregado iónico, é de esperar que a mobilidade destas espécies seja inferior à de um ião livre, resultando numa diminuição da condutividade iónica do sistema [25-30]. Como a matriz hospedeira p(TMC) apresenta um valor de constante dielétrica da mesma ordem de grandeza que a matriz PEO [7], prevê-se que também neste meio ocorra a formação de agregados iónicos e espécies fracamente dissociadas. O outro factor que poderá explicar a diminuição da condutividade iónica com a adição de elevadas concentrações de sal está relacionado com o aumento do número de interacções ião-polímero, onde o ião ou um agregado carregado coordena com dois segmentos do polímero pertencentes a cadeias poliméricas diferentes, funcionando assim como uma ponte entre as mesmas (“ionic cross-linking”). A existência destas ligações provoca uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e, consequentemente, o aumento do valor da  $T_g$  [25, 28]. É de esperar, por isso, que a restrição da movimentação dos segmentos da cadeia polimérica, responsável pelo transporte iónico, provoque a diminuição dos valores de condutividade iónica do sistema.

Na figura 4.11 encontram-se representados os resultados de condutividade iónica de amostras representativas dos sistemas baseados na matriz p(TMC) e sais de lítio que apresentaram os valores mais elevados de condutividade iónica [3-7].

Comparando os resultados apresentados pelos diferentes sistemas baseados em p(TMC), é possível observar que os electrólitos baseados no sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  apresentam valores de condutividade semelhantes aos dos materiais baseados em  $\text{LiAsF}_6$ . Isto significa que o sistema baseado em  $\text{LiSbF}_6$  pode constituir uma boa alternativa à utilização do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiAsF}_6$  em dispositivos electroquímicos, dado que este sal de lítio apresenta elevada toxicidade. O sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  apresenta resultados de condutividade inferiores em relação aos electrólitos baseados em  $\text{LiAsF}_6$  e  $\text{LiSb}_6$ , sendo mais condutor que os materiais baseados em  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  a temperaturas inferiores a  $78^\circ\text{C}$ .

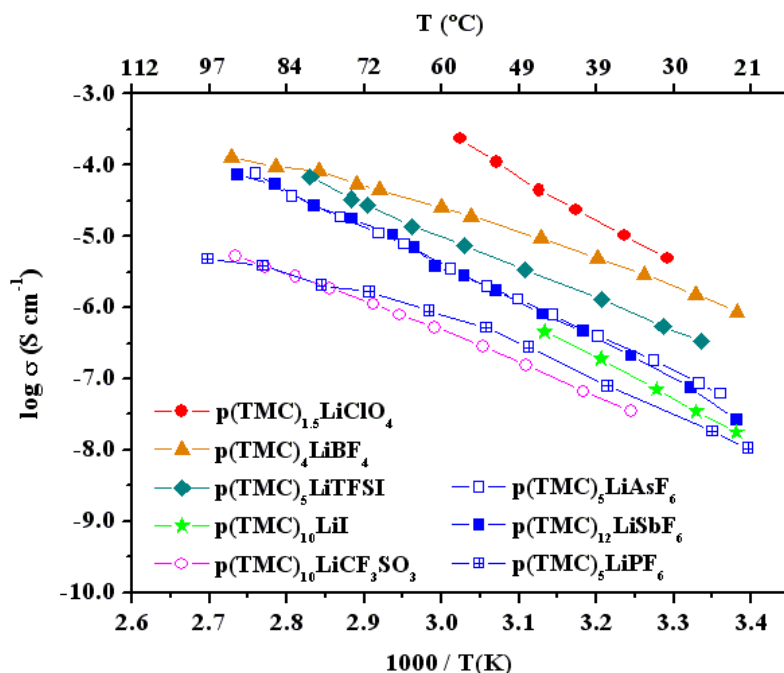


Figura 4.11. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados nos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiX}$  ( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  e  $\text{PF}_6^-$ ) [3-7].

#### 4.2.1.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica

Para que os electrólitos poliméricos possam ser aplicados em dispositivos comerciais devem apresentar valores adequados de condutividade iónica, de forma a promover valores elevados de densidade energética em baterias ou uma rápida resposta em sensores ou dispositivos ópticos. No entanto, os SPEs devem ser também electroquimicamente estáveis dentro de uma gama de potencial tal que englobe a gama de potenciais definida pelas reacções do eléctrodo [25]. Na figura 4.12 estão representados os resultados de voltametria cíclica, realizada à temperatura ambiente, das composições  $p(\text{TMC})_{15}\text{LiSbF}_6$  (Figura 4.12 a)) e  $p(\text{TMC})_{30}\text{LiPF}_6$  (Figura 4.12 b)). O limite de potencial dos electrólitos poliméricos corresponde ao valor para o qual se observa um aumento súbito da corrente e a partir do qual se verifica um aumento da corrente à medida que o potencial varre na mesma direcção. Os resultados foram obtidos durante o primeiro ciclo de varrimento, desde 0V até ao limite de decomposição anódico. No caso da composição  $p(\text{TMC})_{15}\text{LiSbF}_6$  o limite de potencial situa-se a aproximadamente a 4.0 V, sendo que para a composição  $p(\text{TMC})_{30}\text{LiPF}_6$  não se observa oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 4.5 V. Os picos catódicos observados a 2.0 V e a 3.1. V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), na

Figura 4.12 a) e b) respectivamente, podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição.

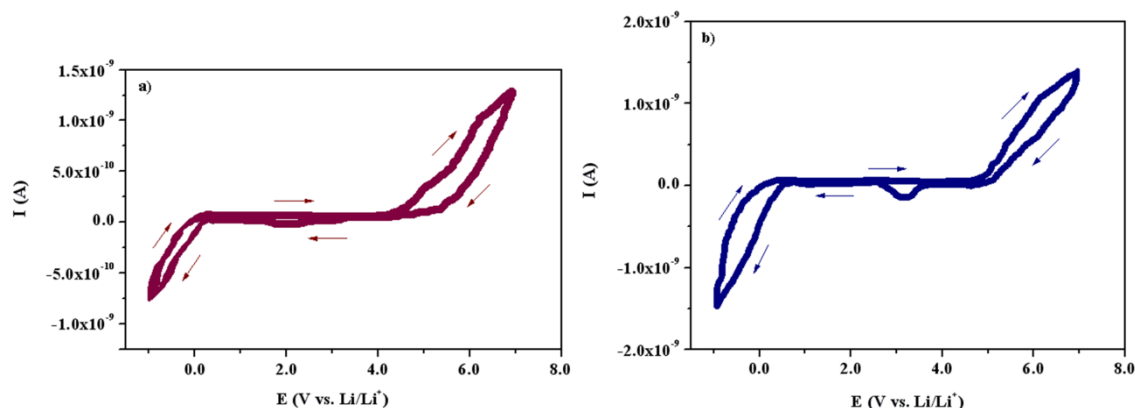


Figura 4.12. Voltamogramas dos electrólitos  $p(\text{TMC})_{15}\text{LiSbF}_6$  a) e  $p(\text{TMC})_{30}\text{LiPF}_6$  b) obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microelectrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100\text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

Os electrólitos poliméricos sólidos baseados nos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  apresentaram valores de condutividade iónica moderadas em toda a gama de temperaturas estudadas, sendo que o sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  apresentou valores de condutividade superiores aos do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ . No que se refere às propriedades térmicas, o sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  é completamente amorfo, enquanto que os materiais baseados em  $p(\text{TMC})$  e  $\text{LiPF}_6$  são amorfos para composições com  $n \geq 5$ . A estabilidade térmica dos electrólitos poliméricos é um aspecto importante no que se refere às possíveis aplicações destes materiais em dispositivos comerciais, sendo que tanto os electrólitos baseados em  $\text{LiSbF}_6$  como no sal  $\text{LiPF}_6$  apresentam estabilidade térmica adequada para serem utilizados como componentes em baterias avançadas, sensores ou dispositivos ópticos. Além disso, importa referir que os materiais dopados com  $\text{LiSbF}_6$  apresentam estabilidade térmica superior aos SPEs baseados em  $p(\text{TMC})$  e nos sais  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiAsF}_6$  e sofrem um processo de degradação endotérmico. Estes factos poderão ser determinantes na escolha do sal a utilizar em diferentes aplicações comerciais. Importa também referir que estes materiais para além de apresentarem boa estabilidade electroquímica, são também transparentes e fáceis de manusear.

#### 4.2.1.2. Sistema p(TMC)/PEO (X/Y)<sub>n</sub> LiSbF<sub>6</sub>

Os resultados obtidos na caracterização dos sistemas p(TMC)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> e p(TMC)<sub>n</sub>LiPF<sub>6</sub> foram encorajadores, quer em termos da condutividade iónica apresentadas por estes materiais, como também devido às propriedades térmicas e mecânicas dos filmes preparados. No entanto, a condutividade iónica dos SPEs estudados é ainda inferior à dos sistemas análogos baseados na matriz PEO, principalmente a temperaturas mais elevadas. Por outro lado, os SPEs baseados na matriz PEO de elevada massa molecular apresentam valores de condutividade iónica bastante modestos à temperatura ambiente, devido à tendência que este polímero tem de cristalizar, tanto na sua forma pura como quando forma complexos na presença de sais. De forma a aumentar a condutividade iónica dos electrólitos poliméricos, muitos grupos de investigação têm tentado desenvolver estratégias no sentido de diminuir a cristalinidade das matrizes hospedeiras e criar sistemas amorfos estáveis no intervalo de temperatura estudado. Como foi referido no Capítulo 1, uma das estratégias seguidas tem sido a modificação das matrizes poliméricas através da formação de cadeias entrelaçadas, copolímeros lineares ou ramificados.

Neste trabalho, e com o objectivo de produzir SPEs que apresentem valores de condutividade iónica mais elevados e, ao mesmo tempo, boas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, foram preparados SPEs baseados em redes interpenetrantes de PEO e p(TMC), dopados com LiSbF<sub>6</sub> (Figura 4.13). Os SPEs preparados foram designados de p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub>, com  $15 \geq n \geq 5$  (em que  $n$  representa a razão molar de unidades repetitivas dos polímeros (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) e (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) por ião lítio). A designação (X/Y) representa proporção em massa (% (m/m)) de cada um dos polímeros na formulação dos electrólitos.



Figura 4.13. Filme do electrólito p(TMC)/PEO(95/5)<sub>15</sub>LiSbF<sub>6</sub>.

#### 4.2.1.2.1. Resultados das análises térmicas

Os resultados das análises de DSC dos electrólitos poliméricos  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(\text{X}/\text{Y})_n\text{LiSbF}_6$  são apresentados na Figura 4.14. As curvas de DSC dos gráficos a) a f) da Figura 4.14, encontram-se dispostas por ordem decrescente da quantidade de  $p(\text{TMC})$  na formulação dos SPEs. Como é possível observar, a matriz polimérica  $p(\text{TMC})$  exerce um efeito plasticizante sobre a matriz PEO, uma vez que se verifica a supressão do pico característico da fusão deste polímero semi-cristalino a aproximadamente  $65^\circ\text{C}$ . Este efeito é observado sobretudo para os materiais com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  (gráficos a), b), c)). No caso das amostras com a formulação  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(95/5)_n\text{LiSbF}_6$  (gráfico a)), das composições  $n = 8$  dos gráficos b) e d) e das composições para  $n < 12$  no gráfico c), verifica-se que são materiais completamente amorfos, não se observando a fusão do complexo polímero-sal, nem das matrizes constituintes dos SPEs preparados. Para as restantes composições da Figura 4.14 é possível observar um pico endotérmico centrado entre  $135\text{-}137^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{início}}$  situada entre  $125\text{-}128^\circ\text{C}$ ), sendo que a sua intensidade aumenta para as amostras mais concentradas de sal ( $n = 5$ ). Este picos endotérmicos poderão estar associados à fusão de um complexo cristalino polímero-sal, tendo sido também observados no sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(\text{X}/\text{Y})_n\text{LiBF}_4$ , em composições com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  e valores de  $n$  entre 15 e 8 [31]. As amostras com valores de  $n = 15$  e 12 no gráfico d) e as amostras com  $15 \geq n \geq 8$  nos gráficos e) e f) da Figura 4.14, apresentam um pico de fusão situado próximo de  $65^\circ\text{C}$ , normalmente atribuído à fusão do polímero PEO. É também possível verificar que a temperatura de início destes picos endotérmicos é deslocada para temperaturas inferiores com o aumento da concentração em sal, sendo que para elevadas concentrações de sal ( $n = 5$ ) não se observa a fusão da matriz PEO. Estes dados indicam que a presença do sal  $\text{LiSbF}_6$  favorece a diminuição da quantidade de PEO cristalino. Ainda relativamente à fusão do PEO cristalino, e tal como se verificou no sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(\text{X}/\text{Y})_n\text{LiBF}_4$  [31], é possível observar-se a presença de um fenómeno designado de fusão múltipla [32] nas composições  $n = 12$  e 15 dos gráficos d) a f). Este fenómeno é frequentemente observado em estudos de DSC de polímeros semi-cristalinos, podendo estar associado a uma reorganização das cadeias de PEO após a fusão de esferulites presentes no meio [32-34]. Este complexo processo depende de factores como a velocidade de reorganização das cadeias poliméricas relativamente à velocidade de varrimento do ensaio e também da história térmica da amostra [32].

Na figura 4.15 encontram-se representadas as curvas de TGA das composições com maior estabilidade térmica do sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(\text{X}/\text{Y})_n\text{LiSbF}_6$ , tendo em vista a

sua aplicação em dispositivos comerciais. Tal como foi verificado nos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $\text{PEO}_n\text{LiSbF}_6$  [23], a temperatura “onset” de degradação do sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$  diminui com o aumento da concentração de  $\text{LiSbF}_6$ . Assim, as composições termicamente mais estáveis correspondem às amostras menos concentradas ( $n = 12$  e  $15$ ). Este efeito foi também verificado nos sistemas  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiBF}_4$  [31] e  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiClO}_4$  [35]. Como é possível observar, as amostras representadas na Figura 4.12 possuem boa estabilidade térmica, sendo que as composições com maior quantidade de PEO (Figura 4.15 b) são as termicamente mais estáveis ( $T_d \geq 280^\circ\text{C}$ ). Em todas as composições do sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$  representadas na Figura 4.15, o processo de degradação ocorre em três etapas. No caso dos electrólitos com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  a primeira etapa do processo de degradação é caracterizada por uma perda de massa intensa a cerca de  $230^\circ\text{C}$ .

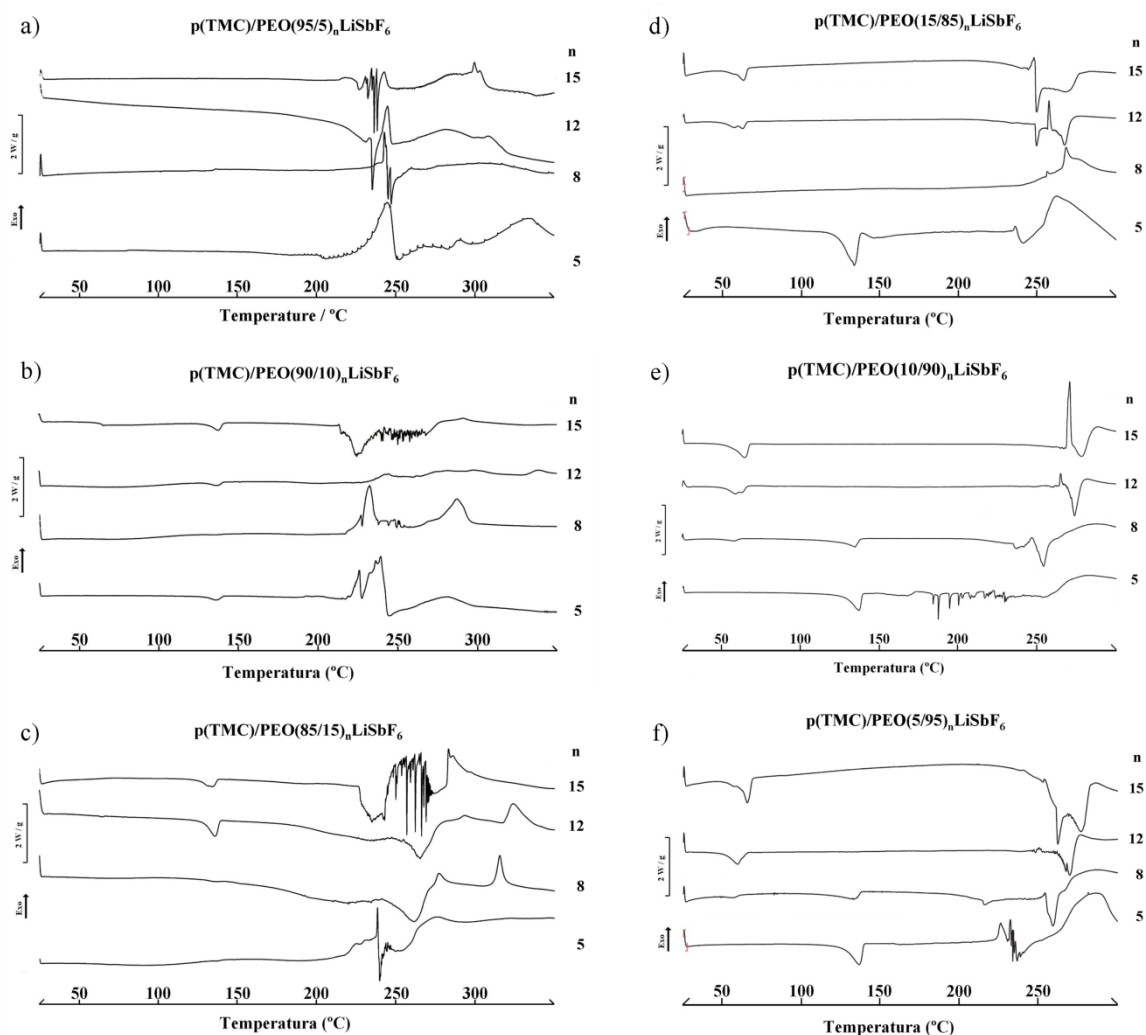


Figura 4.14. Termogramas de DSC dos electrólitos baseados no sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ .

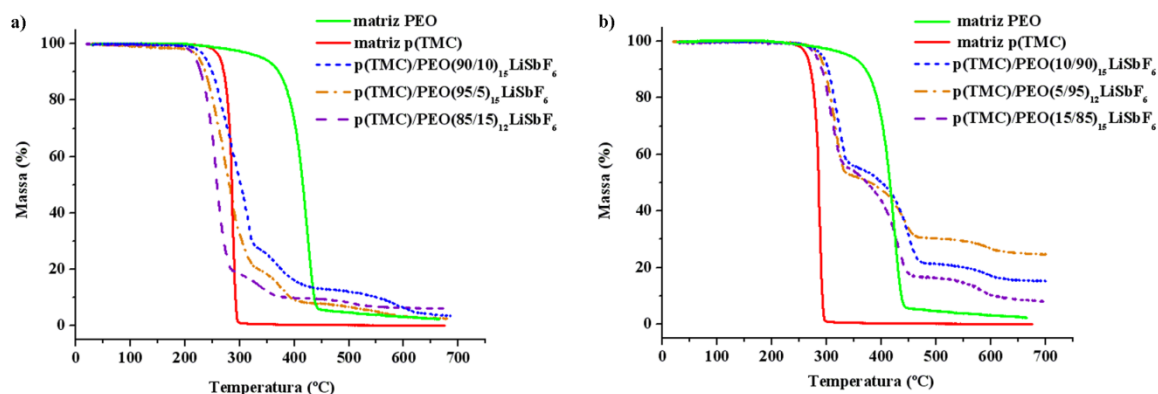


Figura 4.15. Termogramas obtidos das análises de TGA dos electrólitos baseados no sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ : a) SPEs com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$ ; b) SPEs com maior quantidade de PEO.

Um dos critérios utilizados por muitos investigadores para verificar o grau de miscibilidade das matrizes poliméricas, isto é, a compatibilidade dos polímeros para formar uma rede interpenetrante, é a análise da  $T_g$  apresentadas pelas diferentes composições do sistema. A presença de duas temperaturas de transição vítrea para a mesma amostra, pode ser indicativo da imiscibilidade das matrizes hospedeiras. Por outro lado, a detecção de uma única  $T_g$  cujo valor esteja compreendido entre os valores das  $T_g$ s dos polímeros componentes das amostras, é um indício da miscibilidade dos mesmos [36, 37]. Importa no entanto salientar, que a  $T_g$  não é uma medida da miscibilidade dos sistemas poliméricos, mas apenas do seu estado de dispersão [36]. Assim, a detecção de um único valor de  $T_g$ , apenas significa que a dimensão do domínio da rede interpenetrante é inferior a 15 nm, não implicando a miscibilidade do sistema ao nível do monómero [36, 37].

Os valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , para as diferentes composições do sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ , encontram-se representadas na Figura 4.16. As amostras com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  apresentam um único valor de  $T_g$ , o que sugere a miscibilidade das matrizes hospedeiras para estas composições. No caso das amostras com maior quantidade de PEO, apenas foi possível a detecção da  $T_g$  das amostras  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(15/85)_n\text{LiSbF}_6$  em que  $15 \geq n \geq 8$ , dado que o aparelho de DSC utilizado para efectuar as análises térmicas tem por limite inferior a temperatura de  $-60^\circ\text{C}$ . Assim, a determinação da  $T_g$  para valores próximos de  $-60^\circ\text{C}$  torna-se bastante complexa, devido ao facto de este efeito térmico ser, por vezes, mascarado pelo processo de iniciação e estabilização da temperatura do aparelho. De qualquer forma, os dados obtidos parecem sugerir que também

nestas composições se verifica a miscibilidade dos componentes poliméricos. Os resultados incluídos na Figura 4.16 demonstram que a introdução de PEO na rede interpenetrante provoca uma diminuição dos valores de  $T_g$  do sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ . Nas composições  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(15/85)_n\text{LiSbF}_6$  verifica-se que a adição de sal provoca uma diminuição dos valores de  $T_g$ , o que sugere que este sal de lítio exerce um efeito plasticizante sobre a matriz polimérica. Ao contrário, para as composições com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$ , observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea para composições mais concentradas em sal. Este efeito pode ser explicado pelo aumento das interações polímero-sal que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas (“ionic cross-linking”).

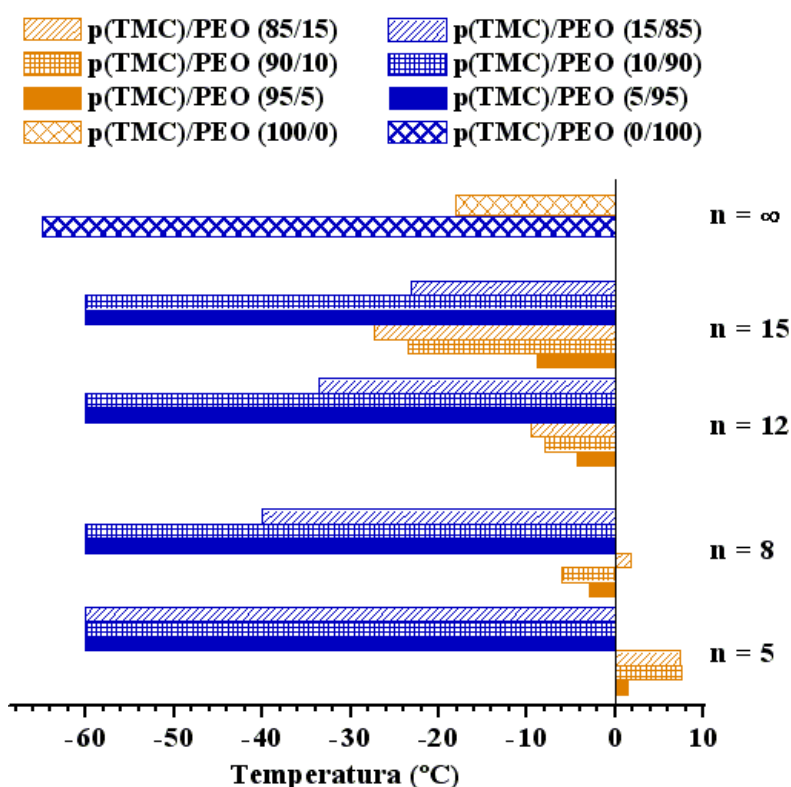


Figura 4.16. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição do sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ .

#### 4.2.1.2.2. Resultados de condutividade iónica

Os resultados da variação da condutividade iónica com a temperatura para o sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$  encontram-se representados na figura 4.17. Os gráficos de Arrhenius de a) a d) apresentados na Figura 4.17. correspondem às amostras com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  na sua formulação, enquanto que os gráficos e) a h) representam as composições que possuem maior quantidade de PEO.



Analisando os resultados obtidos, é possível observar que, tal como se verificou para o sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ , as amostras com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  apresentam uma variação linear da condutividade, sem quebras ou inflexões. Estes dados corroboram os resultados obtidos nas análises de DSC (Figura 4.14). Nas composições com maior quantidade de PEO (gráficos de condutividade de e) a h)), é possível observar-se uma variação brusca da condutividade iónica a temperaturas ligeiramente superiores a  $60^\circ\text{C}$ , sendo este facto associado à fusão da fase cristalina do PEO que ocorre aproximadamente a esta temperatura. A única excepção verificada é a composição  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(15/85)_8\text{LiSbF}_6$ , onde se observa uma variação linear da condutividade, sem quebras ou inflexões. Esta observação é consistente com a análise de DSC efectuada (Figura 4.14), o que poderá sugerir que a quantidade de sal presente no electrólito, bem como a presença de  $p(\text{TMC})$  exerçam um efeito plasticizante sobre o componente PEO, de tal forma que inibam a sua cristalização.

Os resultados de condutividade iónica obtidos pelo sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ , indicam que a amostra  $n = 5$  é a única composição em que os electrólitos com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  apresentam valores de condutividade iónica superiores relativamente aos SPEs com maior quantidade de PEO (inclusivé do electrólito  $\text{PEO}_5\text{LiSbF}_6$ ). Aliás, os electrólitos com a formulação  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_5\text{LiSbF}_6$ , em que  $X < Y$ , correspondem aos SPEs que apresentam os valores mais baixos de condutividade iónica em todo o sistema. Este facto pode dever-se à formação de pares iónicos e agregados carregados, assim como à formação de ligações entre segmentos poliméricos devido às interacções polímero-catião (“ionic cross-linking”). Nas composições com maior quantidade de PEO, verifica-se a existência de sinergia entre a matriz PEO e a matriz  $p(\text{TMC})$ , dado que os resultados de condutividade iónica da composição  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(5/95)_{15}\text{LiSbF}_6$  foram superiores aos apresentados pelas composições  $p(\text{TMC})_{15}\text{LiSbF}_6$  e  $\text{PEO}_{15}\text{LiSbF}_6$ . Verificou-se ainda que para valores de temperatura entre  $79^\circ\text{C}$  e  $46^\circ\text{C}$ , as composições  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(10/90)_n\text{LiSbF}_6$ , com  $n = 12$  e  $15$ , registaram valores de condutividade iónica superiores aos obtidos para os sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $\text{PEO}_n\text{LiSbF}_6$ , para os mesmos valores de  $n$ .

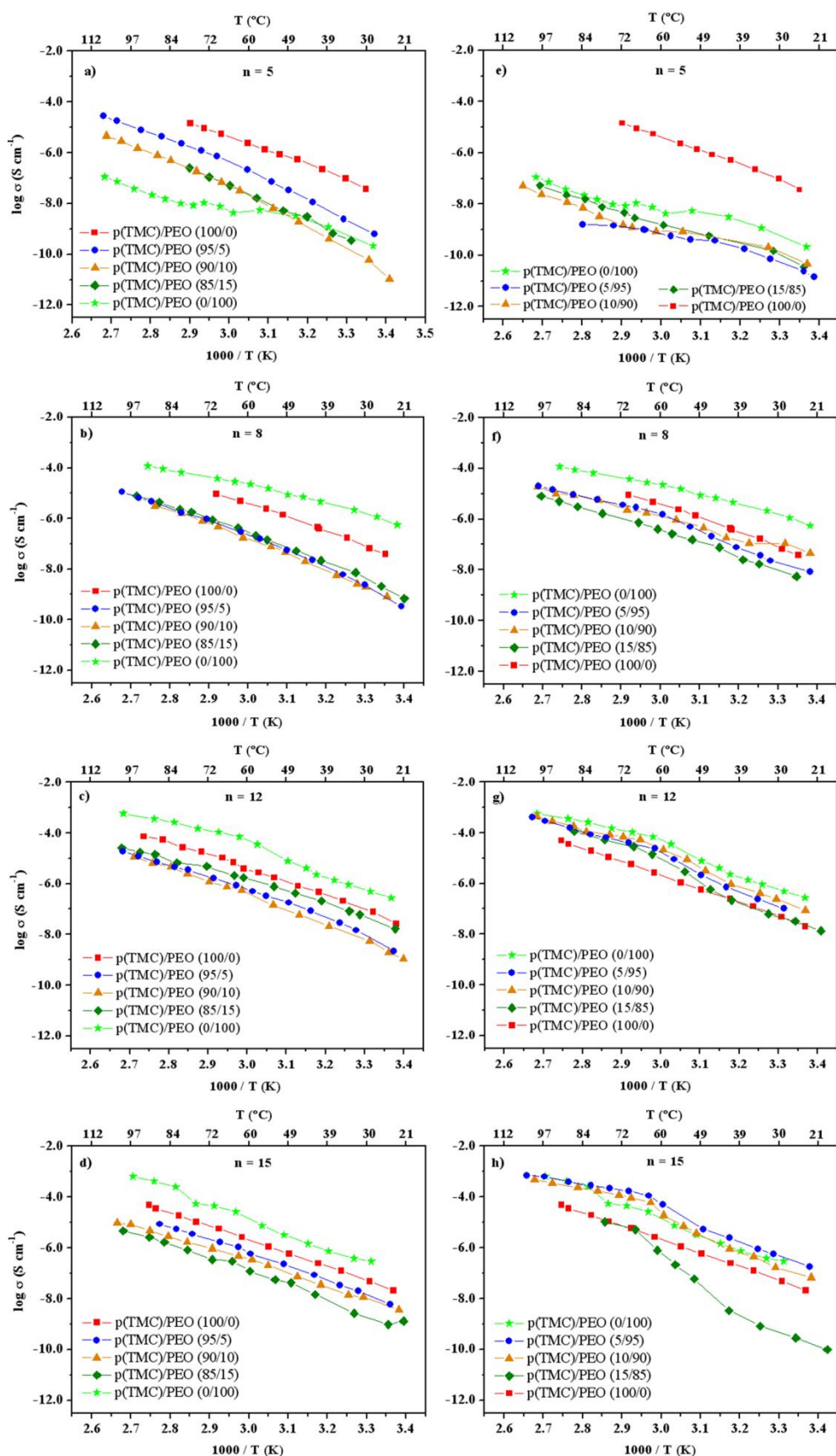


Figura 4.17. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub>.

Na figura 4.18 encontram-se representadas as composições com melhores resultados de condutividade iónica para diferentes proporções em massa (% (m/m)) de cada um dos polímeros na formulação dos electrólitos. O valor mais elevado de condutividade iónica apresentado pelo sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$  foi de  $6.44 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ , para a composição  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(5/95)_{15}\text{LiSbF}_6$ . Como é possível verificar, a incorporação de pequenas quantidades de  $p(\text{TMC})$  na matriz PEO resulta no aumento da condutividade iónica dos SPEs, sobretudo para temperaturas superiores a  $60^\circ\text{C}$ , relativamente aos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $\text{PEO}_n\text{LiSbF}_6$ .

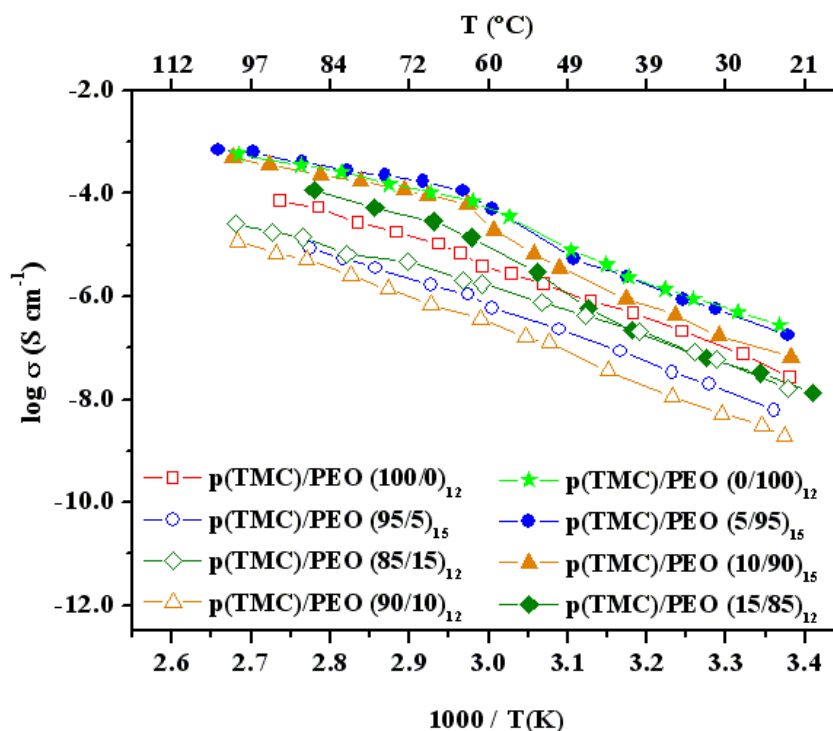


Figura 4.18. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiSbF}_6$ , possuindo diferentes proporções em massa (% (m/m)) de  $p(\text{TMC})$  e PEO.

A inclusão da figura 4.19 tem como objectivo a comparação da condutividade iónica do sistema em estudo com os sistemas  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiClO}_4$  [35] e  $p(\text{TMC})/\text{PEO}(X/Y)_n\text{LiBF}_4$  [31]. Nesta figura, encontram-se representados os melhores resultados de condutividade iónica de cada sistema, para composições com maior quantidade de  $p(\text{TMC})$  e composições com maior quantidade de PEO. Analisando os dados da Figura 4.19 verifica-se que no caso das amostras com maior quantidade de PEO, os sistemas baseados em  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiClO}_4$  apresentam valores de condutividade iónica mais elevados do que o sistema dopado com  $\text{LiSbF}_6$ , para temperaturas inferiores a  $60^\circ\text{C}$ . A temperaturas mais elevadas, a condutividade iónica do sistema

baseado em  $\text{LiSbF}_6$  aproxima-se bastante dos resultados obtidos para os sistemas dopados com  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_4$ . Para as composições com maior quantidade de p(TMC) verifica-se que o sistema baseado em  $\text{LiSbF}_6$  apresenta resultados de condutividade superiores aos do sistema  $\text{LiBF}_4$ , sobretudo a temperaturas inferiores a  $75^\circ\text{C}$ . Nesta gama de composições, o sistema baseado em  $\text{LiClO}_4$  apresenta valores de condutividade mais elevados.

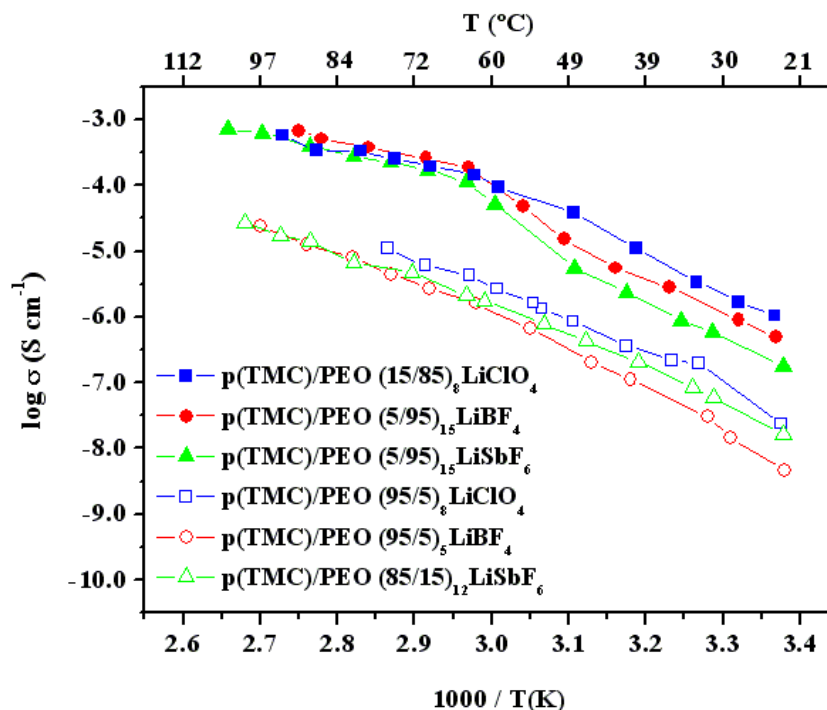


Figura 4.19. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados nos sistemas  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiClO}_4$  e  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiBF}_4$ .

#### 4.2.1.2.3. Resultados da estabilidade electroquímica

O intervalo de estabilidade electroquímica do sistema  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiSbF}_6$  foi determinado por voltametria cíclica, à temperatura ambiente e durante o primeiro ciclo de varrimento (Figura 4.20). A janela de estabilidade electroquímica em todas as composições representadas é limitada na região anódica pela oxidação irreversível do ião  $\text{SbF}_6^-$ , seguido de possível degradação das cadeias poliméricas [38]. À excepção do voltamograma representado no gráfico d) da Figura 4.20, as restantes composições do sistema  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiSbF}_6$  não apresentam picos associados a processos de oxidação até potenciais de cerca de 4.0 V. O pico anódico observado a 1.18 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) para a composição  $\text{p(TMC)/PEO(15/85)}_8\text{LiSbF}_6$  pode ser associado ao processo de oxidação do lítio. No varrimento catódico das amostras representadas na Figura

4.20, é possível observar o aparecimento de picos para potenciais entre 0V e 4.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), que podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição, sendo estes mais visíveis nas composições com maior quantidade de p(TMC). A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que a estabilidade electroquímica do sistema  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiSbF}_6$  é adequada, tendo em conta a sua possível aplicação em células secundárias de lítio ou outros dispositivos electroquímicos.

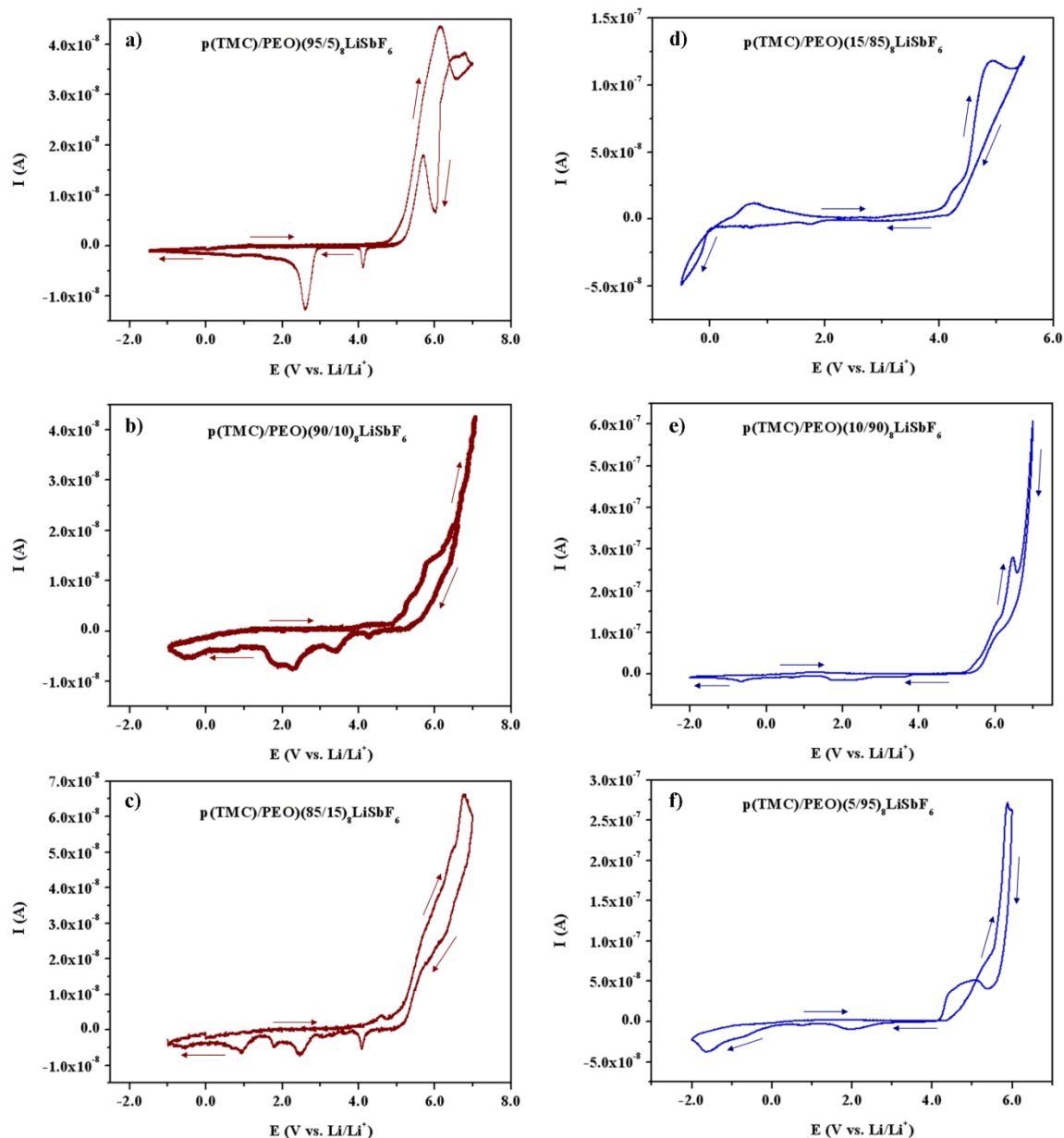


Figura 4.20. Voltamogramas de composições representativas do sistema  $\text{p(TMC)/PEO(X/Y)}_n\text{LiSbF}_6$  obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microeléctrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100\text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

Comparando os resultados obtidos a partir da caracterização do sistema p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> com os SPEs baseados em p(TMC)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub>, verificou-se que a adição de PEO ao sistema polimérico permitiu um aumento da estabilidade térmica dos materiais. A introdução de PEO na rede interpenetrante, permitiu também obter materiais com valores de condutividade iónica ao nível do sistema baseado em PEO e LiSbF<sub>6</sub>, sendo que a presença do componente p(TMC) foi determinante na obtenção de materiais com óptimas propriedades ópticas e mecânicas. Importa também realçar o facto de os SPEs baseados na rede interpenetrante em estudo e com maior quantidade de PEO na sua formulação, apresentarem valores de condutividade iónica semelhantes aos apresentados pelos sistemas p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> [35] e p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> [31], a temperaturas superiores a 60°C. Este aspecto é bastante relevante no que concerne a possíveis aplicações comerciais. Assim, para dispositivos electroquímicos que operem a temperaturas superiores a 60°C, a segurança dos mesmo é um factor a ter em consideração. Tendo em conta os perigos associados à degradação do LiClO<sub>4</sub>, a escolha de um electrólito com a formulação p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> poderá constituir uma boa opção.

Pelo facto de a matriz estudada nesta secção ser o resultado de uma mistura de dois polímeros, o seu estudo e caracterização revestem-se de elevada complexidade. Seria necessário recorrer-se a outras técnicas como XRD, FT-IR, FT-Raman, de forma a serem elucidados alguns aspectos da morfologia desta rede interpenetrante, a possível formação de pares iónicos e agregados de dimensões apreciáveis para elevadas concentrações de sal ou mesmo os locais de complexação preferenciais dos cationes de lítio.

#### 4.2.2. SPEs baseados em p(EEO-AGE) e sais de lítio

Neste trabalho de investigação foram também preparados e caracterizados SPEs baseados na matriz poli(epiclorohydrin-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter), designada de Hydrin TX3 ou p(EEO-AGE). A matriz polimérica p(EEO-AGE), é um terpolímero amorfo cedido pela Zeon Chemicals®, sendo a unidade repetitiva do tipo:

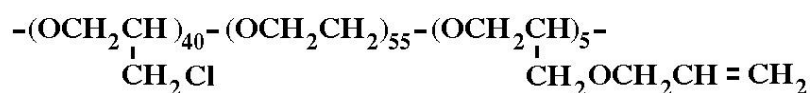


Figura 4.21. Estrutura química do terpolímero p(EEO-AGE).

Esta matriz hospedeira é transparente (Figura 4.22) e muito flexível, logo de fácil manuseamento, apresentando uma temperatura de transição vítrea de, aproximadamente,  $-48^{\circ}\text{C}$ .



Figura 4.22. Filme da matriz hospedeira p(EEO-AGE).

Elastómeros baseados em poli(epiclorohidrin), também designados de CO, ECO e GECO pela ASTM (“American Society for Testing and Materials”), oferecem um conjunto atractivo de propriedades, como a flexibilidade a baixas temperaturas, resistência a óleos, combustíveis e solventes comuns, baixa permeabilidade a gases, boas propriedades dinâmicas, etc, e que permitem a sua aplicação em diversos campos da indústria (automóvel, médica, materiais) [39].

Existem comercialmente disponíveis três elastómeros baseados na unidade epiclorohidrin,  $-\text{[CH}_2\text{O-CH-(CH}_2\text{Cl)]-}$ : o homopolímero poli(epiclorohidrin) (CO), o copolímero baseado em unidades de epiclorohidrin e óxido de etileno (ECO) e o terpolímero baseado em unidades de epiclorohidrin, óxido de etileno e alilglicidiléter (GECO). Estes polímeros são poliéteres halogenados lineares, designados comercialmente de Hydrin (Figura 4.23).

Na tabela 4.1 encontram-se sintetizadas algumas das propriedades destes elastómeros. Pelo facto de possuírem na sua estrutura menor percentagem do componente halogenado, as cadeias poliméricas dos elastómeros ECO e GECO apresentam maior flexibilidade. Desta forma, verifica-se que os materiais baseados em Hydrin ECO e GECO apresentam um bom comportamento a temperaturas de operação baixas [40]. Além disso, a presença de cloro na unidade de repetição dos elastómeros provoca uma redução da cristalinidade dos polímeros em relação ao PEO.

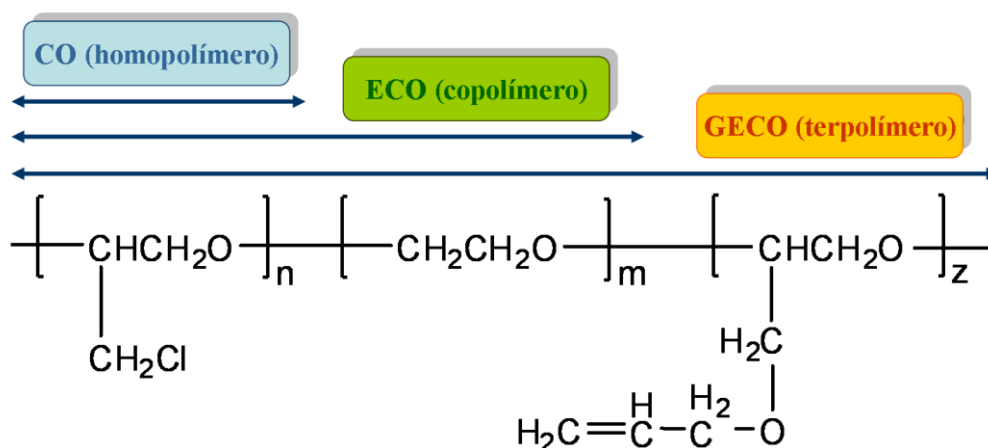


Figura 4.23. Estrutura química das matrizes Hydrin comercializadas [39].

Tabela 4.1. Propriedades dos elastômeros Hydrin (dados fornecidos pela Zeon Chemicals [39]).

Matriz polimérica (designação ASTM)	%(m/m) do monómero de CO	%(m/m) de Cloro	%(m/m) de monómero de PEO	Densidade	T <sub>g</sub> (°C)
CO	100	38	0	1.36	-22
ECO	68	26	32	1.27	-40
GECO	65-76	24-29	13-31	1.27	< -40

Estes elastômeros têm atraído as atenções de diversos grupos de investigação pelo facto de possuírem as características necessárias à sua aplicação em electrólitos poliméricos: condutividade iónica na ordem dos  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  à temperatura ambiente, boas propriedades térmicas, flexibilidade num intervalo de temperatura alargado, baixo custo de produção, sendo que os monómeros destes materiais se encontram comercialmente disponíveis [41-46]. No sentido de aumentar a condutividade iónica sem comprometer as propriedades mecânicas dos SPEs baseados em matrizes Hydrin, têm sido realizados estudos de possíveis modificações da estrutura destes elastômeros. Assim, as alterações têm contemplado a introdução de cadeias laterais e mudanças na cadeia principal [45-50]. Como exemplo, pode referir-se a matriz polimérica baseada numa rede interpenetrante de poli(dimetilsiloxano-co-óxido de etileno) [P(DMS-co-EO)] e poli(epiclorohydrin-co-óxido de etileno) [P(EPI-co-EO)],



P(DMS-co-EO)/P(EPI-co-ECO), em que o valor máximo de condutividade iónica obtido foi de  $1.2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , à temperatura ambiente, para a composição P(DMS-co-EO)/P(EPI-co-ECO) 15/85 com 6% (m/m) de  $\text{LiClO}_4$  [48].

#### 4.2.2.1. Sistemas $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$ e $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$

A matriz hospedeira utilizada na preparação dos sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$  é comercialmente designada de Hydrin TX3. Este terpolímero amorfo foi lançado no mercado pela empresa Zeon Chemicals®, possuindo algumas características que o diferenciam dos restantes terpolímeros comercializados. Além de ser uma matriz com propriedades físicas melhoradas (tais como a flexibilidade, viscosidade e resistência mecânica), contém uma maior quantidade de PEO na sua formulação. Comparativamente às matrizes CO e GECO, este terpolímero possui também uma menor % (m/m) de cloro na sua constituição, permitindo assim uma maior mobilidade das suas cadeias poliméricas. Estes aspectos contribuíram para a utilização deste polímero como matriz hospedeira de SPEs dopados com sais de lítio. A escolha dos sais  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiTFSI}$  baseou-se nas propriedades apresentadas por ambos quando incorporados em electrólitos poliméricos. Apesar dos aspectos inconvenientes associados à degradação exotérmica do  $\text{LiClO}_4$ , este sal tem sido bastante utilizado em estudos de SPEs, muito devido à elevada condutividade iónica e estabilidade anódica apresentadas [51]. O desenvolvimento de aniões não coordenantes com extensa deslocalização de carga, permitiu a preparação de SPEs com boas propriedades electroquímica e mecânicas. O sal  $\text{LiTFSI}$  é um exemplo deste tipo de aniões, sendo caracterizado por possuir elevada electronegatividade e uma boa deslocalização de carga. Além disso, o anião  $\text{TFSI}^-$  exerce um efeito plasticizante nos electrólitos poliméricos, o que permite aumentar a mobilidade das cadeias do polímero hospedeiro e, conseqüentemente, contribui para a diminuição da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , bem como para o aumento da condutividade iónica [1].

Os SPEs baseados em Hydrin TX3 foram designados de  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ , onde  $n$  representa a razão molar de unidades repetitivas do polímero epicloporhydrin-co-óxido de etileno-co-alil glicidil éter por ião lítio. No caso do sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  foram preparadas composições cujo valor de  $n$  variou entre 3 e 80, sendo que, no caso do sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ , o valor de  $n$  esteve compreendido entre 1 e 80 (Figura 4.24).

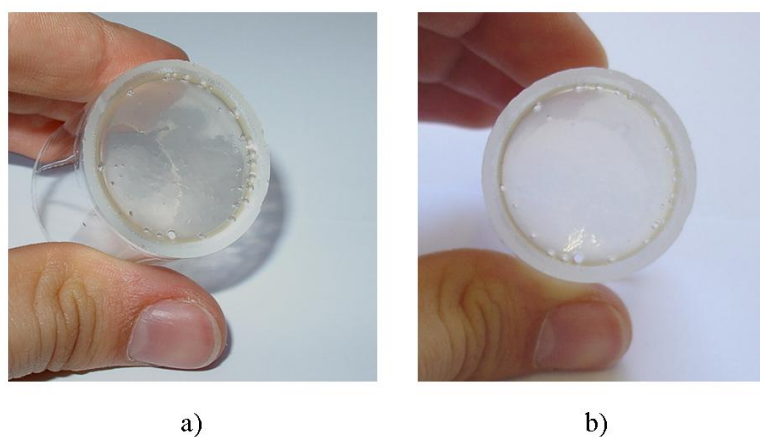


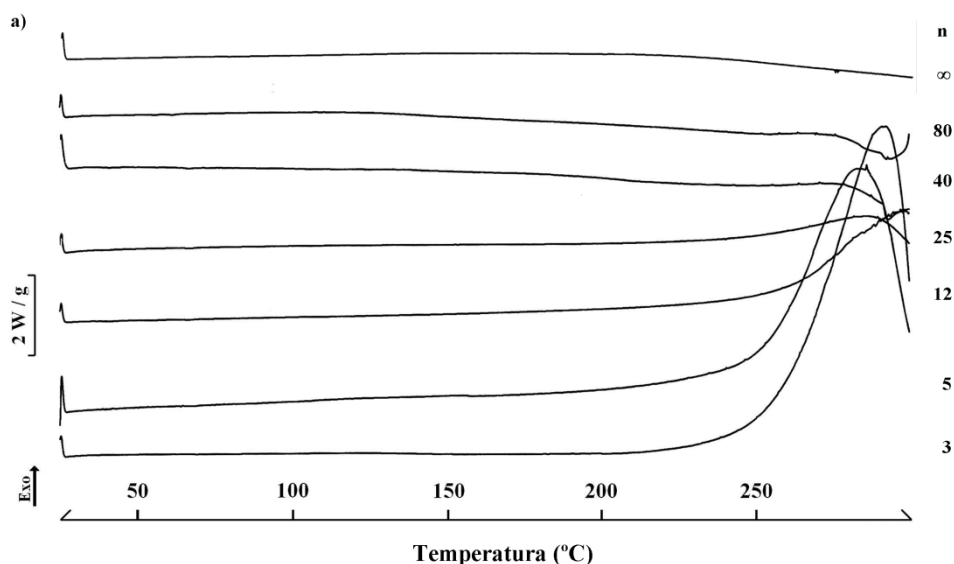
Figura 4.24. Filmes de electrólitos poliméricos sólidos: a)  $p(\text{EEO-AGE})_5\text{LiClO}_4$ ; b)  $p(\text{EEO-AGE})_{12}\text{LiTFSI}$ .

#### 4.2.2.1.1. Resultados das análises térmicas

As curvas de DSC dos SPEs baseados nos sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$  (Figura 4.25 a) e b), respectivamente), revelam que os materiais em estudo são completamente amorfos. Estudos efectuados por G. Goulart Silva e seus colaboradores [52] de SPEs baseados num terpolímero estruturalmente semelhante ao  $p(\text{EEO-AGE})$  e dopado com  $\text{LiClO}_4$ , demonstram o aparecimento de um pico endotérmico a  $100^\circ\text{C}$ , para a composição mais concentrada de sal ( $n = 4$ ). Este pico foi associado à fusão de um complexo polímero-sal. No caso dos SPEs baseados na matriz  $p(\text{EEO-AGE})$  não se observam quaisquer efeitos térmicos provenientes da fusão quer de um complexo polímero-sal, quer da própria matriz ou proveniente da degradação dos materiais, para temperaturas inferiores a  $240^\circ\text{C}$  no caso dos materiais dopados com  $\text{LiClO}_4$  e  $270^\circ\text{C}$  para as amostras baseadas em  $\text{LiTFSI}$ . Os electrólitos baseados em  $\text{LiClO}_4$  (Figura 4.25 a)) apresentam picos exotérmicos muito intensos para temperaturas superiores a  $240^\circ\text{C}$ . Estes picos estão relacionados com a degradação do electrólito, sendo mais evidentes para amostras com maior concentração em sal.

Na figura 4.26 estão representadas as temperaturas de degradação e de transição vítrea das composições dos sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ . Como se pode verificar, os SPEs baseados em  $\text{LiTFSI}$  são termicamente mais estáveis que os materiais baseados em  $\text{LiClO}_4$ , sendo a composição  $p(\text{EEO-AGE})_{80}\text{LiTFSI}$  aquela que inicia o processo de degradação a temperaturas mais elevadas ( $293^\circ\text{C}$ ). Verifica-se ainda que para ambos os sistemas, a temperatura “onset” de degradação depende da quantidade de sal presente no electrólito. Assim,

para composições mais concentradas a degradação tem início a temperaturas mais baixas. Importa também salientar o facto de no sistema baseado em LiTFSI se observar que a matriz polimérica é termicamente menos estável que os SPEs com  $80 \geq n > 1$ . Deste modo, é possível afirmar que a presença de sal exerce um efeito estabilizador sobre a matriz polimérica em atmosfera inerte. Para composições com elevadas concentrações de sal ( $n = 1$ ), este efeito estabilizador já não se verifica. No que concerne à temperatura de transição vítrea, observou-se que esta se manteve quase inalterada para composições com  $80 \geq n \geq 25$  no caso do sistema baseado em  $\text{LiClO}_4$ , e amostras com  $80 \geq n \geq 12$  para o sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ . À medida que a concentração em sal aumentou ocorreu uma variação da  $T_g$  para temperaturas superiores, sendo este efeito mais acentuado para as composições baseadas em  $\text{LiClO}_4$ . Isto significa que as interações mais significativas entre as espécies iónicas e as cadeias poliméricas ocorrem em composições com elevadas concentrações de sal, provocando a redução da mobilidade das cadeias poliméricas [25]. O mesmo efeito foi também observado por Goulart Silva e seus colaboradores [52] para a matriz  $\text{P}(\text{EPI-EO-EAG})/\text{LiClO}_4$ . Relativamente ao sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  observaram-se duas  $T_g$ s nas composições mais concentradas em sal ( $n = 3$  e  $5$ ), o que sugere que o sal  $\text{LiClO}_4$  quando presente em elevadas concentrações poderá induzir separação de fases nos materiais. Esta observação é consistente com estudos efectuados por W.A. Gazotti e seus colaboradores [53] de SPEs preparados a partir de uma rede interpenetrante baseada em PEO e poli(epiclorohydrin), dopada com  $\text{LiClO}_4$ .



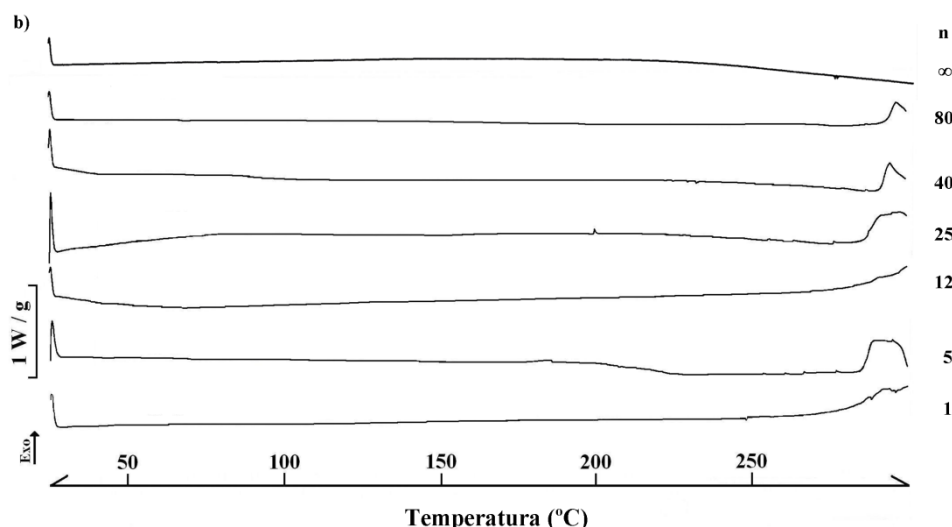
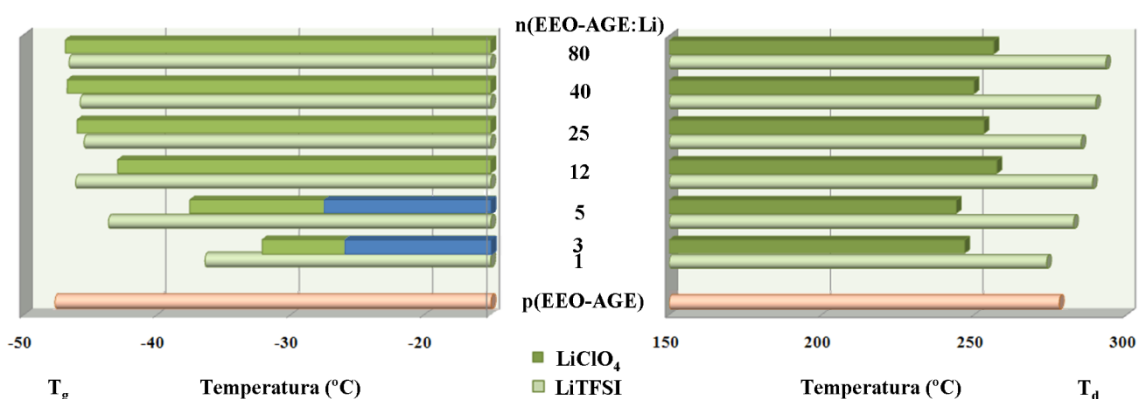


Figura 4.25. Termogramas de DSC dos electrólitos baseados nos sistemas: a)  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$ ; b)  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ .



4.26. Temperatura de degradação e temperatura de transição vítrea das composições dos sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$ , representado por barras rectangulares, e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ , representados por barras circulares.

#### 4.2.2.1.2. Resultados de condutividade iónica

Na figura 4.27 encontram-se representados os resultados da variação da condutividade iónica com a temperatura para os sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ . Analisando os resultados de condutividade iónica apresentados pelo sistema baseado em  $\text{LiClO}_4$ , verifica-se que estes materiais apresentam uma variação linear da condutividade, sem quebras ou inflexões. Apesar de ser normalmente associado o comportamento linear da condutividade com o inverso da temperatura a materiais cristalinos ou semi-cristalinos, neste caso, e pela análise das

curvas de DSC (secção 4.2.3.1.1), verifica-se que estes materiais são completamente amorfos. O comportamento observado por estes electrólitos é semelhante ao registado por sistemas baseados em p(TMC) e sais de lítio [3-7]. Como exemplo, podem-se referir os sistemas preparados e caracterizados neste trabalho:  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$ . O valor de condutividade iónica mais elevado apresentado pelo sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  foi obtido na composição  $n = 12$  ( $4.79 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  e  $2.74 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  a  $66^\circ\text{C}$  e a  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente). Comparativamente aos resultados obtidos por G. Goulart Silva e seus colaboradores [52], o sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  caracterizado neste trabalho apresenta valores de condutividade ligeiramente superiores aos primeiros, à temperatura ambiente. No entanto, para temperaturas mais elevadas, a condutividade dos SPEs baseados no terpolímero estruturalmente semelhante à matriz utilizada neste trabalho [52], é cerca de uma ordem de grandeza superior à do sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$ . Relativamente ao sistema baseado em LiTFSI, verifica-se que as curvas obtidas afastam-se ligeiramente da linearidade, isto é, do modelo de Arrhenius. A composição que apresenta melhores resultados de condutividade iónica em todo o intervalo de temperaturas estudado é a  $p(\text{EEO-AGE})_1\text{LiTFSI}$  ( $4.79 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  e  $2.05 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  a  $104^\circ\text{C}$  e a  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente).

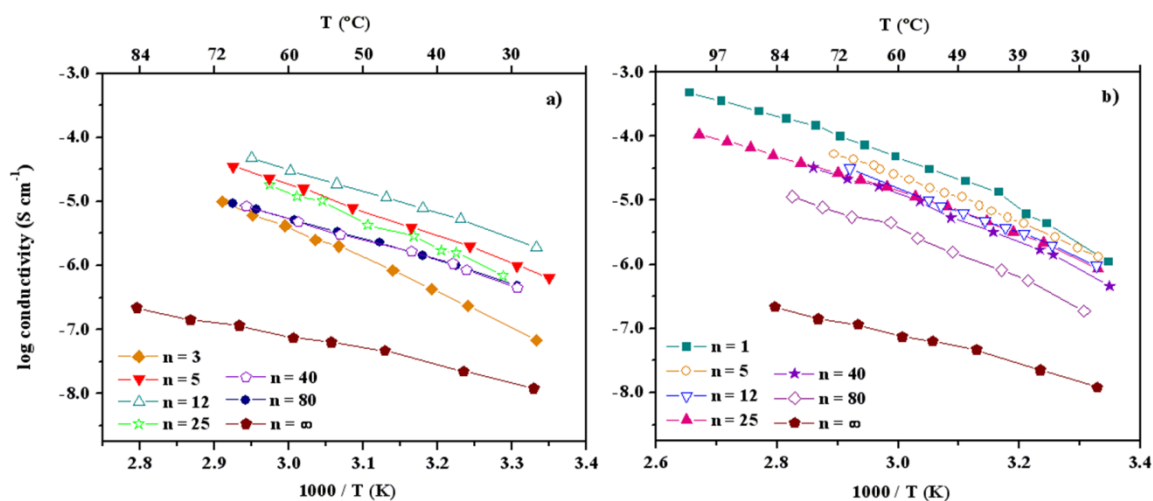


Figura 4.27. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados nos sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  a) e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$  b).

As isotérmicas de condutividade dos sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$  encontram-se representadas nas Figuras 4.28 e 4.29, respectivamente. Relativamente ao sistema baseado em  $\text{LiClO}_4$ , verifica-se que a adição de sal à matriz polimérica provoca um aumento gradual da condutividade iónica. Este aumento da condutividade iónica com o aumento da concentração em sal, deve-se à introdução de

espécies iónicas carregadas responsáveis pelo transporte iónico, sendo observado até composições com valor de  $n$  aproximadamente igual a 12. Para composições mais concentradas em sal, isto é, para amostras com valores de  $n < 12$ , a condutividade dos materiais em todo o intervalo de temperaturas estudado diminui acentuadamente. Este efeito tem sido observado em SPEs baseados em matrizes poliméricas com constantes dieléctricas baixas, como é o caso de poliéteres [1] e do p(TMC) [3-7]. Nestas matrizes, as espécies iónicas são fracamente dissociadas e, com o aumento da concentração de sal, a formação de agregados iónicos é facilitada. Pelo facto de a mobilidade destes agregados iónicos ser reduzida, a condutividade iónica do sistema diminui para valores de  $n$  baixos. Outro factor que poderá estar envolvido na diminuição da condutividade para valores de  $n < 12$ , relaciona-se com as atracções polímero-ião-polímero, responsáveis pela formação de ligações entre os segmentos das cadeias do polímero (“ionic cross-linking”). À semelhança do que foi observado nos sistemas baseados na matriz polimérica p(TMC) e nos sais  $\text{LiClO}_4$  [3], LiTFSI [5] e  $\text{LiSbF}_6$ , também no sistema  $\text{p}(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$  a condutividade iónica continua a aumentar com a adição de elevadas concentrações de sal. No entanto, e apesar de ser a composição com melhores resultados de condutividade iónica deste sistema, a amostra  $\text{p}(\text{EEO-AGE})_1\text{LiTFSI}$  apresenta menor flexibilidade e transparência comparativamente às restantes composições.

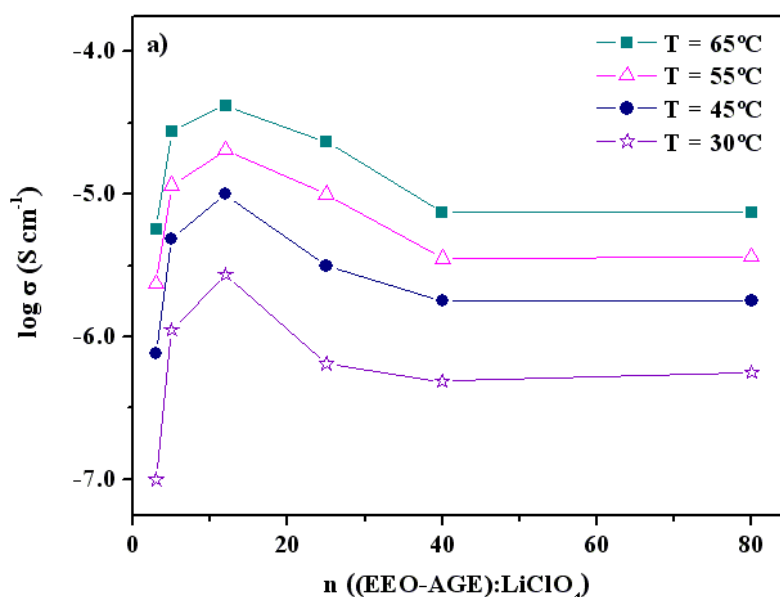


Figura 4.28. Isotérmicas de condutividade iónica em função da composição do sistema  $\text{p}(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$ .

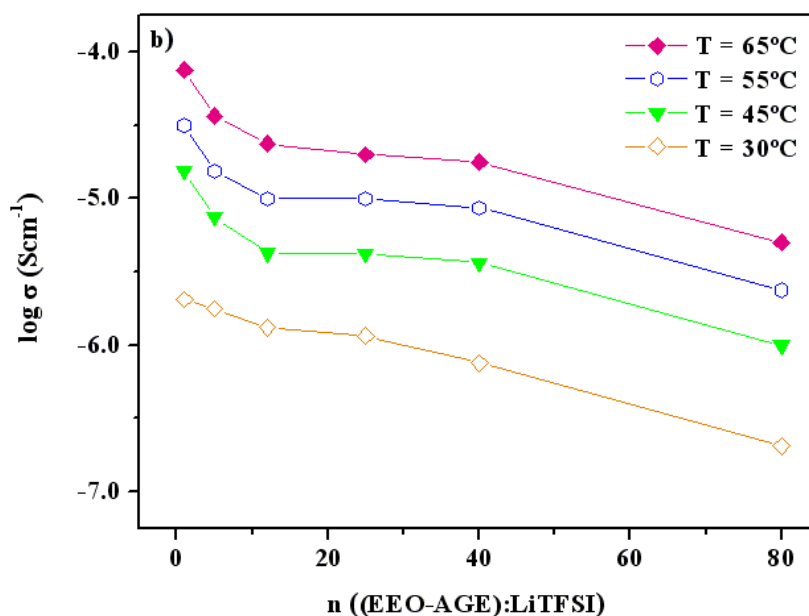


Figura 4.29. Isotérmicas de condutividade iônica em função da composição do sistema  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$ .

#### 4.2.2.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica

Os resultados de voltametria cíclica, realizada à temperatura ambiente, das composições  $p(\text{EEO-AGE})_{12}\text{LiTFSI}$  e  $p(\text{EEO-AGE})_5\text{LiClO}_4$  (Figura 4.30 a) e b), respectivamente), encontram-se representados na Figura 4.28. Estes foram obtidos durante o primeiro ciclo de varrimento, desde 0V até ao limite de decomposição anódico. Ambos os electrólitos baseados na matriz hospedeira  $p(\text{EEO-AGE})$  apresentam uma boa estabilidade electroquímica, não se observando qualquer oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 4.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). Os picos catódicos observados aproximadamente a 2.5 V e a 4.0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) (Figura 4.30) para ambas as composições, podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição. Estes resultados confirmam a aplicabilidade dos electrólitos estudados em dispositivos electroquímicos.

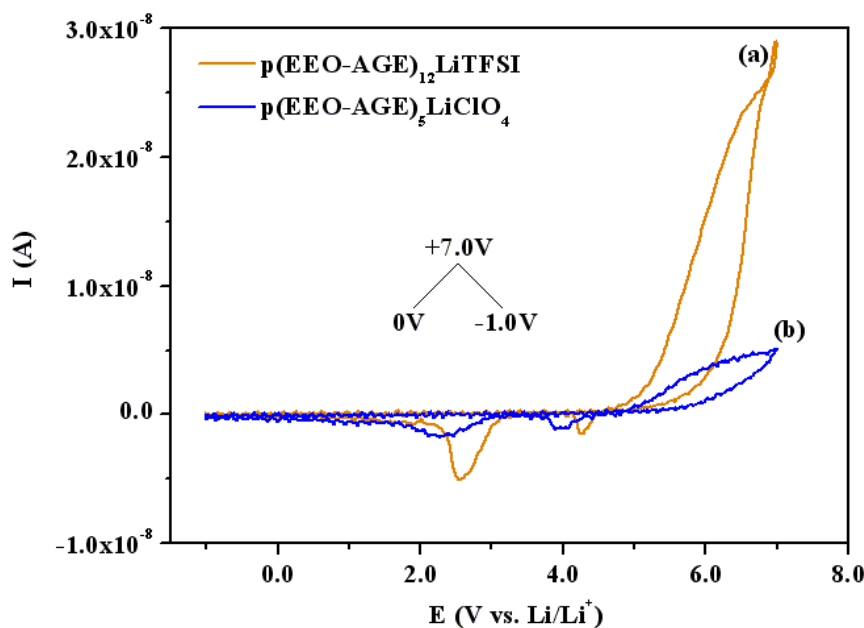


Figura 4.30. Voltamogramas dos electrólitos p(EEO-AGE)<sub>12</sub>LiTFSI a) e p(EEO-AGE)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub> b) obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microeléctrodo de ouro com 25 $\mu$ m de diâmetro vs. Li/Li<sup>+</sup> (velocidade de varrimento = 100 mV s<sup>-1</sup>; direcção inicial de varrimento: anódica).

Os SPEs baseados em p(EEO-AGE) e nos sais LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI apresentam propriedades térmicas e electroquímicas bastante encorajadoras. O terpolímero utilizado na preparação destes materiais combina, não só as propriedades amorfas do monómero epíclorohidrin, como também, o poder coordenador dos segmentos de PEO e alil glicidil éter. Além disso, a flexibilidade e a transparência dos materiais preparados possibilitam a sua aplicação, não só em células galvânicas, como potenciam a sua aplicação em dispositivos electrocrómicos, como por exemplo em janelas inteligentes.



### 4.2.3. SPEs baseados em poli(oximetilenoxietileno) e $\text{LiClO}_4$

#### 4.2.3.1. Matriz poli(oximetilenoxietileno) (aPEO)

O polímero poli(oximetilenoxietileno), também designado de POMOE ou aPEO, foi sintetizado no Laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho. O processo de síntese, bem como os reagentes utilizados na preparação deste polímero encontram-se descritos no Capítulo 3.

A matriz hospedeira aPEO é transparente (Figura 4.31), de coloração amarela e bastante flexível. A caracterização deste polímero foi efectuada recorrendo a técnicas como a espectroscopia de impedância electroquímica, calorimetria diferencial de varrimento, análise termogravimética, cromatografia de permeação de gel e espectroscopia de ressonância magnética. As propriedades térmicas e electroquímicas da matriz hospedeira preparada serão posteriormente comparadas com as matrizes aPEO sintetizadas por outros grupos de investigação.



Figura 4.31. Filme da matriz hospedeira aPEO.

#### • Propriedades térmicas da matriz aPEO

Os resultados das análises térmicas da matriz aPEO encontram-se ilustrados nas figuras 4.32 a 4.36. A curva de DSC apresentada na figura 4.32 demonstra que o polímero sintetizado é semicristalino, sendo que a sua temperatura de fusão é inferior a  $16^{\circ}\text{C}$ . Desta forma, à temperatura ambiente, a matriz hospedeira aPEO é completamente amorfa. Estes resultados são semelhantes aos apresentados por outros grupos de investigação [54-57]. De forma a analisar o fenómeno da fusão múltipla observada no intervalo de temperaturas de  $-6$  a  $15^{\circ}\text{C}$ , submeteram-se duas amostras da matriz polimérica aPEO a um pré-tratamento térmico (Figura 4.33). Este procedimento teve como objectivo eliminar a história térmica das amostras em estudo,

e consistiu em submeter o material polimérico a dois ciclos de arrefecimento/aquecimento (rampa de arrefecimento de  $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $-60^{\circ}\text{C}$ ; rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $100^{\circ}\text{C}$ ; rampa de arrefecimento de  $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $-60^{\circ}\text{C}$  e finalmente rampa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $100^{\circ}\text{C}$ ). Uma das amostras a analisar foi ainda sujeita a um tratamento de “annealing”, que consistiu em submeter a mesma a um tratamento isotérmico, tendo neste caso o material polimérico permanecido durante duas horas à temperatura de  $-25^{\circ}\text{C}$ , sendo finalmente sujeito a uma rampa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  até  $100^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.33 b)). A sequência de efeitos térmicos observada na Figura 4.33 a) revela a presença de um pico endotérmico a  $T_{f1} \approx -6^{\circ}\text{C}$ , associado à fusão de cristais instáveis presentes na matriz polimérica, seguido de um processo de recristalização  $T \approx -1^{\circ}\text{C}$ . O segundo e terceiro picos endotérmicos apresentados a aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}$  e  $15^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, correspondem à fusão de material cristalino mais estável, sendo estes efeitos térmicos seguido de uma recristalização das cadeias do polímero ou aperfeiçoamento de cristais a  $T \approx 19^{\circ}\text{C}$ . Após o tratamento isotérmico (“annealing”) efectuado a uma amostra de aPEO (Figura 4.33 b)), observou-se que o processo de cristalização da matriz polimérica foi maximizado, dando origem a uma curva de DSC evidenciando um pico endotérmico largo centrado a  $9^{\circ}\text{C}$ . O valor da  $T_f$  da amostra apresentada na figura 4.33 b) é semelhante ao valor da  $T_f$  reportado para o polímero PEG400 ( $T_f = 8^{\circ}\text{C}$ ) [56]. A entalpia de fusão ( $\Delta H_{fus}$ ) da matriz polimérica preparada,  $39.97 \text{ Jg}^{-1}$ , foi determinada a partir dos resultados apresentados na Figura 4.33 b), sendo este valor consideravelmente inferior ao apresentado pela matriz PEO ( $\Delta H_{fus}^0 = 210 \text{ Jg}^{-1}$ ) [56]. O grau de cristalinidade da matriz aPEO sintetizada foi calculado com base no valor da entalpia de fusão do PEO cristalino, sendo o valor determinado igual a 19%. Este valor é semelhante ao reportado por outros autores [54-56].

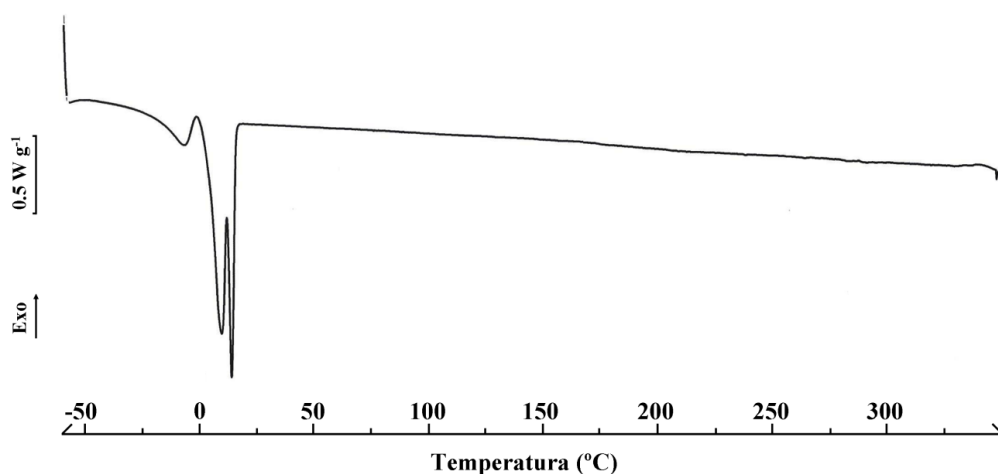


Figura 4.32. Termogramas de DSC da matriz aPEO.

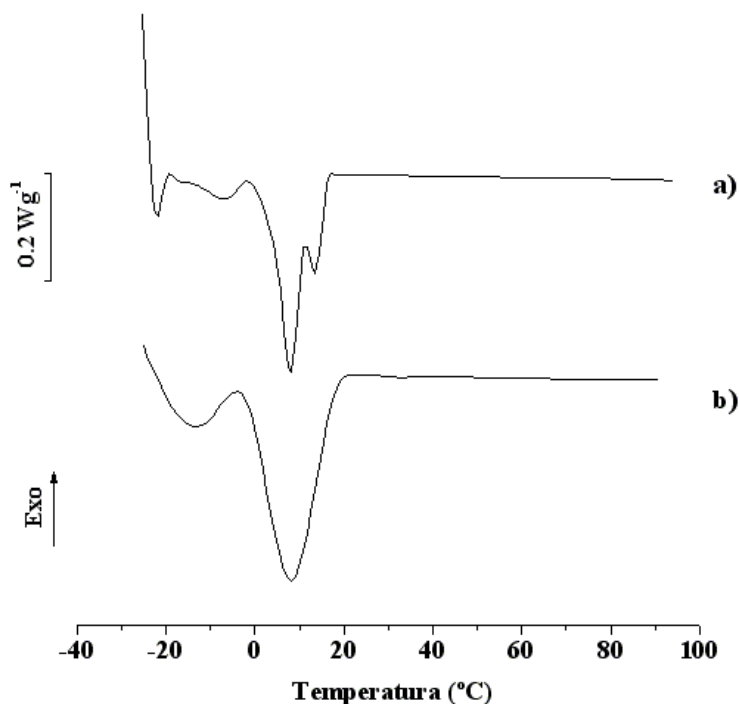


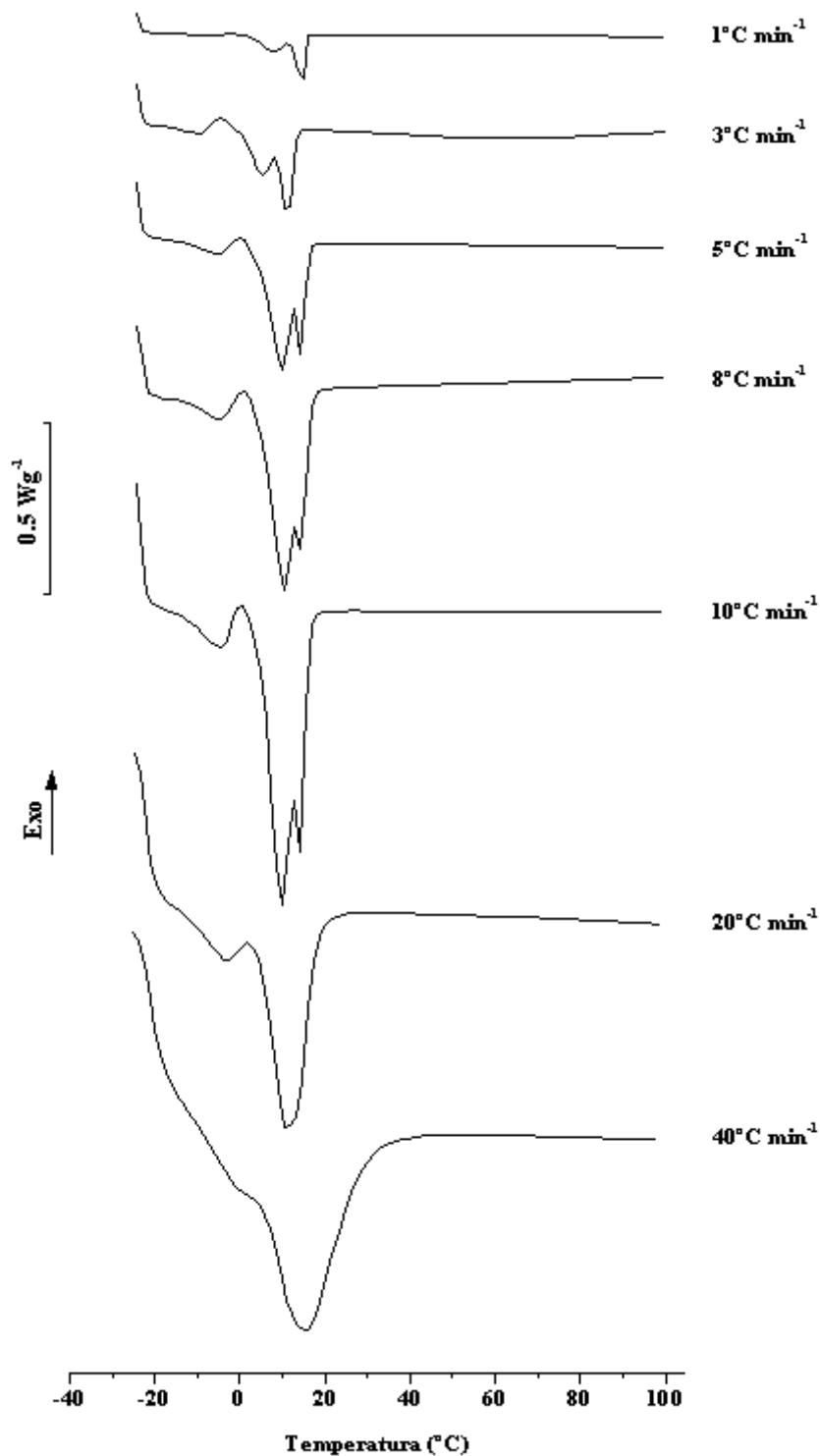
Figura 4.33. Curvas de DSC de amostras da matriz aPEO após um segundo varrimento a) e após um tratamento de “annealing” b).

A figura 4.34 pretende ilustrar o efeito da velocidade de varrimento no comportamento térmico da matriz hospedeira. Como resultado do processo de recristalização durante o aquecimento, é possível observar-se que, para velocidades de varrimento mais baixas, o pico endotérmico resultante da fusão do material cristalino mais estável destaca-se dos restantes como sendo o pico mais intenso. Esta observação é consistente com os resultados apresentados por Nicholas et al. [55] e Y. Pang et al. [58]. Para velocidades de varrimento mais elevadas observa-se a formação de picos endotérmicos sucessivamente mais largos.

O valor da  $T_g$  da matriz polimérica aPEO foi determinado pela Dra. Denise Bonemer do Departamento de Química Geral e Inorgânica, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, num aparelho DSC Q100 TA Instruments, cujo limite de operação é  $-180^\circ\text{C}$  (Figura 4.35). A transição vítrea do polímero sintetizado no Laboratório de Electrólitos Poliméricos da Universidade do Minho ocorre a  $-64.33^\circ\text{C}$ , um valor semelhante ao apresentado por outros autores [55-57].

A análise termogravimétrica da matriz hospedeira aPEO (Figura 4.36) indica que a degradação térmica do polímero sintetizado ocorre em duas etapas, sendo a primeira iniciada a  $251^\circ\text{C}$  e a segunda, mais intensa, a  $440^\circ\text{C}$ . Analisando a figura

4.36, verifica-se ainda uma ligeira perda de massa (cerca de 2.5%) por volta dos 45°C, que pode ser o resultado da libertação de solventes utilizados na síntese do polímero.



4.34. Termogramas de DSC da matriz aPEO a diferentes velocidades de varrimento.

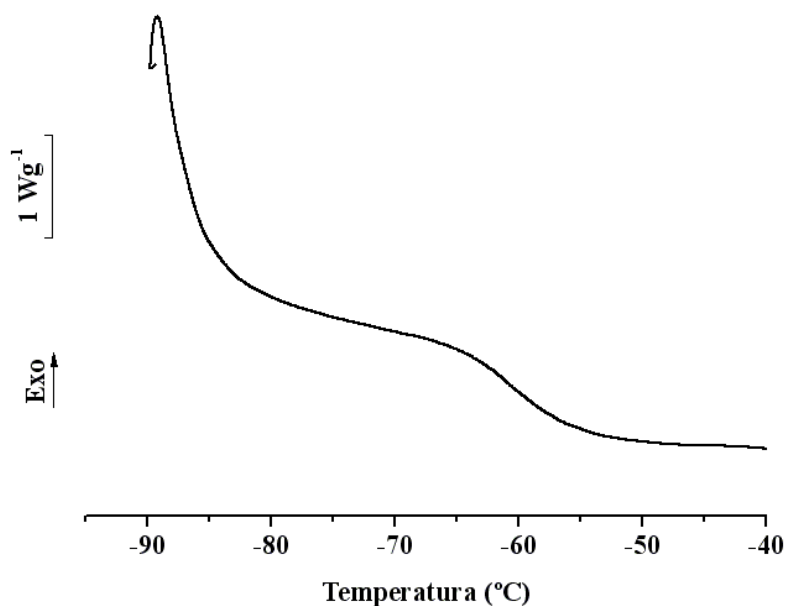
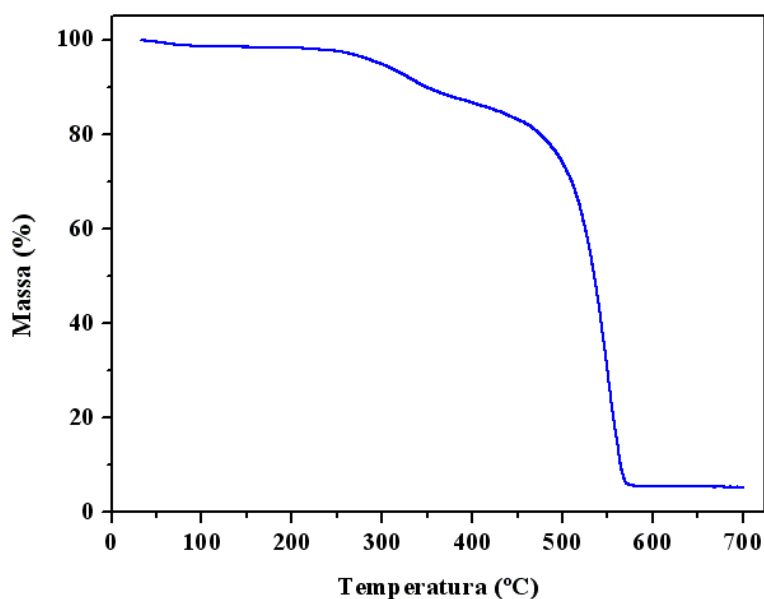


Figura 4.35. Transição vítrea da matriz aPEO.

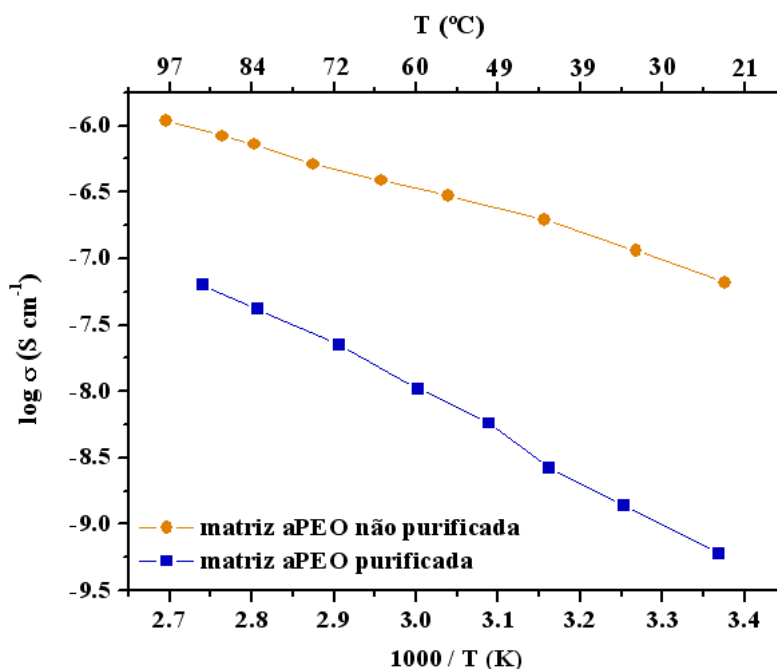


4.36. Curva termogravimétrica da matriz aPEO.

#### • Propriedades electroquímicas da matriz aPEO

A síntese da matriz aPEO envolveu um processo de purificação final designado de “Tangential Flow Filtration”. Como foi referido no Capítulo 3, este procedimento teve como principal objectivo a eliminação de cadeias poliméricas de baixa massa molecular, bem como a eliminação de possíveis impurezas e/ou contaminantes que ainda se encontrassem no seio da matriz polimérica. Assim, e de forma a avaliar a

eficiência deste procedimento, recorreu-se à determinação da condutividade iónica do polímero aPEO antes e após a purificação final. Como se pode observar na Figura 4.37, a condutividade iónica do polímero após a purificação final sofre uma redução considerável, sendo que à temperaturam ambiente apresenta o valor de  $6.61 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ . Estes resultados são, assim, inferiores aos valores de condutividade iónica reportados por outros autores [59-61], o que significa que o processo de purificação final utilizado permitiu a preparação de um polímero de elevada massa molecular contendo quantidades vestigiais de impurezas iónicas.



4.37. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para a matriz aPEO.

#### • Caracterização da matriz aPEO por Cromatografia de Permeação de Gel

Os resultados da caracterização da matriz aPEO utilizando a técnica de cromatografia de permeação de gel (“GPC”) encontram-se ilustrados na Figura 4.38, onde é possível observar-se a presença de um único pico nos cromatogramas representados. Na tabela 4.2 encontram-se incluídos os resultados da média numérica e ponderal da massa molecular ( $M_n$  e  $M_w$ , respectivamente) e do índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) do polímero sintetizado para os diferentes ensaios realizados. Os resultados apresentados por outros grupos de investigação [54-57, 62] para a matriz aPEO, demonstram cromatogramas onde são visíveis dois picos, sendo estes atribuídos a longas cadeias poliméricas lineares (para valores de  $M_w > 10^5$ ) e

pequenas moléculas cíclicas (para valores de  $M_w < 2000$ ). Desta forma, e comparativamente aos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que a purificação do polímero pelo processo de “Tangential Flow Filtration” é bastante eficiente, dado que permite eliminar as frações de baixo valor de massa molecular e produzir uma matriz polimérica com boas propriedades mecânicas e de elevada massa molecular.

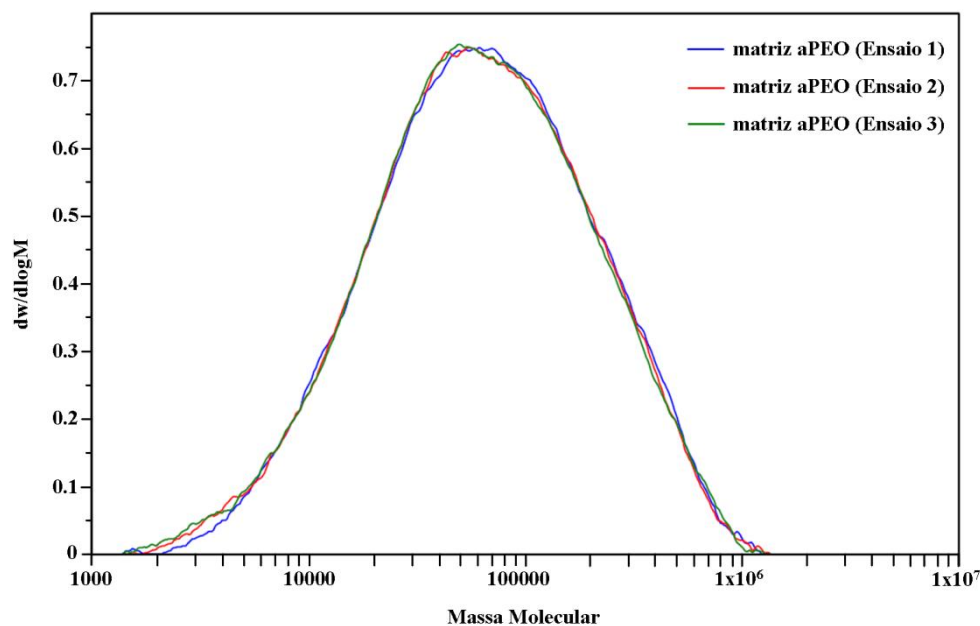


Figura 4.38. Cromatogramas da análise de GPC da matriz aPEO.

Tabela 4.2. Valores de  $M_w$ ,  $M_n$  e do índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) determinados para a matriz aPEO.

<b>Amostra</b>	<b><math>M_w</math></b>	<b><math>M_n</math></b>	<b><math>M_w/M_n</math></b>
aPEO (Ensaio 1)	118000	32700	3.6
aPEO (Ensaio 2)	115000	31000	3.7
aPEO (Ensaio 3)	115000	29900	3.8

- **Caracterização da matriz aPEO utilizando a técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética**

A caracterização da matriz aPEO pela técnica de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  teve como objectivo a confirmação da estrutura química do polímero sintetizado:  $-\text{[OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{]}-$ , em que  $m \approx 9$ . Os resultados obtidos encontram-se ilustrados nas Figuras 4.39 e 4.40, sendo similares aos reportados por outros autores [56]. No espectro de  $^1\text{H}$  RMN (Figura 4.39) o multipletto observado a  $\delta$  3.62-3.72 ppm é atribuído a prótons alquílicos, sendo que o singletto a  $\delta$  4.73 ppm corresponde ao próton do grupo hidroxilo. O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (Figura 4.40) apresenta seis átomos de carbono alquílicos diferentes ( $\delta$  66.84ppm, 70.29ppm, 70.42ppm, 70.52ppm, 70.62ppm, 95.52ppm) ligados a átomos de oxigénio.

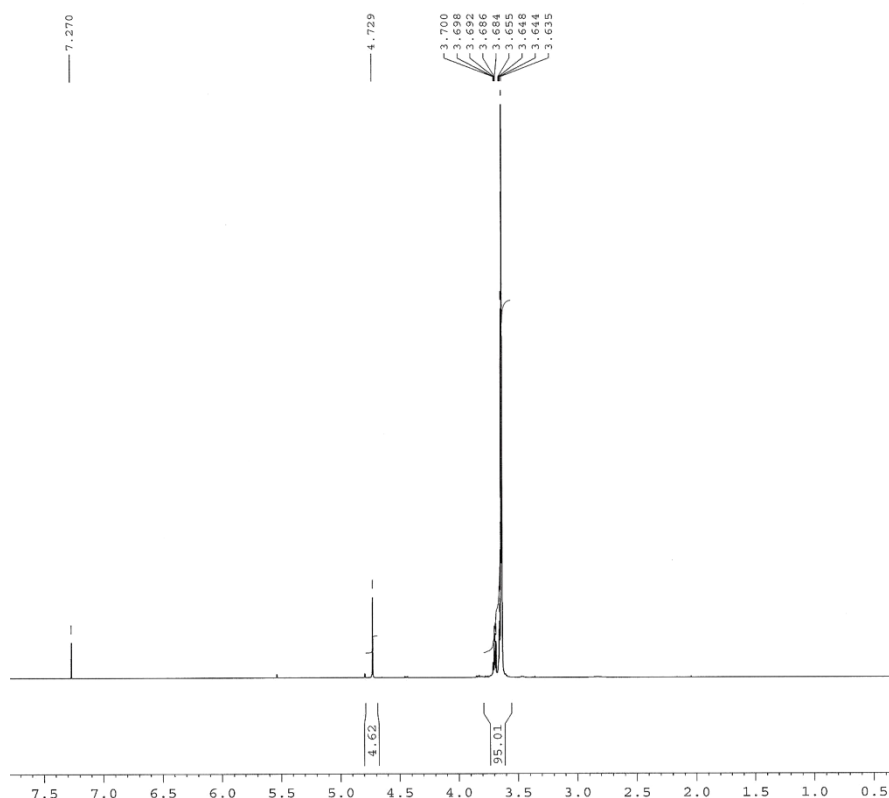


Figura 4.39. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400MHz da matriz aPEO em  $\text{CDCl}_3$ .



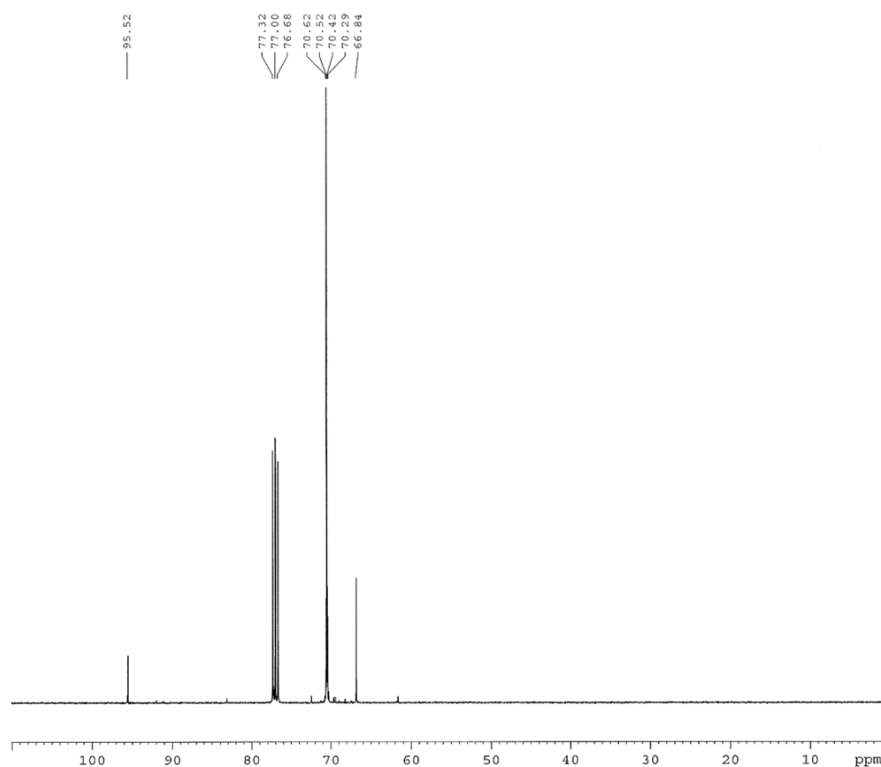


Figura 4.40. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 100MHz da matriz aPEO em  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4.2.3.2. Sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>

A caracterização da matriz aPEO discutida na secção anterior revelou que este polímero possui propriedades térmicas, electroquímicas e mecânicas adequadas para a sua aplicação em SPEs.

Neste trabalho foram preparados e caracterizados SPEs baseados em aPEO e  $\text{LiClO}_4$ . A figura 4.41 ilustra a transparência dos filmes de SPE preparados. Os resultados obtidos foram comparados com os reportados por outros grupos de investigação [28, 55-57, 61-66]. Os SPEs preparados foram designados de aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, onde  $n$  representa a razão molar de unidades repetitivas do polímero -  $[\text{OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m]_n-$ , em que  $m \approx 9$ , por íão lítio. Foram preparadas composições cujo valor de  $n$  variou entre 2.5 e 40.



Figura 4.41. Filme do electrólito polimérico sólido,  $a\text{PEO}_5\text{LiClO}_4$ .

#### 4.2.3.1.1. Resultados das análises térmicas

Na Figura 4.42 encontram-se representados os resultados das análises de DSC do sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ . As análises térmicas efectuadas sugerem que os materiais preparados são completamente amorfos no intervalo de temperaturas estudado (25-300°C), dado que não se observam quaisquer efeitos térmicos associados quer à fusão da matriz hospedeira, quer de complexos polímero-sal.

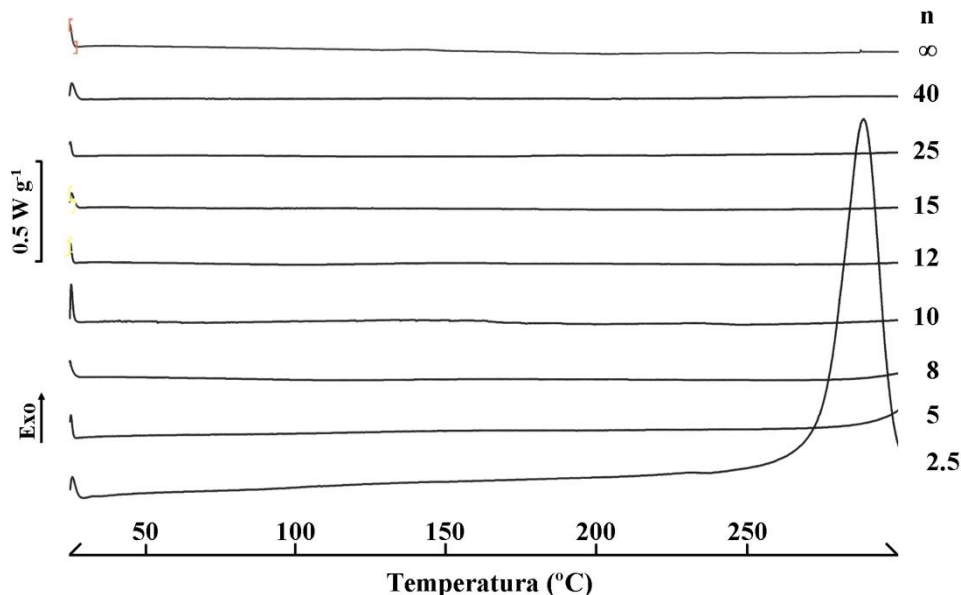


Figura 4.42. Termogramas de DSC dos electrólitos baseados no sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ .

As análises de TGA dos SPEs baseados no sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$  encontram-se ilustradas na Figura 4.43, e revelam que a temperatura “onset” de degradação dos electrólitos poliméricos estudados é superior à da matriz hospedeira. Aliás, a

composição com  $n = 40$  é a amostra termicamente menos estável ( $270^{\circ}\text{C}$ ). Isto significa que a presença do sal  $\text{LiClO}_4$  exerce um efeito estabilizador sobre a matriz aPEO. O processo de degradação térmico das amostras com  $n < 10$  ocorre em duas etapas, sendo a primeira caracterizada por uma variação abrupta de massa e a segunda etapa mais moderada. No caso das amostras com  $n \geq 12$ , a degradação térmica ocorre numa só etapa.

Na figura 4.44 encontram-se representados os valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , de amostras representativas do sistema  $\text{aPEO}_n\text{LiClO}_4$ . Analisando os resultados obtidos, é possível verificar-se que a adição de sal dopante provoca o deslocamento da  $T_g$  para valores de temperatura mais elevados, sendo este efeito mais acentuado no caso das composições mais concentradas de sal ( $n < 8$ ). Isto significa que a mobilidade das cadeias poliméricas é mais reduzida para estas composições, o que poderá ser provocado pelo aumento do número de interações entre as espécies iónicas e os segmentos da cadeia polimérica (“ionic cross-linking”). O mesmo efeito foi também observado por S.-M. Mai et al. [63] e por S. Nagae et al. [62] para a matriz aPEO dopada com  $\text{LiClO}_4$ .

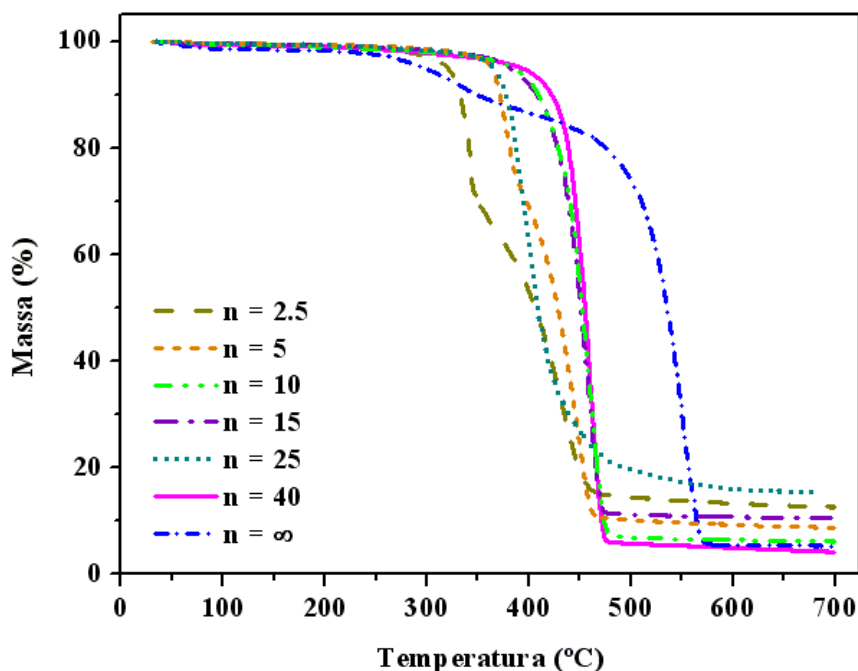


Figura 4.43. Termogramas obtidos das análises de TGA dos electrólitos baseados no sistema  $\text{aPEO}_n\text{LiClO}_4$ .

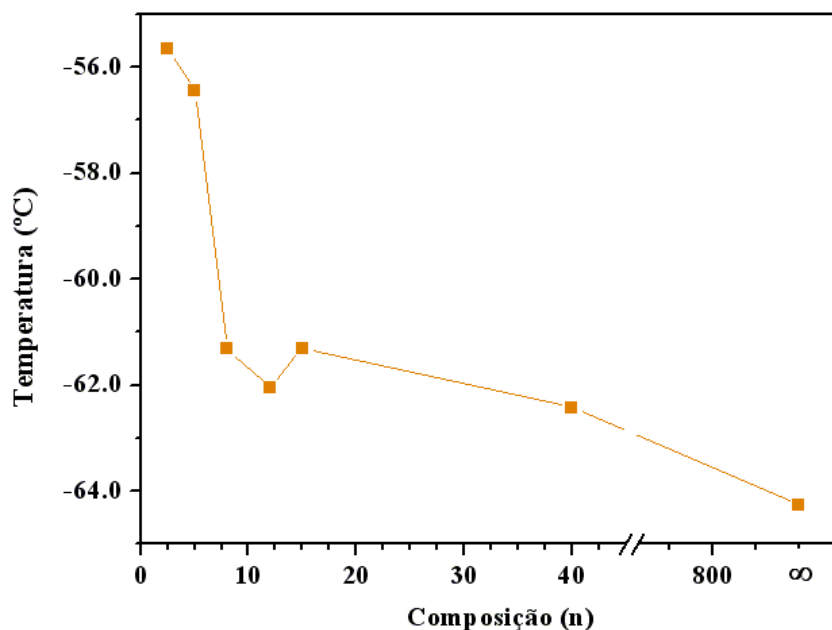


Figura 4.44. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição do sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ .

#### 4.2.3.1.2. Resultados de condutividade iônica

Os resultados da variação da condutividade iônica com a temperatura para o sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$  com  $40 \geq n \geq 2.5$  encontram-se representados na figura 4.45. As composições estudadas apresentam uma variação não-linear da condutividade, um comportamento típico de materiais amorfos. Estes resultados corroboram assim, as conclusões das análises térmicas de DSC. A composição  $a\text{PEO}_{12}\text{LiClO}_4$  é a mais condutora a  $25^\circ\text{C}$  ( $2.35 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ), sendo que a  $88^\circ\text{C}$  a amostra que apresenta o valor mais elevado de condutividade iônica é a  $a\text{PEO}_5\text{LiClO}_4$  ( $3.72 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ). Na tabela 4.3 encontram-se ilustrados os valores máximos de condutividade iônica de SPEs baseados na matriz aPEO dopada com sais de lítio, reportados por outros grupos de investigação [28, 55-57, 61-66]. Como é possível observar, os SPEs preparados neste trabalho apresentam valores de condutividade iônica da mesma ordem de grandeza, embora ligeiramente inferiores, comparativamente aos materiais análogos apresentados por outros autores. No caso dos materiais caracterizados por P.G. Bruce e C. A. Vincent [28], verifica-se que estes apresentam valores de condutividade iônica ligeiramente inferiores aos reportados neste trabalho. Na tabela 4.3. encontram-se igualmente incluídos os resultados de condutividade iônica de SPEs baseados em aPEO e LiTFSI,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiPF}_6$ . Comparando estes resultados com os apresentados pelo sistema baseado na matriz aPEO sintetizada no Laboratório de Electrólitos Poliméricos e no sal  $\text{LiClO}_4$ , verifica-se que os electrólitos baseados no sal

LiPF<sub>6</sub> são os menos condutores, sendo de destacar o elevado valor de condutividade iónica apresentado pelos materiais baseados em LiTFSI, à temperatura ambiente.

As isotérmicas de condutividade do sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> encontram-se representadas na Figura 4.46. Analisando os resultados obtidos, verifica-se a existência de dois máximos de condutividade iónica para as composições  $n = 12$  e  $n = 5$ , para valores de temperatura inferiores a 40°C. Aliás, no caso da composição  $n = 12$  verificou-se igualmente uma diminuição do valor da  $T_g$  (Figura 4.44), o que poderá explicar o máximo de condutividade observado. Para temperaturas mais elevadas, verifica-se um máximo de condutividade iónica, sendo este registado para a composição aPEO<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub>. Observando os dados da Tabela 4.3, verifica-se que os máximos de condutividade iónica obtidos para a maioria dos autores são registados para composições com  $30 \geq n \geq 25$ , o que não acontece com os materiais apresentados nesta secção.

Comparando os resultados obtidos com os exibidos pelos SPEs baseados no sistema PEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, verifica-se que no intervalo de temperatura de 80°C a 25°C a condutividade iónica do sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> diminui cerca de uma década, isto é, varia entre os valores  $2.82 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $2.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ , respectivamente. No caso da matriz PEO, e pelo facto de se tratar de um polímero semi-cristalino, a variação da condutividade iónica no mesmo intervalo de temperaturas é bastante mais acentuada ( $\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a  $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ , respectivamente). Assim, à temperatura ambiente o sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apresenta resultados de condutividade iónica superiores aos reportados por Weston et al [67], Rietman et al. [68], e Robitaille e Fateux [69] ( $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ), e da mesma ordem de grandeza comparativamente aos reportados por M. Armand [70] e W. Gorecki et al [71]. Para temperaturas mais elevadas (88°C), os materiais baseados no sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> são mais condutores que os SPEs baseados na matriz PEO [67, 68], com excepção dos electrólitos preparados por W. Gorecki et al.[71], M. Armand [70] e por Robitaille e Fateux [69], cujos valores de condutividade se situam entre  $10^{-4}$  e  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ .

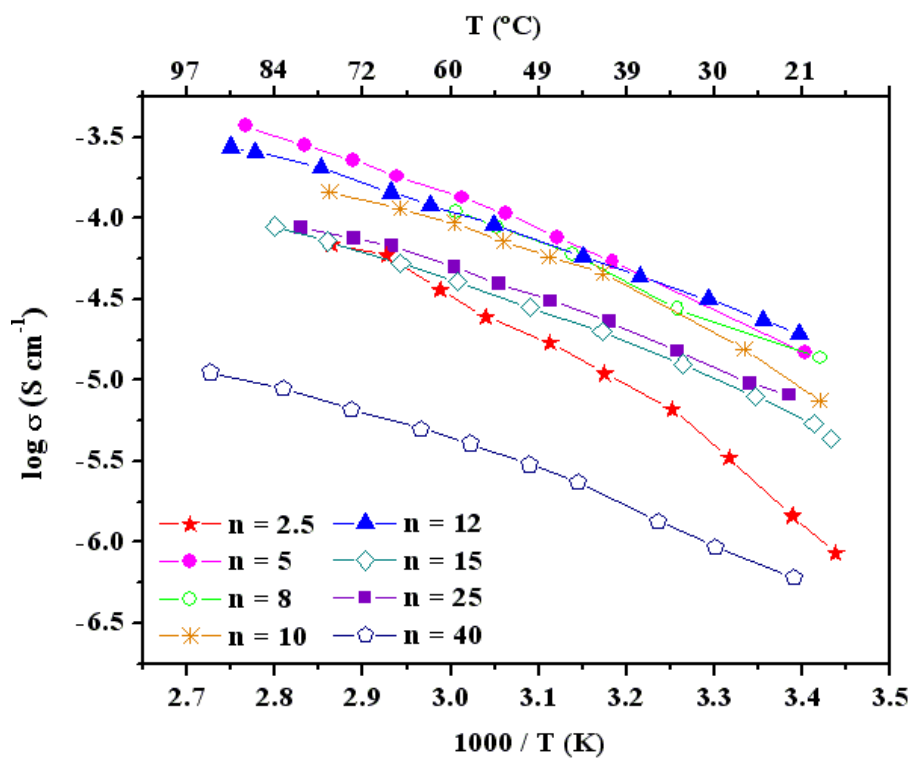


Figura 4.45. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>.

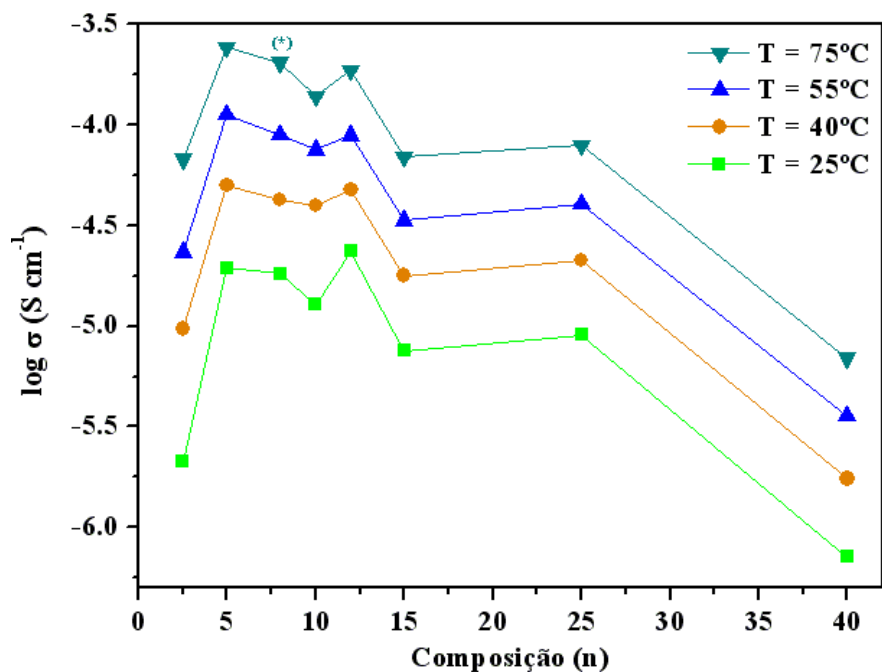


Figura 4.46. Isotérmicas de condutividade iónica em função da composição do sistema aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (Obs.: (\*) Este valor foi obtido por extrapolação).

Tabela 4.3. Valores de máximos de condutividade de SPEs baseados na matriz hospedeira aPEO e sais de lítio.

Sal de lítio	Condutividade iónica ( $\text{Scm}^{-1}$ )		Referência
	T = 25°C	T = 80°C	
LiClO <sub>4</sub>	2.35x10 <sup>-5</sup> (n=12)	2.85x10 <sup>-4</sup> (n = 5)	Trabalho apresentado nesta dissertação
	1.78x10 <sup>-5</sup> ([Li] = 0.123 moldm <sup>-3</sup> )	1.26x10 <sup>-4</sup> ([Li] = 0.123 moldm <sup>-3</sup> )	[28]
	4.00x10 <sup>-5</sup> (n = 30)	7.94x10 <sup>-4</sup> (n = 30)	[63]
	3.20x10 <sup>-5</sup> (O/Li = 24)	-	[64]
	3.20x10 <sup>-5</sup> ([Li] = 9.55mM)	5.00x10 <sup>-4</sup> ([Li] = 9.55mM)	[61]
	~6.00x10 <sup>-5</sup> (O/Li = 25)	~8.00x10 <sup>-4</sup> (O/Li = 25)	[62]
LiTFSI	1.20x10 <sup>-4</sup> ([Li] = 0.8moldm <sup>-3</sup> )	-	[66]
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5.00x10 <sup>-5</sup> ([O]/[Li]=25)	4.00x10 <sup>-4</sup> ([O]/[Li]=25)	[55-57]
LiPF <sub>6</sub>	-	1.33x10 <sup>-4</sup> (EO/Li = 20)	[65]

### 4.2.3.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica

Na figura 4.47 encontram-se ilustrados os resultados dos estudos de voltametria cíclica, realizada à temperatura ambiente, de amostras representativas do sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$ . Os resultados foram obtidos durante o primeiro ciclo de varrimento, desde 0V até ao limite de decomposição anódico. A janela de estabilidade electroquímica das composições representadas é limitada na região anódica pela oxidação irreversível do ião  $\text{ClO}_4^-$ , seguido de possível degradação das cadeias poliméricas [38]. Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos efectuados por M. Armand [70, 72], dado que os electrólitos baseados na matriz hospedeira aPEO apresentam uma boa estabilidade electroquímica, não se observando qualquer oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 4.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) (Figura 4.47) para ambas as composições. Os picos catódicos observados a aproximadamente 4.0 V e a 2.8 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição.

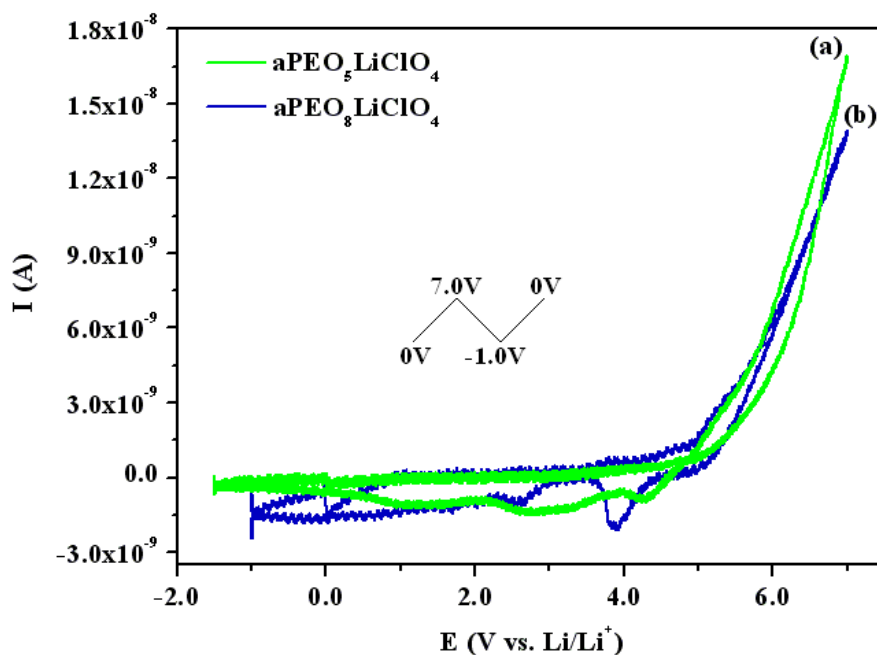


Figura 4.47. Voltamogramas dos electrólitos  $a\text{PEO}_5\text{LiClO}_4$  a) e  $a\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$  b) obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microeléctrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100\text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).



Os estudos apresentados na secção 4.2.3.2. tiveram como principais objectivos a preparação de SPEs baseados na matriz polimérica aPEO, cujo processo de síntese incluiu uma nova fase de purificação designada de “Tangential Flow Filtration”, e comparar os resultados obtidos com os reportados por outros grupos de investigação. Apesar de se tratar de uma matriz polimérica promissora, devido essencialmente às suas características amorfas à temperatura ambiente, alguns autores referem que o resultado da sua síntese é um polímero com uma alargada distribuição de massa molecular, contendo material de baixa massa molecular [56, 73]. Outros autores referem ainda dificuldades na preparação de filmes finos de SPEs devido à elevada flexibilidade apresentada pelos materiais [73-75]. Desta forma, apesar dos valores de condutividade iónica serem relativamente elevados, os materiais preparados e caracterizados por estes autores não possuem propriedades mecânicas adequadas à sua aplicação em dispositivos electroquímicos.

Os resultados apresentados nesta secção são encorajadores, na medida em que foi possível preparar electrólitos poliméricos com boas propriedades térmicas e electroquímicas e também materiais com boa consistência mecânica num intervalo de temperatura alargado (25°C a 80°C).

#### 4.2.3.3. Sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub> LiClO<sub>4</sub>

Nas secções 4.2.3.1. e 4.2.3.2 deste trabalho foi descrita a caracterização da matriz hospedeira aPEO, bem como a sua aplicação em electrólitos poliméricos sólidos. As propriedades mecânicas, térmicas e electroquímicas apresentadas por estes materiais são adequadas para a sua aplicação em dispositivos electroquímicos. No entanto, verificou-se que a temperaturas elevadas (superior a 80°C) os electrólitos deixam de ser dimensionalmente estáveis, pelo que as suas propriedades mecânicas deixam de satisfazer os requisitos necessários para a sua aplicação em dispositivos comerciais que operem a temperaturas elevadas. Neste sentido, e de forma a melhorar as propriedades mecânicas dos materiais baseados em aPEO, sem comprometer as suas propriedades electroquímicas e térmicas, foram preparados SPEs baseados em redes interpenetrantes de aPEO e p(TMC), dopadas com LiClO<sub>4</sub> (Figura 4.48). Os SPEs preparados foram designados de aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, com  $15 \geq n \geq 5$  (em que  $n$  representa a razão molar de unidades repetitivas dos polímeros [OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>] e (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) por ião lítio). A designação (X/Y) representa a proporção em massa (% (m/m)) de cada um dos polímeros na formulação dos electrólitos.



Figura 4.48. Filmes do electrólito  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(X/Y)_{12}\text{LiClO}_4$ , em que  $X/Y = 95/5; 90/10; 85/15$  da esquerda para a direita.

#### 4.2.3.3.1. Resultados de análises térmicas

Na figura 4.49 encontram-se representadas as curvas de DSC do sistema  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(X/Y)_n\text{LiClO}_4$ . Os electrólitos poliméricos baseados na formulação  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(95/5)_n\text{LiClO}_4$  e  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(85/15)_n\text{LiClO}_4$  (gráficos a) e c)) são completamente amorfos no intervalo de temperatura estudado, dado que não se regista qualquer efeito térmico associado à fusão dos polímeros  $a\text{PEO}$  e  $p(\text{TMC})$  ou de um complexo polímero-sal. No caso dos materiais com a formulação  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(90/10)_n\text{LiClO}_4$ , observam-se picos endotérmicos no intervalo de temperatura  $200\text{-}210^\circ\text{C}$  para as composições com  $12 \geq n \geq 5$ . Estes picos endotérmicos detectados poderão estar associados à fusão de um complexo polímero-sal de estequiometria desconhecida. Para valores de temperatura superiores a  $200^\circ\text{C}$  são detectados picos endotérmicos nas curvas de DSC das amostras apresentadas no gráfico c), que poderão ser atribuídos à descarboxilação do polímero  $p(\text{TMC})$ . Este efeito foi reportado para SPEs baseados na matriz  $p(\text{TMC})$  [3], sendo também confirmado pelas análises de TGA onde se regista uma perda de massa à temperatura mencionada (Figura 4.50).

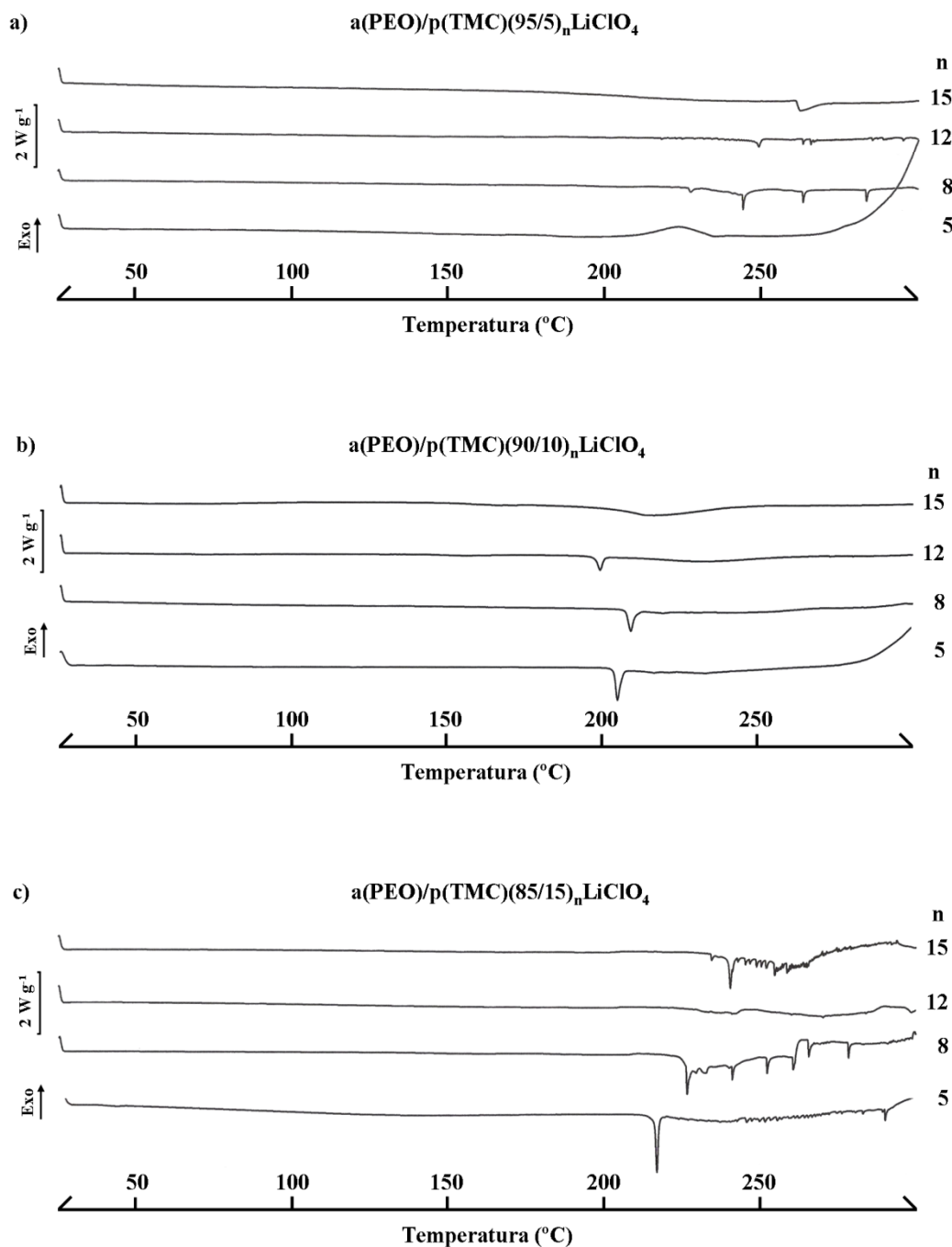


Figura 4.49. Termogramas de DSC dos eletrólitos poliméricos baseados nos sistemas aPEO/p(TMC)(95/5)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> a), aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> b), aPEO/p(TMC)(85/15)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> c).

As curvas de TGA dos SPEs baseados no sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apresentadas na Figura 4.50, demonstram que as amostras baseadas nas formulações aPEO/p(TMC)(95/5)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e aPEO/p(TMC)(85/15)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (gráficos a) e c)) correspondem aos materiais termicamente menos estáveis. A composição cujo processo de degradação térmico é iniciado a temperaturas mais elevadas é a aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> ( $T_d = 268^\circ\text{C}$ ). Nos gráficos a), b) e c) da Figura 4.50

verifica-se que a degradação térmica das composições  $n = 5$  e  $8$  ocorre em três etapas, sendo que para as composições  $n = 12$  e  $15$  o processo de degradação térmico ocorre em duas etapas.

Os valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , para as diferentes composições do sistema  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(X/Y)_n\text{LiClO}_4$ , encontram-se representadas na Figura 4.51. Os SPEs preparados apresentam um único valor de  $T_g$ , o que sugere a miscibilidade das matrizes hospedeiras para estas composições. No caso das amostras  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(95/5)_5\text{LiClO}_4$  e  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(95/5)_8\text{LiClO}_4$  não foi possível a detecção do valor da sua  $T_g$ , dado que o aparelho de DSC utilizado para efectuar as análises térmicas tem por limite inferior a temperatura de  $-60^\circ\text{C}$ . Apesar disso, os dados obtidos parecem sugerir que também nestas composições se verifica a miscibilidade dos componentes poliméricos. Analisando os resultados ilustrados na Figura 4.51, é possível observar que a introdução de  $p(\text{TMC})$  na rede interpenetrante provoca um deslocamento dos valores da  $T_g$  para temperaturas mais elevadas. Além disso, no caso das amostras com a formulação  $a\text{PEO}/p(\text{TMC})(95/5)_n\text{LiClO}_4$  parece haver uma diminuição da temperatura de transição vítrea para as composições mais concentradas de sal, o que sugere que este sal de lítio exerce um efeito plasticizante sobre a matriz polimérica. Nas restantes composições, o aumento do valor da  $T_g$  com a adição de sal pode ser explicado pelo aumento das interacções polímero-sal que restringem a mobilidade das cadeias poliméricas (“ionic cross-linking”).

Comparativamente ao sistema  $\text{PEO}/p(\text{TMC})(X/Y)_n\text{LiClO}_4$  [35], em que o componente PEO está presente em maior quantidade na formulação dos electrólitos, os materiais baseados na rede interpenetrante baseada em  $a\text{PEO}$  e  $p(\text{TMC})$  consituem uma clara vantagem sobre os primeiros. Os resultados obtidos para o sistema  $\text{PEO}/p(\text{TMC})(X/Y)_n\text{LiClO}_4$  [35] demonstram que os SPEs com a formulação  $(X/Y) = 95/5, 90/10$  e  $85/15$  não são totalmente amorfos, dado que apresentam picos endotérmicos a  $60^\circ\text{C}$ , associados à fusão de cristalites de PEO. Além disso, são materiais pouco flexíveis e de coloração branca.

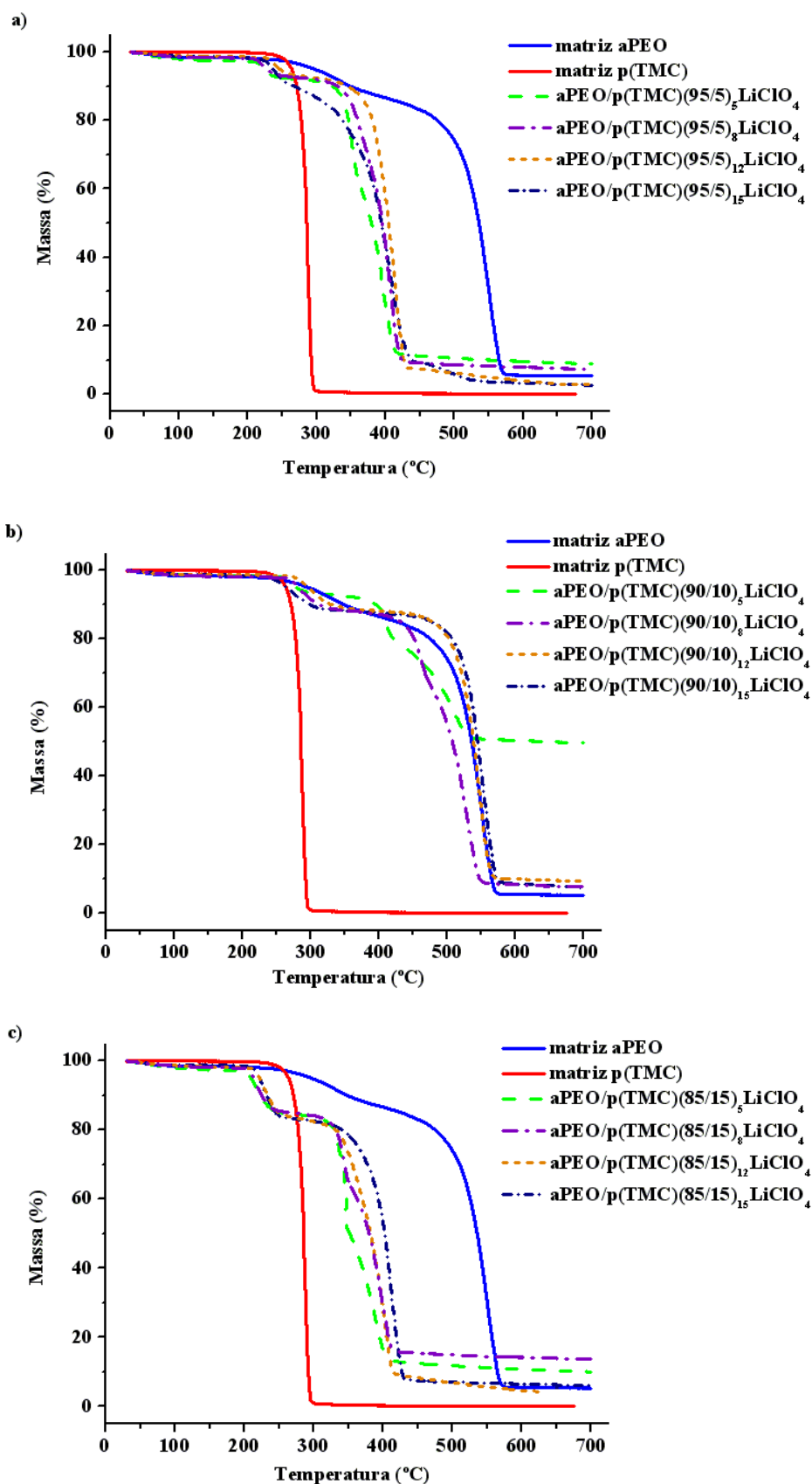


Figura 4.50. Termogramas obtidos das análises de TGA dos eletrólitos baseados nos sistemas aPEO/p(TMC)(95/5)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> a), aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> b), aPEO/p(TMC)(85/15)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> c).

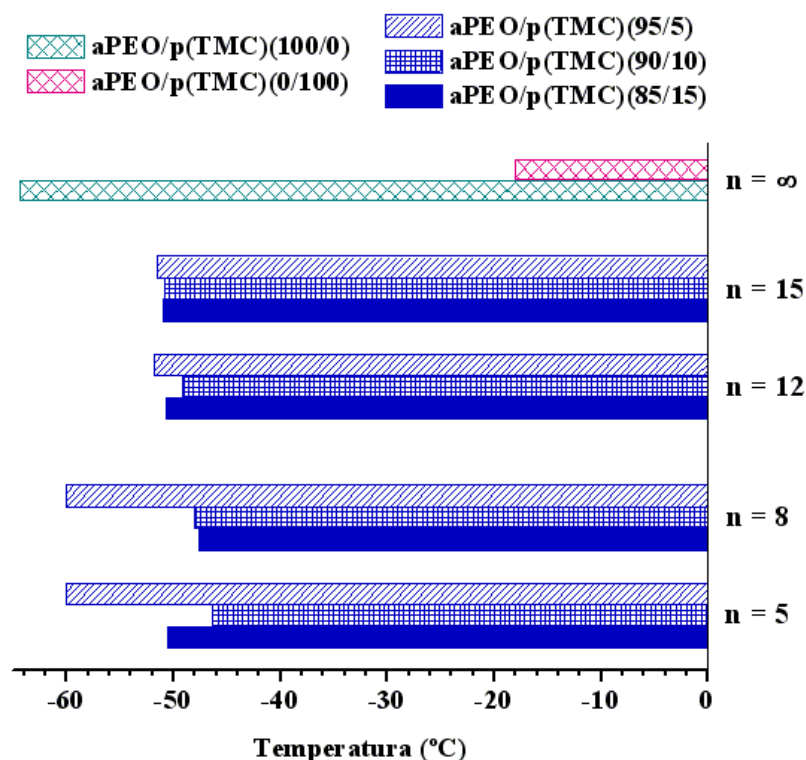


Figura 4.51. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição do sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>.

#### 4.2.3.3.2. Resultados da condutividade iônica

Na figura 4.52 encontram-se ilustrados os resultados da variação da condutividade iônica com a temperatura para o sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, com  $15 \geq n \geq 5$ . Os materiais preparados apresentam uma variação quase-linear da condutividade iônica, um comportamento semelhante ao registado para sistemas baseados em p(TMC) e sais de lítio [3-7]. Os resultados obtidos são bastante encorajadores, dado que a introdução de p(TMC), para além de conferir maior estabilidade mecânica aos materiais, possibilitou um aumento da condutividade iônica comparativamente aos sistemas aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e p(TMC)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> [3]. Desta forma, verifica-se a existência de sinergia entre a matriz PEO e a matriz p(TMC). Assim, no caso das composições  $n = 12$  e  $15$  do sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (gráfico c) e d)), verifica-se que a sua condutividade iônica é superior às amostras  $n = 12$  e  $15$  dos sistemas aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e p(TMC)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> [3]. Relativamente às amostras mais concentradas de sal ( $n = 5$  e  $8$ ) é possível observar que apenas as composições com maior quantidade de aPEO ( $X/Y = 95/5$  e  $90/10$ ) superam os valores de condutividade iônica registadas para os sistemas aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e p(TMC)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, para os mesmo valores de  $n$ .

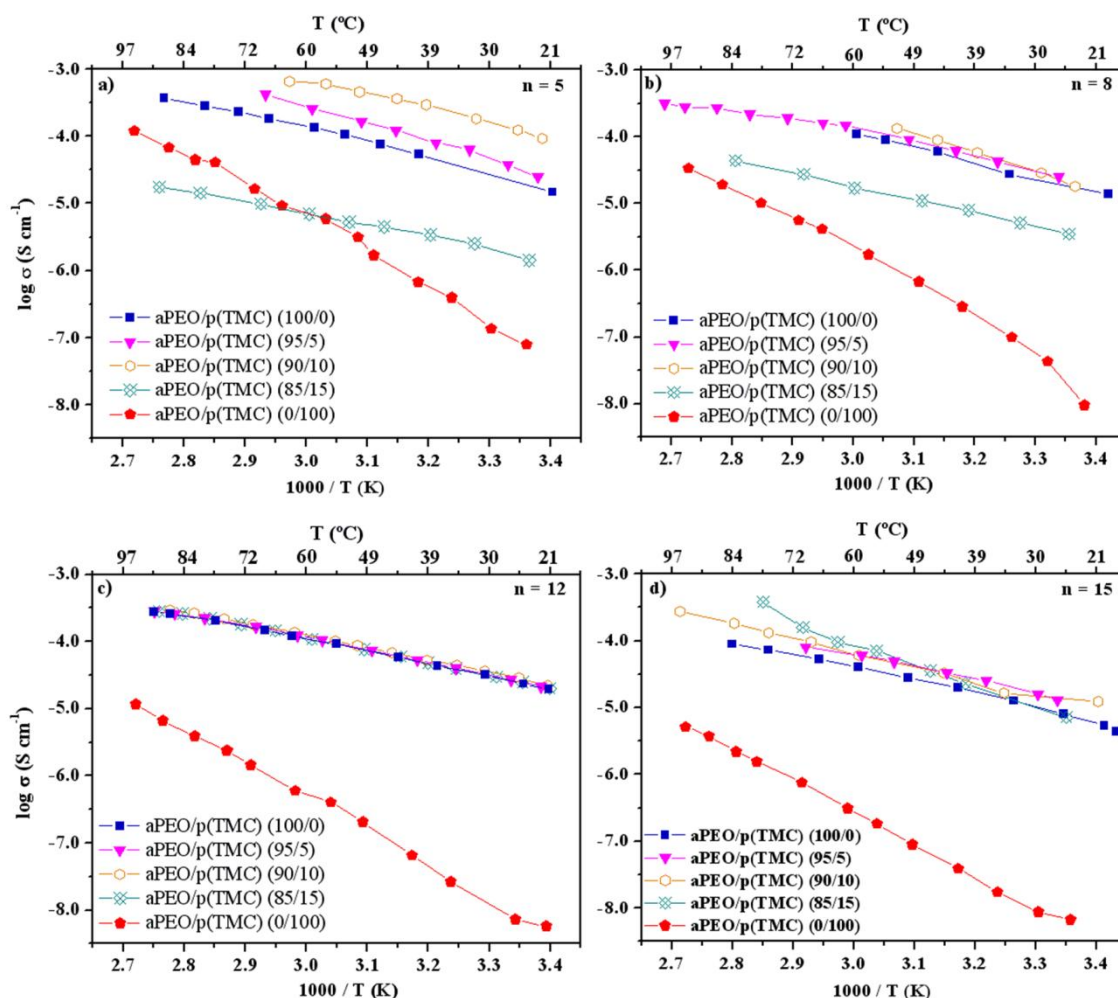


Figura 4.52. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>.

As isotérmicas de condutividade do sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> encontram-se ilustradas na Figura 4.53. No caso das amostras com a formulação aPEO/p(TMC)(95/5)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (gráficos a) e b)), verifica-se que a condutividade iónica continua a aumentar com a adição de elevadas concentrações de sal, observando-se a presença de um máximo de condutividade iónica para a composição n = 5. Estes resultados parecem assim sugerir que o sal LiClO<sub>4</sub> exerce um efeito plasticizante sobre a matriz polimérica. Nos materiais baseados na formulação aPEO/p(TMC)(85/15)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (gráfico c)) observa-se o aumento da condutividade iónica com a adição de sal até à composição com n = 12, sobretudo para temperaturas inferiores a 75°C. Para composições mais concentradas em sal (n = 5 e 8), a condutividade dos materiais em todo o intervalo de temperaturas estudado diminui acentuadamente. Este efeito pode ser explicado pelo facto de as matrizes hospedeiras aPEO e p(TMC) possuírem constantes dieléctricas baixas [1], o que contribui para a formação de agregados iónicos com reduzida mobilidade iónica.

Além disso, em electrólitos poliméricos é comum ocorrerem interações polímero-ião-polímero para elevadas concentrações de sal, responsáveis pela formação de ligações entre os segmentos das cadeias do polímero (“ionic cross-linking”). Este fenómeno explica o aumento da temperatura de transição vítrea e a consequente diminuição da condutividade iónica.

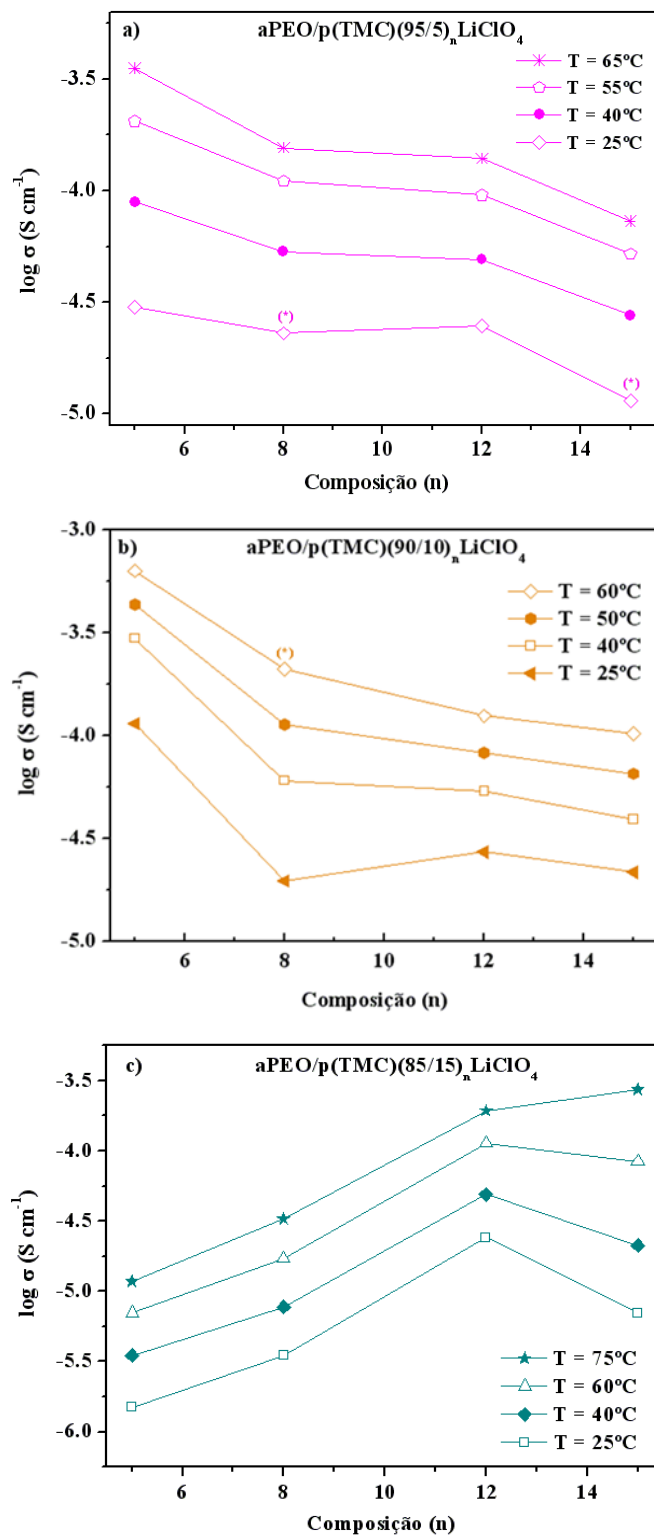


Figura 4.53. Isotérmicas de condutividade iónica em função da composição do sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (Obs.: (\*) Estes valores foram obtidos por extrapolação).



A inclusão da Figura 4.54 tem como objectivo ilustrar as composições com os melhores resultados de condutividade para diferentes proporções em massa (% (m/m)) de cada um dos polímeros na formulação dos electrólitos. O valor mais elevado de condutividade iónica apresentado pelo sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> foi de  $6.61 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a 63°C, para a composição aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub>. À temperatura ambiente, a mesma composição apresenta a condutividade iónica de  $1.13 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Como é possível verificar, a incorporação de pequenas quantidades de p(TMC) na matriz aPEO (até 10% (m/m)) resulta no aumento da condutividade iónica dos SPEs.

Comparando os resultados obtidos nesta secção com os SPEs baseados no sistema PEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> [35] (Figura 4.55) é possível observar que as composições aPEO/p(TMC)(95/5)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub> e aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub> registam os valores de condutividade iónica mais elevados. A composição aPEO/p(TMC)(85/15)<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub> é mais condutora que os electrólitos do sistema PEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apenas para temperaturas inferiores a 60°C. Devido à cristalinidade da matriz PEO, a condutividade dos materiais baseados no sistema PEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> está compreendida entre  $10^{-4}$  e  $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  no intervalo de temperatura estudado, enquanto que nos materiais amorfos baseados em redes interpenetrantes de aPEO e p(TMC) a condutividade iónica varia apenas uma década.

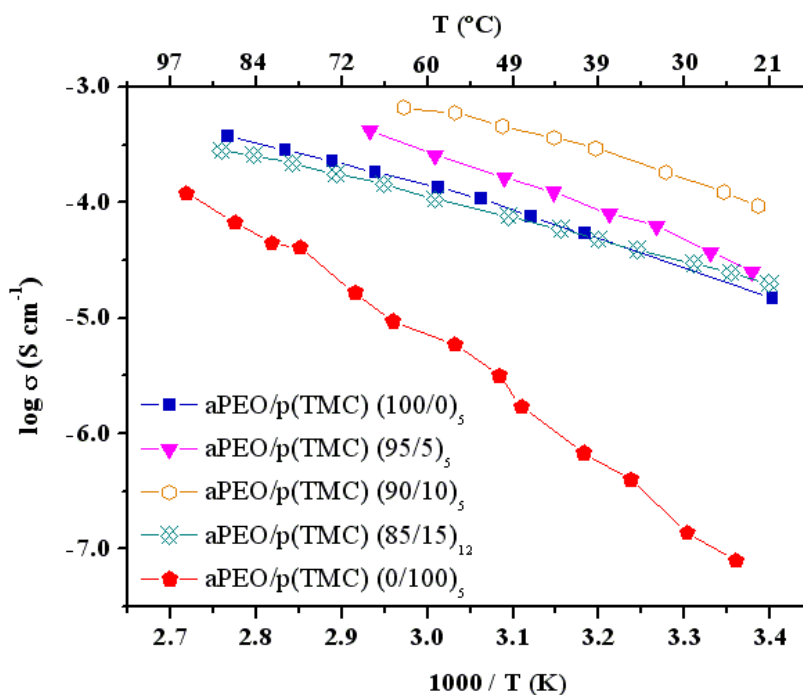


Figura 4.54. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para electrólitos poliméricos baseados no sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, possuindo diferentes proporções em massa (% (m/m)) de aPEO.

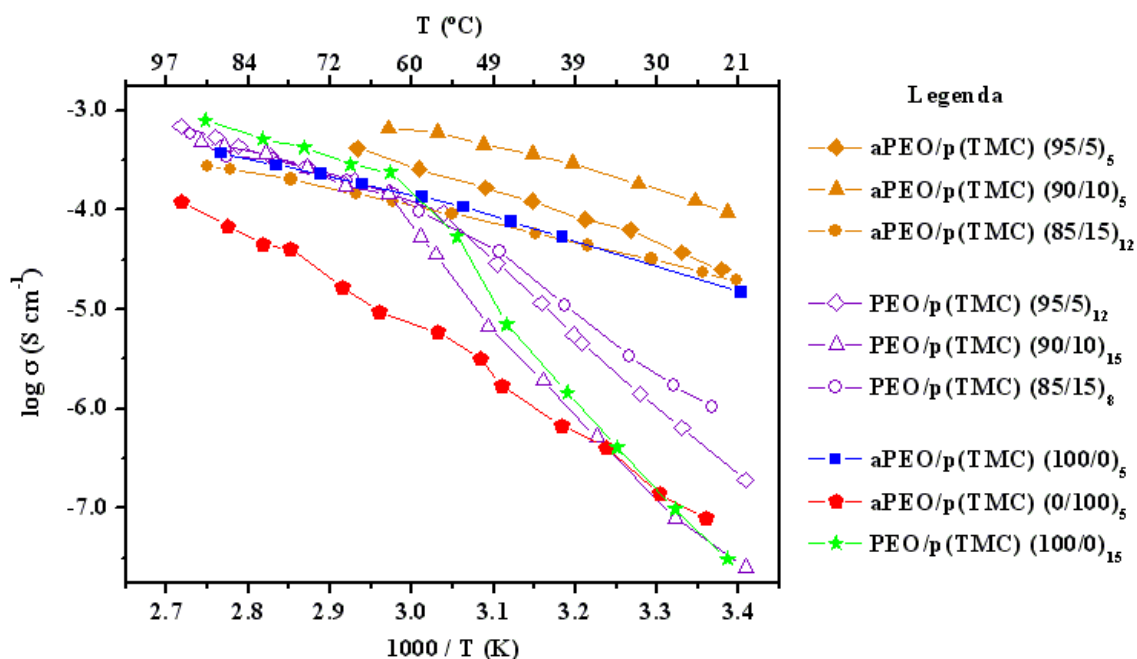


Figura 4.55. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para eletrólitos poliméricos baseados nos sistemas aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e PEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>.

#### 4.2.3.3.3. Resultados da estabilidade electroquímica

O intervalo de estabilidade electroquímica do sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> foi determinado por voltametria cíclica, à temperatura ambiente e durante o primeiro ciclo de varrimento (Figura 4.56). O limite de potencial dos eletrólitos poliméricos consiste na determinação do valor correspondente a um aumento súbito da corrente e a partir do qual se observa um aumento da corrente à medida que o potencial varre na mesma direcção. As amostras representadas nos gráficos a), b) e c) da Figura 4.56, correspondem às composições aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>12</sub>LiClO<sub>4</sub>, que diferem na proporção em massa (% (m/m)) de aPEO e p(TMC). Analisando os resultados obtidos, verifica-se que a estabilidade electroquímica dos materiais representados em todo o processo redox é de cerca de 4.0V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). Assim, na região catódica das amostras ilustradas na Figura 4.56, é possível observar-se a redução do catião Li<sup>+</sup> a aproximadamente 1.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), assim como o aparecimento de picos a aproximadamente 2.1 V e 4.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), que podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição. Na região anódica, as amostras não apresentam picos associados a processos de oxidação até potenciais de cerca de 5.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

Estes resultados confirmam assim a aplicabilidade do sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> em dispositivos electroquímicos.

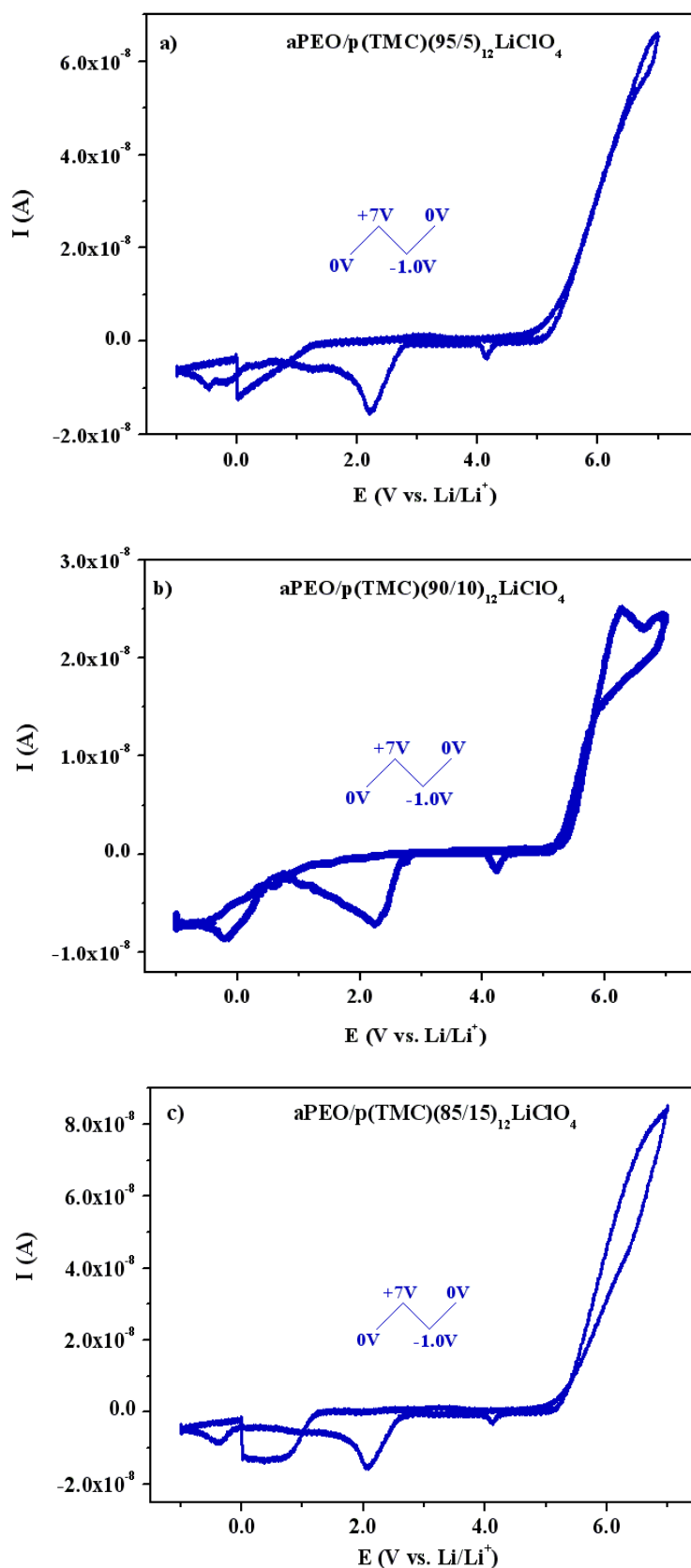


Figura 4.56. Voltamogramas dos electrólitos  $\text{aPEO/p(TMC)(95/5)}_{12}\text{LiClO}_4$  a),  $\text{aPEO/p(TMC)(90/10)}_{12}\text{LiClO}_4$  b) e  $\text{aPEO/p(TMC)(85/15)}_{12}\text{LiClO}_4$  c) obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microelectrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100\text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

Os resultados da caracterização de SPEs baseados no sistema aPEO/p(TMC)(X/Y)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, descritos na secção 4.2.3.3., são bastante animadores, dado que a incorporação de p(TMC) na matriz aPEO deu origem a materiais cujas propriedades térmicas, mecânicas e electroquímicas possibilitam a sua aplicação em dispositivos comerciais. Assim, materiais com a formulação aPEO/p(TMC)(95/5)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e aPEO/p(TMC)(90/10)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apresentaram valores de condutividade iónica superiores à dos sistemas aPEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e p(TMC)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> [3]. Este efeito poderá ser explicado pelo facto de a introdução de pequenas quantidades de p(TMC) na rede interpenetrante preparada ter possibilitado a obtenção de materiais com propriedades mecânicas que garantem um bom contacto com os eléctrodos, permitindo, assim, resultados mais elevados de condutividade iónica. Os SPEs preparados apresentam também elevada transparência, o que possibilita a sua aplicação em dispositivos electrocrómicos, como é caso das janelas inteligentes.

### 4.3. Electrólitos Poliméricos Sólidos preparados pelo processo sol-gel

A maioria dos estudos em electrólitos poliméricos utiliza como matrizes hospedeiras os poliéteres, sendo o PEO um dos polímeros mais estudados e caracterizados [1, 72]. Este polímero apresenta diversas características que o distinguem de outras matrizes, sendo que uma das mais importantes é a sua capacidade de solubilizar uma variada gama de sais e produzir SPEs com elevada estabilidade química e electroquímica. No entanto, e como foi discutido no Capítulo 1, os SPEs baseados na matriz PEO de elevada massa molecular, apresentam valores de condutividade iónica bastante modestos à temperatura ambiente, devido à tendência que este polímero tem de cristalizar.

Uma das estratégias seguidas pelos investigadores no sentido de diminuir a sua cristalinidade e aumentar a condutividade dos electrólitos poliméricos, tem sido a modificação da arquitectura do polímero recorrendo a diferentes vias sintéticas. A estratégia sol-gel tem sido utilizada para produzir materiais inovadores, denominados de híbridos orgânico-inorgânicos (O-I), que combinam ao nível molecular propriedades de componentes orgânicos com as dos inorgânicos, resultando em novos materiais [76, 77].

Neste trabalho foram realizadas sínteses de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de Classe II, através do processo sol-gel convencional. Estes

organosilicatos, designados de di-ureasils, são baseados numa rede siliciosa e em cadeias de PEO de diferentes comprimentos, covalentemente ligados através de pontes de ureia. Os di-ureasils apresentam vantagens importantes relativamente aos seus análogos baseados em PEO e que potenciam a sua utilização como materiais avançados multifuncionais, em particular a sua elevada transparência e a diminuição significativa da cristalinidade e do carácter higroscópico. Além disso, estes materiais apresentam um conjunto de propriedades térmicas, mecânicas e electroquímicas que possibilitam a sua aplicação em baterias do estado sólido, dispositivos electrocrómicos e em dispositivos ópticos [78-106].

As matrizes híbridas di-ureasils preparadas neste trabalho foram dopadas com diferentes sais de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiSbF}_6$ ), sendo que os materiais obtidos foram caracterizados recorrendo a técnicas de espectroscopia de impedância electroquímica, calorimetria diferencial de varrimento, análises termograviméticas e voltametria cíclica. Este trabalho teve assim como objectivo investigar as propriedades dos SPEs preparados, de forma a se estabelecer o domínio de aplicação destes materiais, tanto na área da electroquímica do estado sólido, como na óptica, e em particular, em dispositivos electrocrómicos.

Pelo facto de a quantidade de resultados produzidos ser elevada, serão apresentados e discutidos neste trabalho apenas os resultados dos sistemas que se destacaram em termos das suas propriedades mecânicas, térmicas e electroquímicas.

As matrizes híbridas d-(2000), d-U(900) e d-U(600) foram já caracterizadas [107-109], pelo que serão aqui apenas apresentadas as propriedades térmicas e electroquímicas das mesmas para uma melhor compreensão dos resultados obtidos. A figura 4.57 ilustra a transparência das matrizes híbridas d-(2000), d-U(900) e d-U(600) preparadas neste trabalho. Importa também referir que os sistemas d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> [110] e d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI [111, 112] foram sintetizados em colaboração com a Dra. Sílvia Nunes, aluna de doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Os sistemas d-U(2000)<sub>n</sub>LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), d-U(900)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, d-U(900)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> e d-U(600)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> foram ainda caracterizados por FT-IR (“Fourier transform infrared spectroscopy”), FT-Raman (“Fourier transform Raman spectroscopy”) e XRD (“X-ray Diffraction”) pela Dra. Sílvia Nunes e pela Dra. Mariana Fernandes, alunas de doutoramento do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Estes resultados não serão aqui apresentados e discutidos, apenas serão devidamente referenciados no sentido de serem elucidados alguns aspectos provenientes da caracterização electroquímica e térmica.



Figura 4.57. Imagem das matrizes híbridas não dopadas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) da esquerda para a direita.

#### • Propriedades térmicas das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600)

Na figura 4.58 encontram-se ilustrados os resultados das análises de DSC da matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600). O termograma da matriz d-U(2000) apresenta dois picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 50°C. A partir de resultados obtidos de análises de GPC (“Gel Permeation Chromatography”), estes picos foram associados à fusão de cadeias cristalinas de PEO de diferentes comprimentos [97]. Estes resultados foram também confirmados por XRD [108], e permitem inferir que a matriz d-U(2000) é um polímero semi-cristalino. Os termogramas das matrizes d-U(900) e d-U(600) não apresentam qualquer pico endotérmico relacionado com a fusão de segmentos oxietilénicos ou com a evaporação de água ou etanol, o que permite concluir que ambas as matrizes são completamente amorfas. Estes resultados foram igualmente confirmados por XRD [108]. Relativamente aos valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea das matrizes híbridas preparadas, verificou-se que a matriz d-U(600) apresenta o valor de  $T_g$  mais elevado e a matriz d-U(2000) o valor mais baixo (Figura 4.59 a)). Isto pode dever-se ao facto de o comprimento dos segmentos oxietilénicos das matrizes híbridas influenciar a flexibilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, provocar variações no valor da temperatura de transição vítrea das mesmas. Assim, como a matriz d-U(600) possui cadeias mais pequenas de PEO relativamente às restantes matrizes, a mobilidade dos segmentos poliméricos será menor, provocando um desvio do valor da  $T_g$  para temperaturas mais elevadas.

A análise dos termogramas obtidos das análises de TGA (Figura 4.59 b)) permite verificar que as matrizes híbridas são termicamente estáveis para valores de

temperatura superiores a 260°C, sendo que a matriz d-U(900) é aquela que inicia o processo de decomposição a temperaturas mais elevadas (aproximadamente 344°C). O processo de degradação das matrizes híbridas é efectuado numa só etapa.

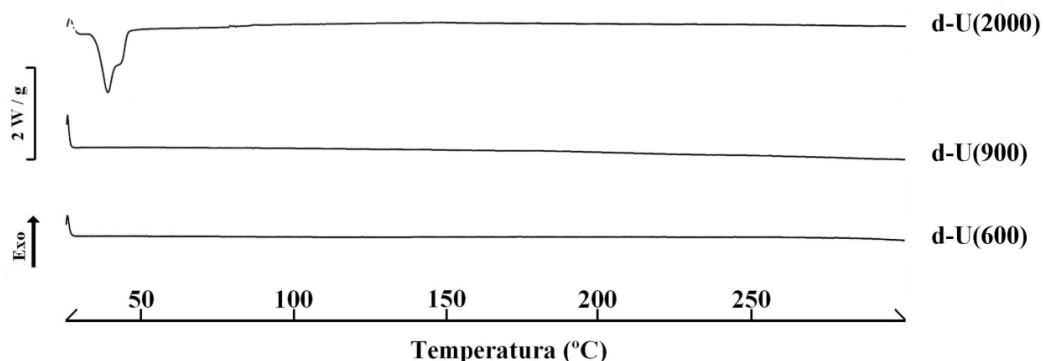


Figura 4.58. Termogramas de DSC das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

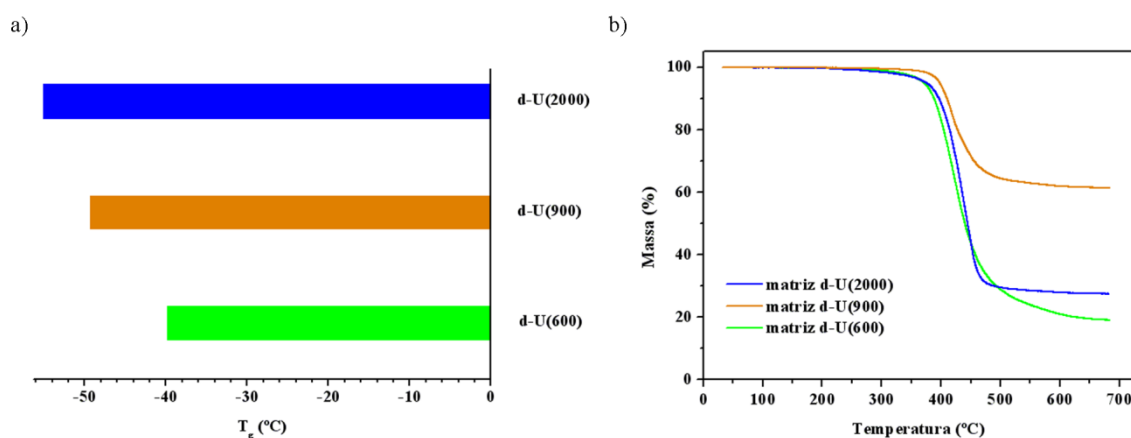


Figura 4.59. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a) e termogramas obtidos das análises de TGA b) das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

#### • Propriedades electroquímicas das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600)

Os resultados de condutividade iónica das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) encontram-se representados na figura 4.60. A moderada condutividade iónica apresentada pelas matrizes di-ureasil, em particular pela matriz d-U(2000) ( $1.24 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$  e  $1.99 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a 25°C e 100°C, respectivamente), deve-se sobretudo ao salto de protão entre os grupos ureia vizinhos [79].

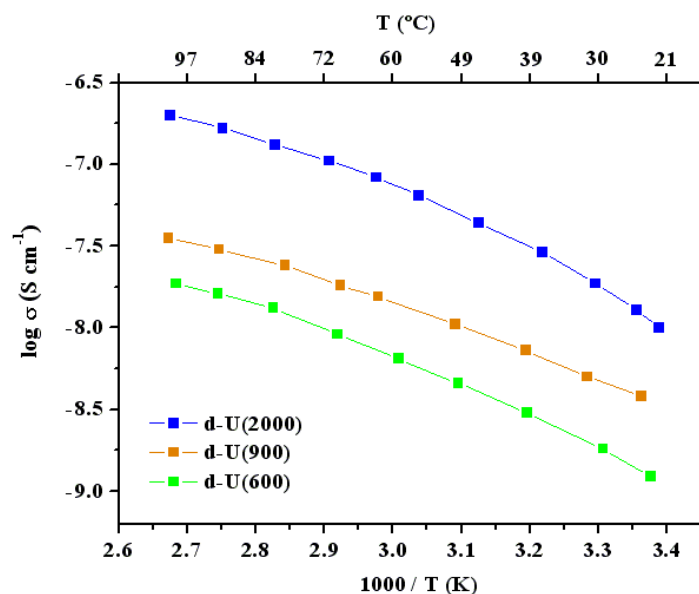


Figura 4.60. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para as matrizes di-ureasil d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

Como já foi referido, os sais de lítio utilizados na preparação dos SPEs baseados nas matrizes híbridas di-ureasils foram o  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiSbF}_6$ . Nas secções 4.2.1.1. e 4.2.3.1. foram já discutidas as propriedades referentes aos sais  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiTFSI}$ , e que justificaram a sua escolha na preparação dos SPEs discutidos neste trabalho. O sal tetrafluoroborato de lítio ( $\text{LiBF}_4$ ) pertence à família de sais de lítio baseados em aniões inorgânicos perfluorinados. Na década de 80, estudos efectuados por Tobishima e seus colaboradores [15] demonstraram que em solventes como a mistura THF/EC, o sal  $\text{LiBF}_4$  apresentava eficiência cíclica reduzida. Aliada a este factor, a moderada condutividade apresentada por este sal contribuiu para que a investigação na área das células de lítio fosse direccionada na utilização de sais como  $\text{LiPF}_6$  e  $\text{LiClO}_4$ . Na tentativa de substituir o sal  $\text{LiPF}_6$  como componente do electrólito em células secundárias de lítio, estudos recentes [113-115] têm apontado o sal  $\text{LiBF}_4$  como uma boa opção para aplicação em células ião-lítio que operem a temperaturas relativamente baixas. Os autores destes estudos verificaram que, apesar do electrólito baseado numa mistura de carbonato de propileno/carbonato de etileno/carbonato de etilmetil e  $\text{LiBF}_4$  apresentar menores valores de condutividade iónica e uma maior temperatura de solidificação relativamente ao electrólito análogo baseado em  $\text{LiPF}_6$ , para valores de temperatura iguais  $-20^{\circ}\text{C}$ , a célula baseada em  $\text{LiBF}_4$  apresentou um menor valor de resistência de transferência de carga (na interface electrólito-eléctrodo) do que o dispositivo baseado em  $\text{LiPF}_6$ . Além disso, a célula baseada no electrólito contendo  $\text{LiBF}_4$  apresentou menor polarização e maior capacidade no intervalo de



temperatura em que o electrólito se manteve no estado líquido (acima de  $-20^{\circ}\text{C}$ ). Estes resultados sugerem que a condutividade iónica dos electrólitos não é necessariamente um factor limitativo no desempenho de células ião-lítio que operem em regime de baixas temperaturas. O sal  $\text{LiBF}_4$  pode, assim, constituir uma boa escolha para aplicação em electrólitos em células de lítio que operem a baixas temperaturas, sendo para isso importante a formulação de solventes que apresentem baixas temperaturas de solidificação, elevada solubilização do sal e boa compatibilidade com o ânodo de grafite. Vários grupos de investigação têm utilizado o sal  $\text{LiBF}_4$  como componente de SPEs e apresentado valores aceitáveis de condutividade iónica à temperatura ambiente para estes materiais [7, 116-119].

#### 4.3.1. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000) e sais de lítio

Na figura 4.61 encontram-se ilustradas algumas composições de SPEs preparados a partir da matriz híbrida d-U(2000). Estes materiais apresentaram-se como sendo SPEs flexíveis e transparentes, com uma leve coloração amarela. Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos da caracterização térmica e electroquímica dos SPEs baseados na matriz d-U(2000) e nos sais  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiTFSI}$ , dado que estes materiais apresentaram propriedades térmicas, mecânicas e electroquímicas bastante promissoras para aplicação em dispositivos comerciais.

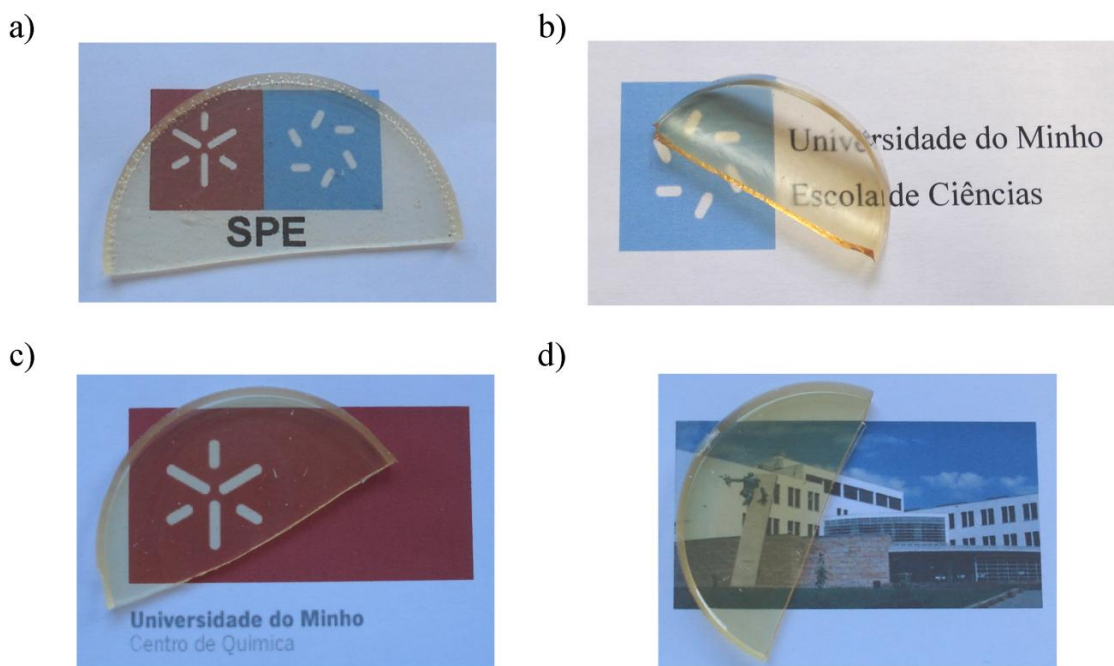


Figura 4.61. Imagens de composições dos sistemas híbridos preparados: a)  $\text{d-U}(2000)_8\text{LiClO}_4$ ; b)  $\text{d-U}(2000)_{10}\text{LiTFSI}$ ; c)  $\text{d-U}(2000)_{30}\text{LiBF}_4$ ; d)  $\text{d-U}(2000)_{60}\text{LiSbF}_6$ .

4.3.1.1. Resultados das análises térmicas

Nas figuras 4.62 e 4.63 são apresentados os resultados das análises de DSC e TGA, respectivamente, de amostras representativas dos sistemas baseados na matriz híbrida d-U(2000) e dopados com os sais LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI.

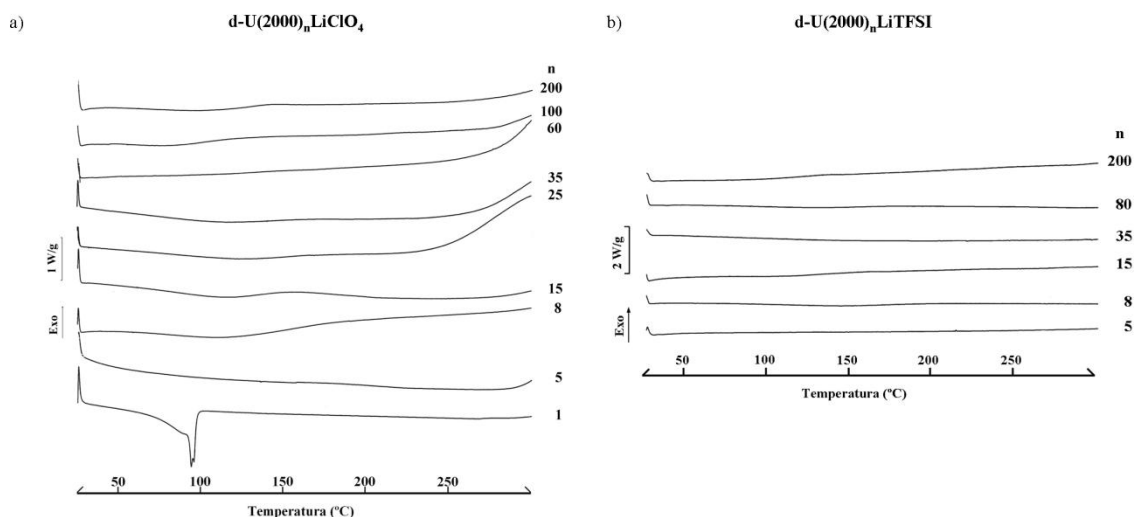


Figura 4.62. Termogramas de DSC dos eletrólitos baseados nos sistemas híbridos d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> a) e d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI b).

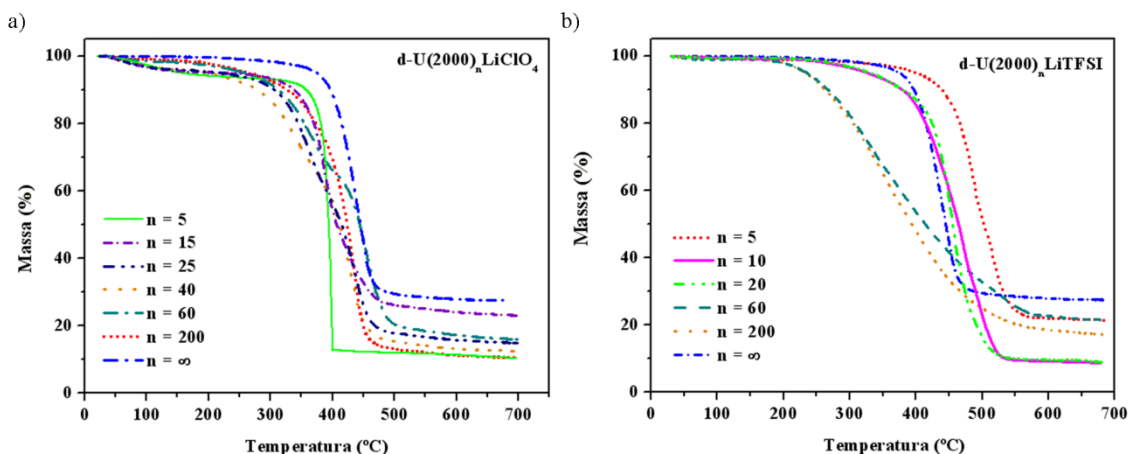


Figura 4.63. Termogramas obtidos das análises de TGA dos eletrólitos baseados nos sistemas híbridos d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> a) e d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI b) .

Os termogramas obtidos das análises de DSC para o sistema di-ureasil dopado com LiClO<sub>4</sub> (Figura 4.62 a)) revelam que os materiais preparados com  $n \geq 5$  são totalmente amorfos, não se observando fusões quer do complexo polímero-sal, quer da própria matriz. Estes resultados foram comprovados através de análises de XRD e

estudos espectroscópicos [109, 110]. Na curva de DSC da amostra  $n = 1$  observa-se um pico endotérmico centrado abaixo de  $100^{\circ}\text{C}$ , que poderá estar relacionado com a fusão de um complexo cristalino entre o sal e a matriz polimérica. Este valor de temperatura de fusão é relativamente mais baixo do que o reportado na literatura para a composição  $\text{PEO}_{8,2}\text{LiClO}_4$ , atribuído à fusão do complexo  $\text{PEO}_4\text{LiClO}_4$ , baseado num PEO linear de maior massa molecular [67]. W. Gorecki e seus colaboradores [71], demonstraram a existência de dois complexos cristalinos distintos para o sistema  $\text{PEO}(\text{LiClO}_4)_x$ , com estequiometria  $x = 3$  e  $6$ , cujos picos de fusão se encontravam centrados a  $121^{\circ}\text{C}$  e  $69^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. As amostras  $n = 8$  e  $15$  do sistema  $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$  apresentam um pico endotérmico de pequena intensidade e largo a cerca de  $120^{\circ}\text{C}$ , que poderá ser associado à evaporação de solventes utilizados na síntese dos materiais (THF, etanol ou água).

As curvas de DSC do sistema  $\text{d-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$  são apresentadas na figura 4.62 b). A análise dos termogramas obtidos sugere que os híbridos com  $200 \geq n \geq 5$  são completamente amorfos, uma vez que no intervalo de temperaturas estudado ( $25^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ ) não se verificou qualquer efeito térmico. A natureza amorfa do sistema baseado em LiTFSI constitui assim uma clara melhoria relativamente ao sistema  $\text{PEO}_n\text{LiTFSI}$  caracterizado por M. Armand e seus colaboradores [120].

Os resultados das análises de TGA apresentados na Figura 4.63 revelam que em ambos os sistemas representados, as amostras mais concentradas são aquelas que apresentam temperaturas de degradação mais elevadas. Desta forma, a presença de elevadas concentrações de  $\text{LiClO}_4$  e LiTFSI exerce um efeito estabilizador sobre a matriz hospedeira em atmosfera inerte. Relativamente ao sistema  $\text{d-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$ , a composição  $\text{d-U}(2000)_{20}\text{LiClO}_4$  é aquela que apresenta a menor temperatura “onset” de degradação ( $235^{\circ}\text{C}$ ), sendo, por isso, a amostra termicamente menos estável. O processo de degradação térmico para as amostras com  $n < 20$  ocorre apenas numa só etapa, sendo estes compostos termicamente estáveis acima de  $250^{\circ}\text{C}$ . Para as composições com  $200 \geq n \geq 20$ , a degradação térmica ocorre em duas etapas, sendo o primeiro processo de degradação mais intenso que o segundo. As curvas de TGA dos materiais di-ureasils com  $n \leq 40$  exibem uma pequena perda de massa (cerca de 5%) a cerca de  $50^{\circ}\text{C}$ , que poderá estar associada à evaporação de solventes (THF, etanol ou água). No caso do sistema baseado em LiTFSI, a composição  $\text{d-U}(2000)_{200}\text{LiTFSI}$  é a amostra termicamente menos estável em toda a gama de concentrações estudada ( $T_d = 220^{\circ}\text{C}$ ). Para as composições com  $n = 200$  e  $60$ , a degradação térmica ocorre numa só etapa, enquanto que para os híbridos com  $n = 10$

e 20 verifica-se uma perda de massa gradual que ocorre de 270°C a aproximadamente 400°C, sendo seguida de uma perda abrupta de massa.

### 4.3.1.2. Resultados de condutividade iónica

Nas figuras 4.64 e 4.65 encontram-se ilustrados os resultados da variação da condutividade iónica com a temperatura para os sistemas d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI, respectivamente.

Os gráficos de Arrhenius representados na figura 4.64 permitem demonstrar que os materiais híbridos com  $n \geq 5$  apresentam uma variação não-linear da condutividade, um comportamento característico de materiais amorfos. Este comportamento é também observado para todas as composições do sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI (Figura 4.65), o que, em conjunto com os resultados obtidos das análises de DSC (Figura 4.62 b)), permite concluir que os SPEs baseados na matriz d-U(2000) e dopados com LiTFSI são completamente amorfos. À temperatura de 30°C o sistema híbrido d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apresenta como valor máximo de condutividade  $3.31 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  para a composição  $n = 20$ , e  $6.37 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  para a composição  $n = 8$  a 100°C. A composição d-U(2000)<sub>1</sub>LiClO<sub>4</sub> apresenta baixos valores de condutividade iónica, que poderão estar relacionados com a formação de um complexo cristalino. Estudos estruturais e espectroscópicos revelam que a  $n = 1$  existe “sal livre” [109, 110]. No caso do sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI, a composição d-U(2000)<sub>35</sub>LiTFSI é a mais condutora a 23°C ( $1.6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ), sendo que a 100°C a amostra que apresenta o valor mais elevado de condutividade iónica é a d-U(2000)<sub>10</sub>LiTFSI ( $1.21 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ).

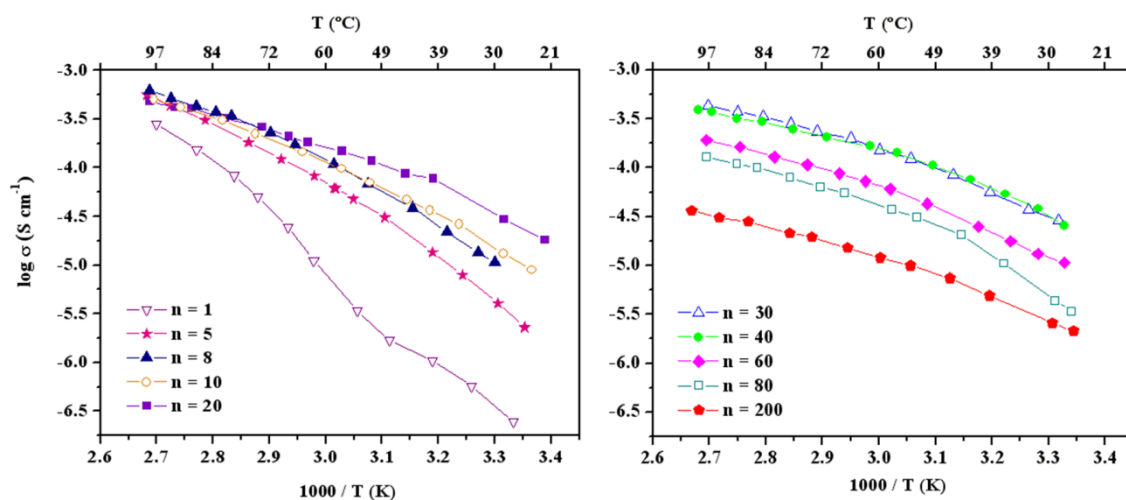


Figura 4.64. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura do sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>.

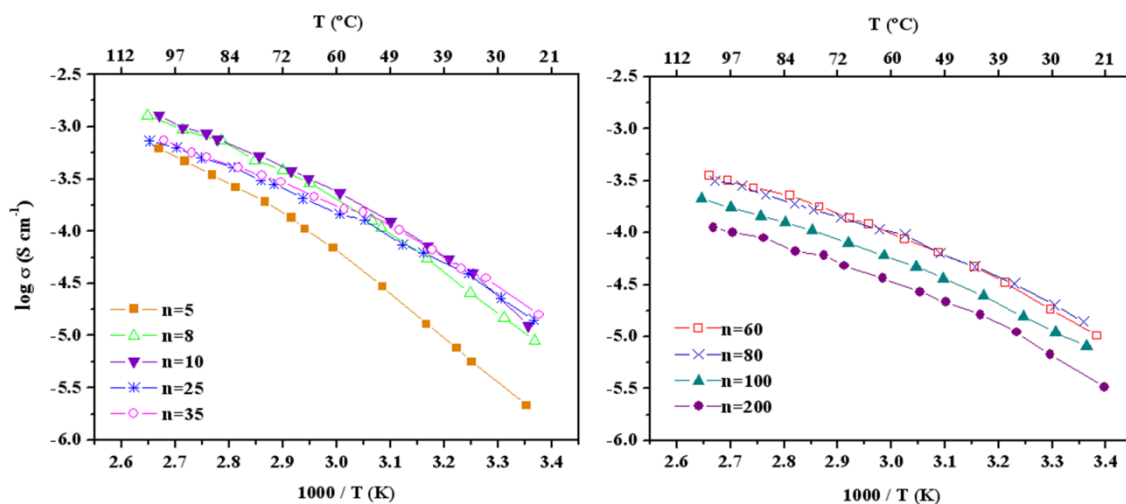


Figura 4.65. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura do sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI.

As isotérmicas de condutividade dos sistemas d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI encontram-se representadas nas figuras 4.66 e 4.67, respectivamente. Em ambos os sistemas híbridos apresentados, observa-se que a adição de sal à matriz híbrida provoca um aumento da condutividade iónica, devido ao aumento do número de espécies transportadoras de carga. Para valores de  $n < 8$  verifica-se uma diminuição da condutividade iónica, que se pode dever ao aumento do número de interações polímero-sal (“ionic cross-linking”), e à consequente restrição da mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica, mas também à formação de pares iónicos de contacto e formação de agregados [109, 110, 112]. Relativamente aos materiais híbridos dopados com LiClO<sub>4</sub>, verifica-se um máximo de condutividade a  $40 \geq n \geq 20$  para temperaturas inferiores a 60°C, e dois máximos de condutividade a  $10 \geq n > 5$  e  $40 \geq n \geq 20$  para valores de temperatura mais elevados. A existência de uma gama alargada de composições com elevada condutividade pode dever-se a diversos factores, como a dissociação do sal em espécies móveis, mas também no efeito que as espécies iónicas exercerão sobre a  $T_g$  e na mobilidade das cadeias da matriz polimérica. Estudos espectroscópicos sugerem que aniões ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> “livres” são as principais espécies carregadas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica neste sistema híbrido [109, 110]. Relativamente aos resultados obtidos pelo sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI, verifica-se que este sistema híbrido exhibe dois máximos de condutividade iónica para valores de  $n$  entre 8 e 10, a temperaturas mais elevadas, e para  $n = 35$  à temperatura ambiente. Estudos espectroscópicos [109, 112] sugerem que as espécies responsáveis pela existência de um máximo de condutividade na composição  $n = 35$ , à temperatura ambiente, são iões “livres” e pares iónicos de

contacto. Nas figuras 4.66 e 4.67 encontram-se também ilustrados os resultados da temperatura de transição vítrea das amostras híbridas preparadas. Estes estudos permitiram verificar que em ambos os sistemas híbridos e para composições em que  $30 > n \geq 60$ , os valores da  $T_g$  são semelhantes ao da matriz d-U(2000) ( $-55.10^\circ\text{C}$ ). Isto poderá significar que as cadeias de PEO não estão envolvidas na complexação do catião lítio, ou nesta gama de concentrações as interacções entre o catião metálico e as cadeias de PEO da matriz polimérica não são suficientes para influenciar o valor da  $T_g$  dos materiais em estudo. Para composições com  $n > 80$  não foi possível a detecção da  $T_g$  das mesmas, dado que o aparelho de DSC utilizado para efectuar as análises térmicas tem por limite inferior a temperatura de  $-60^\circ\text{C}$ . A determinação da  $T_g$  para valores próximos de  $-60^\circ\text{C}$  torna-se bastante complexa, devido ao facto de este efeito térmico ser, por vezes, mascarado pelo processo de iniciação e estabilização da temperatura do aparelho. No caso do sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI observa-se ainda uma ligeira diminuição do valor da  $T_g$  para a amostra com  $n = 8$ . Esta diminuição da  $T_g$  poderá explicar o máximo de condutividade observado para as amostras com  $10 \geq n \geq 8$ , dado que o mecanismo de transporte de carga está intimamente relacionado com a movimentação segmental do polímero.

Comparando os valores de condutividade iónica obtidos neste trabalho com os reportados na literatura para o sistema PEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, verifica-se que a  $30^\circ\text{C}$  o sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> apresenta resultados superiores aos apresentados por diferentes grupos de investigação ( $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ) [67-69], sendo da mesma ordem de grandeza aos reportados por M. Armand [70] e W. Gorecki e seus colaboradores [71]. Para temperaturas mais elevadas, os SPEs baseados no sistema di-ureasil dopado com LiClO<sub>4</sub> apresentam valores de condutividade iónica da mesma ordem de grandeza que os análogos preparados a partir da matriz hospedeira PEO [67, 68, 70], com excepção dos electrólitos preparados por W. Gorecki et al.[71] e por Robitaille e Fateux [69], que apresentam valores de condutividade iónica de cerca de  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  para as composições  $n = 20$  e  $n = 12$ , respectivamente, a  $100^\circ\text{C}$ . No caso do sistema PEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> estudado por Rietman e seus colaboradores [68], os resultados de condutividade iónica são inferiores ( $\sim 6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ , para a composição O:Li = 4.5) aos do sistema híbrido análogo apresentado nesta secção. Dahmouche e seus colaboradores prepararam SPEs baseados numa família de híbridos di-ureasils, a partir dos materiais 3-isocianatopropiltrióxido de silício e O,O' Bis (2-aminopropil)-polyetilenoglicol, tendo sido designados de SiO<sub>2</sub>-PEG<sub>n</sub> (sendo  $n$  o peso molecular do componente PEG) [81]. Os electrólitos baseados na matriz sílica-PEG1900 e dopados com LiClO<sub>4</sub>, apresentaram o valor de  $1.2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  para a composição  $n = 15$ , como

o resultado de condutividade iônica mais elevado à temperatura ambiente. Este valor é ligeiramente inferior ao apresentado pela composição  $d-U(2000)_{20}LiClO_4$  ( $2.19 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ . Recentemente, H.-M. Kao e seus colaboradores [122] sintetizaram uma nova família de di-ureasils, onde aos precursores d-UPTES de diferentes massas moleculares foi adicionado 3-(glicidiloxipropil)-trimetoxilsilano (GLYMO). Estes materiais foram designados de  $G(X)-U(Y)-Z$ , onde G representa o componente GLYMO, X corresponde à razão molar GLYMO/matriz polimérica, U(Y) representa a rede híbrida di-ureasil (onde U indica o grupo ureia e Y indica o peso molecular do precursor orgânico utilizado:  $Y = 2000, 900$  e  $600 \text{ g mol}^{-1}$ ) e Z, denominada composição, representa o número de átomos de oxigênio da matriz polimérica por catião Li. Os resultados de condutividade iônica para os materiais baseados na matriz  $G(1)-U(2000)$  e  $LiClO_4$ , a  $30^\circ\text{C}$ , são na ordem dos  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , sendo que à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  a composição  $Z = 32$  atinge o valor de  $1.39 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . Estes materiais são, no entanto, menos condutores do que os híbridos baseados no sistema  $d-U(2000)_nLiClO_4$ .

O sistema  $PEO_nLiTFSI$  foi preparado e caracterizado por M. Armand e seus colaboradores [120], tendo apresentado valores de condutividade iônica iguais a  $5 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ . O sistema  $d-U(2000)_nLiTFSI$ , para além de ser completamente amorfo, apresenta valores de condutividade iônica da mesma ordem de grandeza que o sistema  $PEO_nLiTFSI$  apresentado por M. Armand et al. [120].

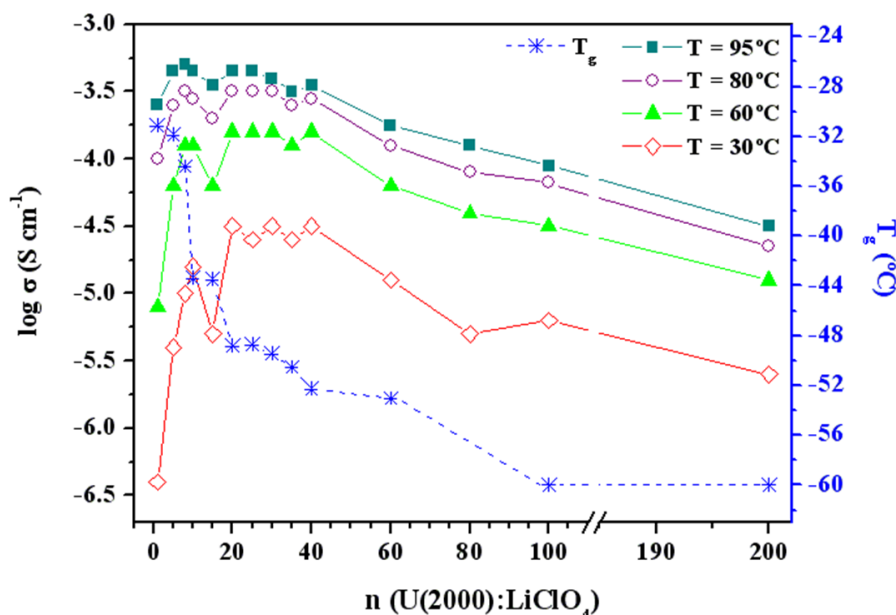


Figura 4.66. Isotérmicas de condutividade iônica e variação da temperatura de transição vítrea em função da composição do sistema  $d-U(2000)_nLiClO_4$ .

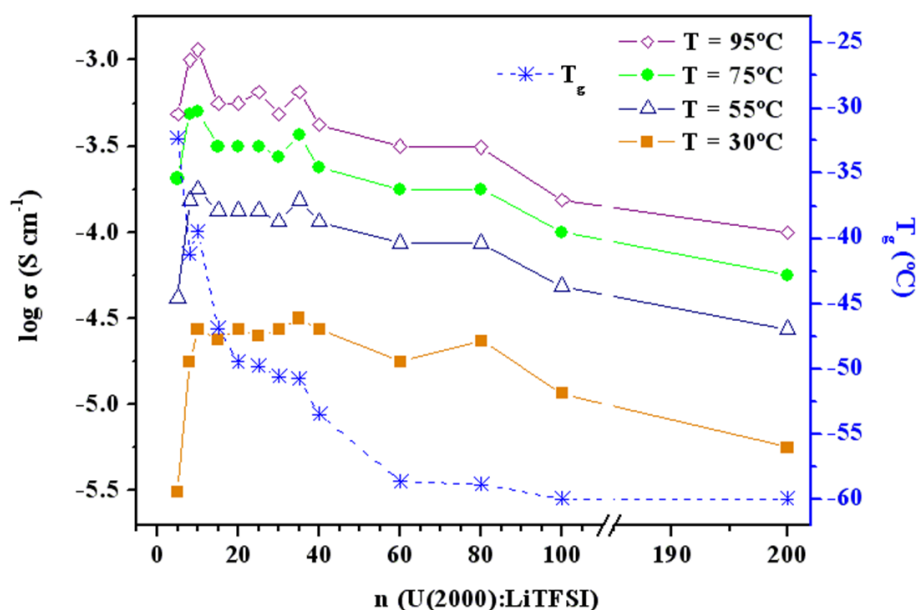


Figura 4.67. Isotérmicas de condutividade iônica e variação da temperatura de transição vítrea em função da composição do sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI.

#### 4.3.1.3. Resultados da estabilidade electroquímica

O estudo da estabilidade electroquímica dos electrólitos poliméricos é determinante para a sua aplicação em diversos dispositivos electroquímicos, em particular nos sistemas de armazenamento de energia.

Os resultados dos estudos de voltametria cíclica, realizada à temperatura ambiente, de amostras representativas dos sistemas baseados na matriz d-U(2000) dopada com LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI, encontram-se ilustrados na figura 4.68. Os resultados foram obtidos durante o primeiro ciclo de varrimento, desde 0V até ao limite de decomposição anódico. Analisando os dados apresentados na Figura 4.68 verifica-se que a estabilidade electroquímica dos materiais híbridos baseados em LiTFSI em todo o processo redox é de cerca de 5.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), sendo que no caso dos híbridos d-U(2000)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> a janela de estabilidade é de aproximadamente 5.0V. Assim, na região anódica os voltamogramas das amostras híbridas representadas na figura 4.68 b) não apresentam picos associados a processos de oxidação até potenciais de cerca de 5.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), enquanto que os materiais dopados com LiClO<sub>4</sub> são estáveis até cerca de 4.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). Na região catódica é possível observar-se a redução do catião Li<sup>+</sup> a aproximadamente -0.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), assim como o aparecimento de picos para potenciais entre 0V e 4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), que podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição.



Os resultados apresentados na figura 4.68 sugerem, assim, que a estabilidade electroquímica dos amostras dos sistemas  $d\text{-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$  e  $d\text{-U}(2000)_n\text{LiTFSI}$  é perfeitamente aceitável para possíveis aplicações em células secundárias de lítio ou outros dispositivos electroquímicos.

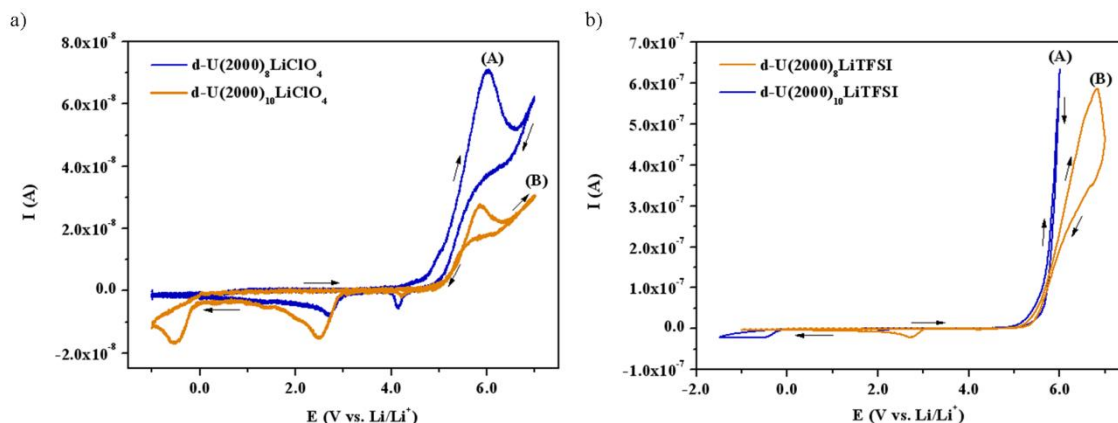


Figura 4.68. Voltamogramas de electrólitos representativos dos sistema híbridos  $d\text{-U}(2000)\text{LiX}$ : a)  $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $n = 8$  (A) e  $n = 10$  (B); b)  $X = \text{TFSI}^-$ ,  $n = 10$  (A) e  $n = 8$  (B), obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microeléctrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100\text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

#### 4.3.2. SPEs baseados na matriz híbrida $d\text{-U}(900)$ e sais de lítio

Neste trabalho foram preparados e caracterizados SPEs baseados na matriz  $d\text{-U}(900)$  e nos sais  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiSbF}_6$ . Na figura 4.69 encontram-se ilustradas algumas composições de SPEs preparados a partir da matriz híbrida  $d\text{-U}(900)$ . Os híbridos di-ureasils baseados no sal  $\text{LiSbF}_6$  foram obtidos como materiais transparentes e incolores, o que para aplicações como por exemplo as janelas inteligentes poderá constituir uma mais valia. Analisando os resultados obtidos e tendo em consideração as possíveis aplicações comerciais destes materiais, serão apresentados e discutidos os resultados dos sistemas baseados em  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_4$ , dado que estes materiais se destacaram em termos das suas propriedades térmicas, mecânicas e electroquímicas.

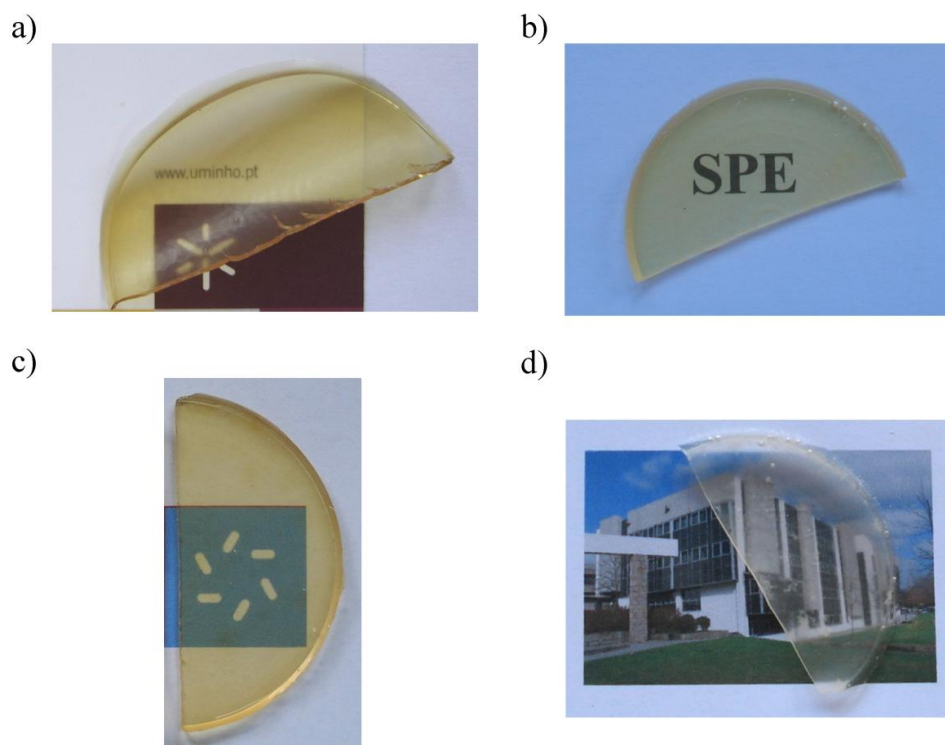


Figura 4.69. Imagens de composições dos sistemas híbridos preparados: a)  $d\text{-U}(900)_8\text{LiClO}_4$ ; b)  $d\text{-U}(900)_{15}\text{LiTFSI}$ ; c)  $d\text{-U}(900)_{200}\text{LiBF}_4$ ; d)  $d\text{-U}(900)_{10}\text{LiSbF}_6$ .

#### 4.3.2.1. Resultados das análises térmicas

As curvas de DSC dos sistemas  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  e  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$  no intervalo de temperatura 25-300°C são apresentadas na figura 4.70.

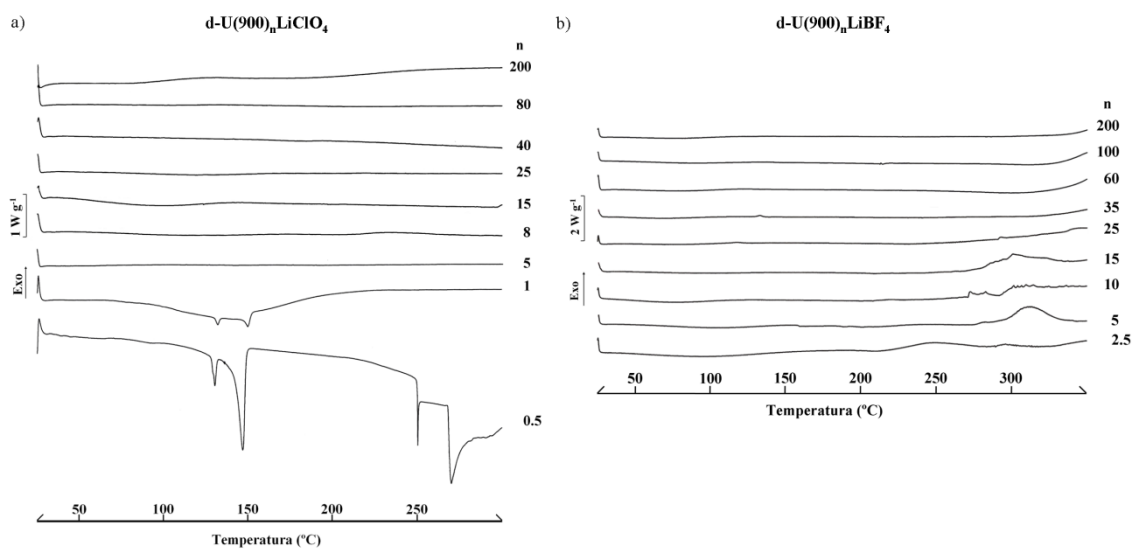


Figura 4.70. Termogramas de DSC dos electrólitos baseados nos sistemas híbridos  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  a) e  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$  b) .

Analisando os resultados obtidos, e dado que não ocorreram efeitos térmicos associados à fusão quer da matriz, quer de complexos polímero-sal, é possível concluir que as composições com  $n \geq 5$  do sistema híbrido  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ , assim como as amostras dos materiais dopados com  $\text{LiBF}_4$  com  $200 \geq n \geq 2.5$  são completamente amorfas. Estes dados corroboram os resultados provenientes das análises espectroscópicas e de XRD do sistema híbrido  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  [109, 123]. Nos termogramas das amostras com  $n = 0.5$  e  $n = 1$  do sistema  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  (Figura 4.70 a)) observam-se dois picos endotérmicos centrados a aproximadamente  $130^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , sendo que a intensidade dos mesmos na composição  $n = 1$  é bastante inferior quando comparada com a da amostra  $n = 0.5$ . A origem destes picos poderá estar relacionada com a presença de sal “livre” nesta gama de concentrações. [109, 123]. No que concerne ao sistema  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$ , e comparativamente ao sistema  $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$  [116, 117], a estratégia híbrida é vantajosa, dado que permite a preparação de materiais flexíveis e completamente amorfos.

Na figura 4.71 são apresentados os resultados das análises térmicas de TGA de amostras representativas dos sistemas di-ureasil baseados na matriz  $d\text{-U}(900)$  e dopados com  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_4$ .

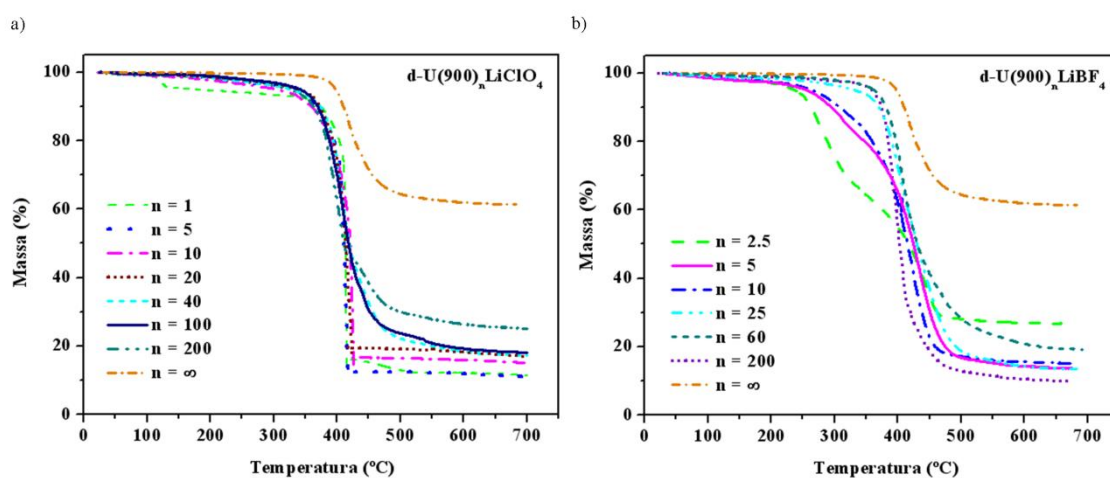


Figura 4.71. Termogramas obtidos das análises de TGA dos electrólitos baseados nos sistemas híbridos  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  a) e  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$  b).

Comparando a temperatura “onset” de degradação dos materiais preparados com a da matriz  $d\text{-U}(900)$ , verifica-se que a adição de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_4$  desestabiliza a matriz hospedeira, sendo este efeito mais visível para composições com maior concentração de sal. Relativamente ao sistema  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  (Figura 4.71 a)), e ao contrário daquilo que se verificou para o sistema  $d\text{-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$ , a composição  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$

U(900)<sub>1</sub>LiClO<sub>4</sub> é a amostra termicamente menos estável, sendo que a sua degradação tem início a aproximadamente 205°C. Além disso, na curva de TGA desta composição, observa-se uma pequena perda de massa (cerca de 5%) a 90°C, que poderá estar relacionada com a libertação de solventes (THF, etanol ou água) utilizados na preparação dos materiais. Para as composições em que  $40 \geq n \geq 5$ , o processo de degradação térmico ocorre numa só etapa, com início a temperaturas superiores a 200°C. No caso dos híbridos com  $n > 40$  a degradação térmica ocorre em duas etapas, observando-se a primeira etapa de degradação a uma temperatura superior a 260°C. No caso do sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> (Figura 4.71 b)), a composição  $n = 2.5$  corresponde à amostra híbrida termicamente menos estável, sendo que o seu processo de degradação térmico tem início a 240°C e ocorre em duas etapas. No caso das amostras em que  $10 \geq n \geq 5$ , a degradação térmica ocorre em duas etapas, sendo a segunda etapa mais intensa do que a primeira. Os híbridos com  $n > 10$  sofrem um processo de degradação térmico numa única etapa, a temperaturas superiores a 260°C. Os dados ilustrados na Figura 4.71 b) permitem também verificar que as temperaturas de degradação das amostras com  $n \geq 15$  são superiores à da matriz polimérica, o que significa que a presença de baixas concentrações de sal exerce um efeito estabilizador sobre a matriz hospedeira.

#### 4.3.2.2. Resultados de condutividade iónica

Os resultados da variação da condutividade iónica com a temperatura para os sistemas d-U(900)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e d-U(900)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> encontram-se representados nas figuras 4.72 e 4.73, respectivamente. À temperatura ambiente, a composição mais condutora do sistema híbrido dopado com LiClO<sub>4</sub> é a d-U(900)<sub>40</sub>LiClO<sub>4</sub> ( $2.27 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ ), sendo que a 97°C a amostra que apresenta o valor mais elevado de condutividade iónica é a d-U(900)<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> ( $2.57 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ). Para este valor de temperatura, os valores de condutividade iónica apresentados por este sistema híbrido são superiores aos reportados por diferentes grupos de investigação para o sistema PEO<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> ( $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ) [67-69], sendo, no entanto, inferiores aos reportados por M. Armand [70] e W. Gorecki e seus colaboradores [71]. Para temperaturas mais elevadas, a condutividade iónica apresentada pelos materiais baseados na matriz d-U(900) e dopados com LiClO<sub>4</sub> são da mesma ordem de grandeza que os análogos preparados a partir da matriz hospedeira PEO [67, 70], com excepção dos electrólitos preparados por W. Gorecki et al.[71] e por Robitaille e Fateux [69], em que os valores de condutividade iónica apresentados por estes autores são cerca de duas ordens de grandeza

superiores aos do sistema híbrido  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ . No caso do sistema  $\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$  estudado por Rietman e seus colaboradores [68], os resultados de condutividade iônica são inferiores ( $\sim 6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ , para a composição  $\text{O}:\text{Li} = 4.5$ ) aos do sistema híbrido análogo apresentado nesta seção. Relativamente aos resultados apresentados por Dahmouche e seus colaboradores [81], a condutividade iônica dos materiais baseados na matriz híbrida  $d\text{-U}(900)$ , à temperatura ambiente, é da mesma ordem de grandeza comparativamente à dos híbridos baseados na matriz sílica-PEG800. Os estudos apresentados por H.-M. Kao e seus colaboradores [122] revelam que a composição mais condutora a  $30^\circ\text{C}$  do sistema  $\text{G}(1)\text{-U}(900)\text{-Z}$  (em que  $Z = 32$ ) apresenta a condutividade iônica de  $2.46 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , sendo que a  $60^\circ\text{C}$  a composição  $Z = 24$  apresenta o valor mais elevado de condutividade iônica (aproximadamente  $2.80 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ). Estes materiais apresentam, no entanto, valores de condutividade iônica ligeiramente inferiores aos híbridos baseados no sistema  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$  ( $3.17 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  para a amostra  $n = 40$  e  $3.81 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  para a amostra  $n = 8$ ).

No caso do sistema híbrido  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$ , a composição com  $n = 35$  é a mais condutora em todo o intervalo de temperaturas estudado ( $2.09 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$  e  $2.75 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ ). Estudos apresentados por Zahurak et al. [116] e Chiodelli et al. [117] revelam que o sistema  $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$  apresenta valores de condutividade iônica entre  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  e  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ . A estratégia de síntese do sistema híbrido  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$  constitui, assim, uma clara vantagem relativamente ao sistema análogo baseado PEO de elevada massa molecular, dado que permite a preparação de materiais amorfos e com valores de condutividade iônica superiores a baixas temperaturas.

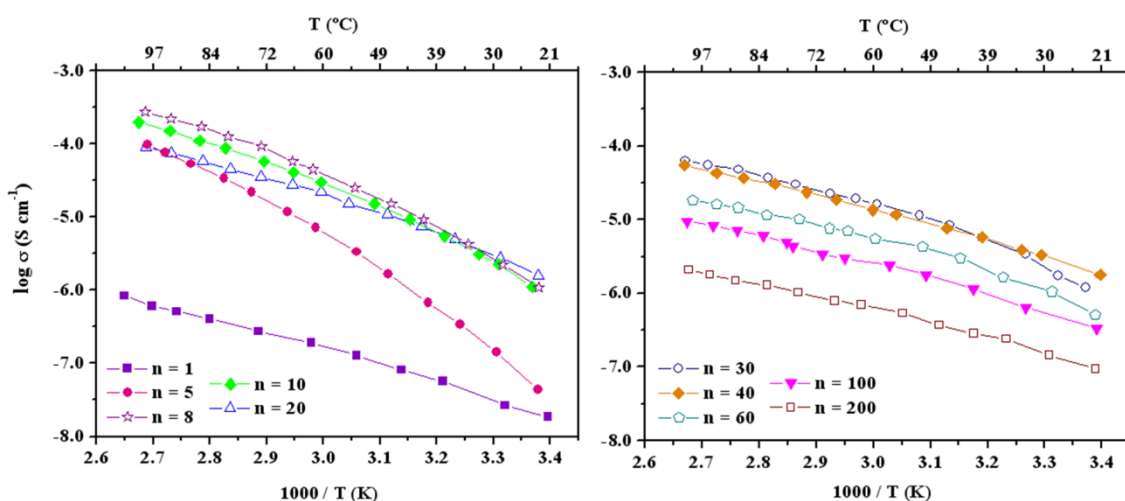


Figura 4.72. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura do sistema  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ .

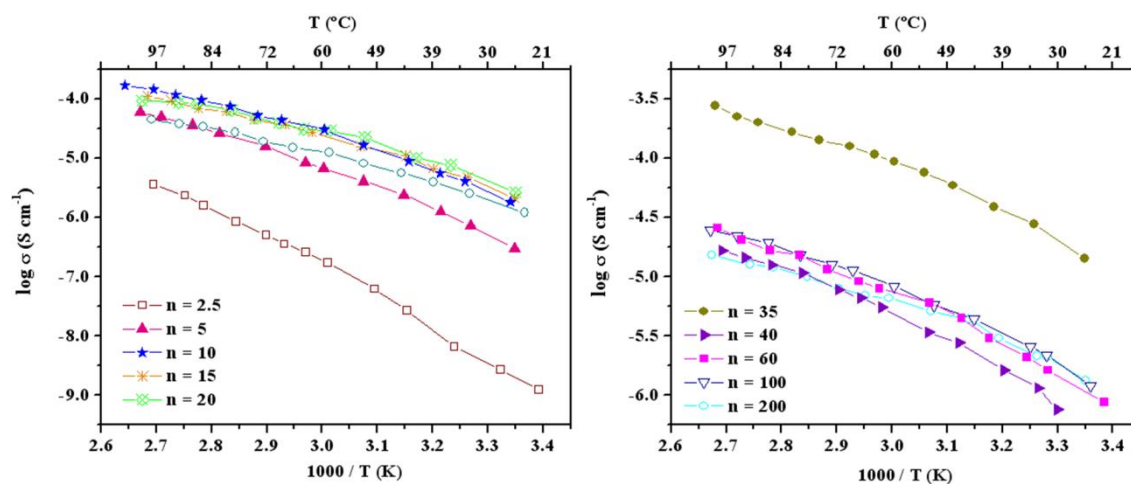


Figura 4.73. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura do sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub>.

As isotérmicas de condutividade dos sistemas híbridos baseados na matriz d-U(900) e dopados com LiClO<sub>4</sub> e LiBF<sub>4</sub> encontram-se representadas na figura 4.74 e 4.75, respectivamente. No caso do sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> (Figura 4.74) observam-se dois máximos de condutividade para composições com  $20 \geq n \geq 8$  e  $n = 40$  a 30°C, sendo que para temperaturas mais elevadas o máximo de condutividade é deslocado para composições com  $15 \geq n \geq 8$ . A formação de agregados iónicos e espécies fracamente dissociadas, bem como com o aumento do número de interacções ião-polímero (“ionic cross-linking”) são factores que condicionam a mobilidade iónica e, consequentemente, a condutividade iónica. Estudos espectroscópicos de FT-IR e FT-Raman [109, 123] revelaram que os materiais com  $n \leq 15$  apresentam elevada tendência para a associação iónica, o que explica a diminuição da condutividade iónica para composições com  $n < 8$ . Estes estudos sugerem igualmente que os aniões ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> “livres” são as principais espécies carregadas responsáveis pelo máximo de condutividade iónica neste sistema híbrido ( $15 \geq n \geq 8$ ). Analisando os resultados obtidos para os materiais híbridos dopados com LiBF<sub>4</sub> (Figura 4.75), observa-se a existência de dois máximos a  $20 \geq n \geq 10$  e  $n = 35$ . Para temperaturas superiores a 90°C, o primeiro máximo de condutividade sofre um deslocamento para  $n = 10$ . O valor da T<sub>g</sub> para a composição d-U(900)<sub>200</sub>LiBF<sub>4</sub> não foi detectado no intervalo de temperatura de operação do aparelho de DSC utilizado, dado que este tem por limite inferior a temperatura de -60°C. No caso do híbrido d-U(900)<sub>35</sub>LiBF<sub>4</sub> verifica-se uma diminuição do valor da T<sub>g</sub>, tendo sido também registada para esta composição o valor máximo de condutividade iónica. Este comportamento confirma que o mecanismo de transferência iónica está intimamente relacionado com a movimentação segmental das cadeias poliméricas, sendo consistente com a sugestão de que a presença do sal

perturba a estrutura de empacotamento das cadeias poliméricas e aumenta o volume livre no electrólito, registando-se, conseqüentemente, um aumento da condutividade iónica [25]. Em ambos os sistemas híbridos apresentados, e para as composições menos concentradas de sal ( $n \geq 40$ ), verifica-se uma diminuição da dependência da condutividade iónica e da  $T_g$  com a concentração de sal. Isto poderá significar que para esta gama de composições, as cadeias de PEO da matriz di-ureasil não interagem com os cátions ou o número de ligações  $\text{Li}^+/\text{PEO}$  não é suficiente para alterar o comportamento da matriz polimérica.

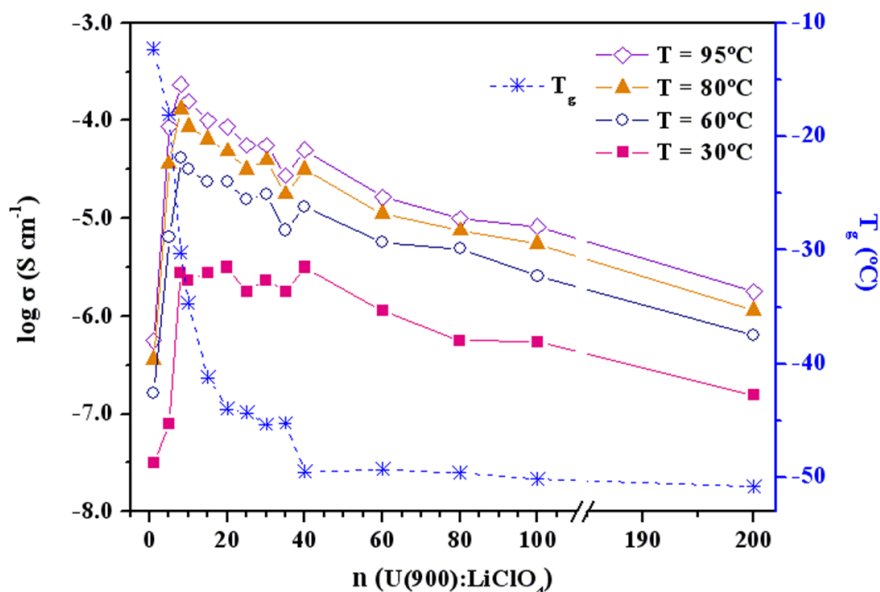


Figura 4.74. Isotérmicas de condutividade iónica e variação da temperatura de transição vítrea em função da composição do sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>.

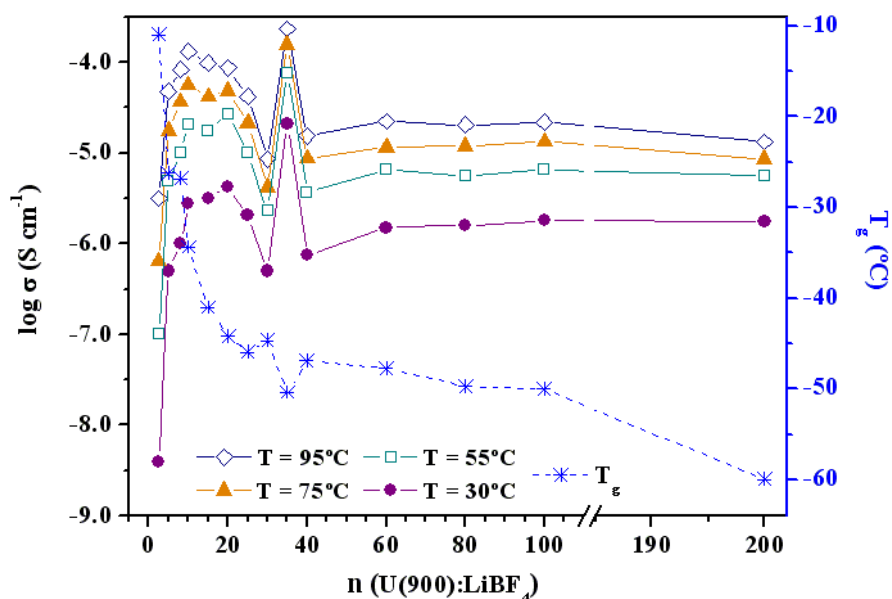


Figura 4.75. Isotérmicas de condutividade iónica e variação da temperatura de transição vítrea em função da composição do sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub>.

### 4.3.2.3. Resultados da estabilidade electroquímica

Na figura 4.76 encontram-se ilustrados os resultados dos estudos de voltmetria cíclica, realizada à temperatura ambiente, de amostras representativas dos sistemas baseados na matriz d-U(900) dopada com os sais  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_4$ . Os resultados foram obtidos durante o primeiro ciclo de varrimento, desde 0V até ao limite de decomposição anódico. Os electrólitos baseados em  $\text{LiClO}_4$  (Figura 4.76 a)) e na composição  $\text{d-U(900)}_{10}\text{LiBF}_4$  (Figura 4.76 b)) apresentaram uma boa estabilidade electroquímica, não se observando qualquer oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 4.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). A composição  $\text{d-U(900)}_{60}\text{LiBF}_4$  (Figura 4.76 b)) é a que apresenta menor estabilidade electroquímica (4.0 V *versus*  $\text{Li/Li}^+$ ), embora sejam valores de potencial perfeitamente aceitáveis para possíveis aplicações em dispositivos electroquímicos. Os picos catódicos observados a aproximadamente 2.5 V e a 4.0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), para as composições  $\text{d-U(900)}_n\text{LiClO}_4$  ( $n = 8$  e  $10$ ), podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição. A mesma justificação pode ser dada para o pico catódico observado a 3.8 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) no voltamograma da composição  $\text{d-U(900)}_{60}\text{LiBF}_4$ . Estes resultados confirmam assim a aplicabilidade dos sistemas  $\text{d-U(900)}_n\text{LiX}$  ( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) em dispositivos electroquímicos.

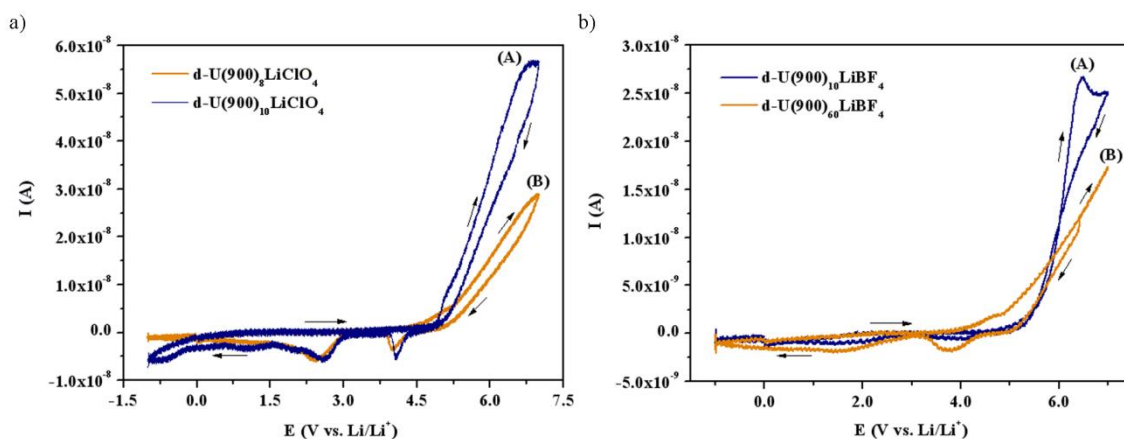


Figura 4.76. Voltamogramas de electrólitos representativos dos sistema híbridos  $\text{d-U(900)LiX}$ : a)  $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $n = 10$  (A) e  $n = 8$  (B); b)  $X = \text{BF}_4^-$ ,  $n = 10$  (A) e  $n = 60$  (B), obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microelectrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

### 4.3.3. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600) e sais de lítio

Na figura 4.77, encontram-se ilustradas algumas composições de SPEs preparados a partir da matriz híbrida d-U(600). Neste conjunto de materiais verificou-



se que todos eles apresentavam elevada transparência, destacando-se o facto de a coloração dos híbridos baseados em  $\text{LiBF}_4$  ser amarela bastante ténue. Nesta secção, serão apresentados os resultados obtidos da caracterização térmica e electroquímica dos SPEs baseados na matriz d-U(600) e nos sais  $\text{LiTFSI}$  e  $\text{LiBF}_4$ , dado que as propriedades térmicas, mecânicas e electroquímicas destes materiais se destacaram no conjunto de SPEs preparados no âmbito deste trabalho.

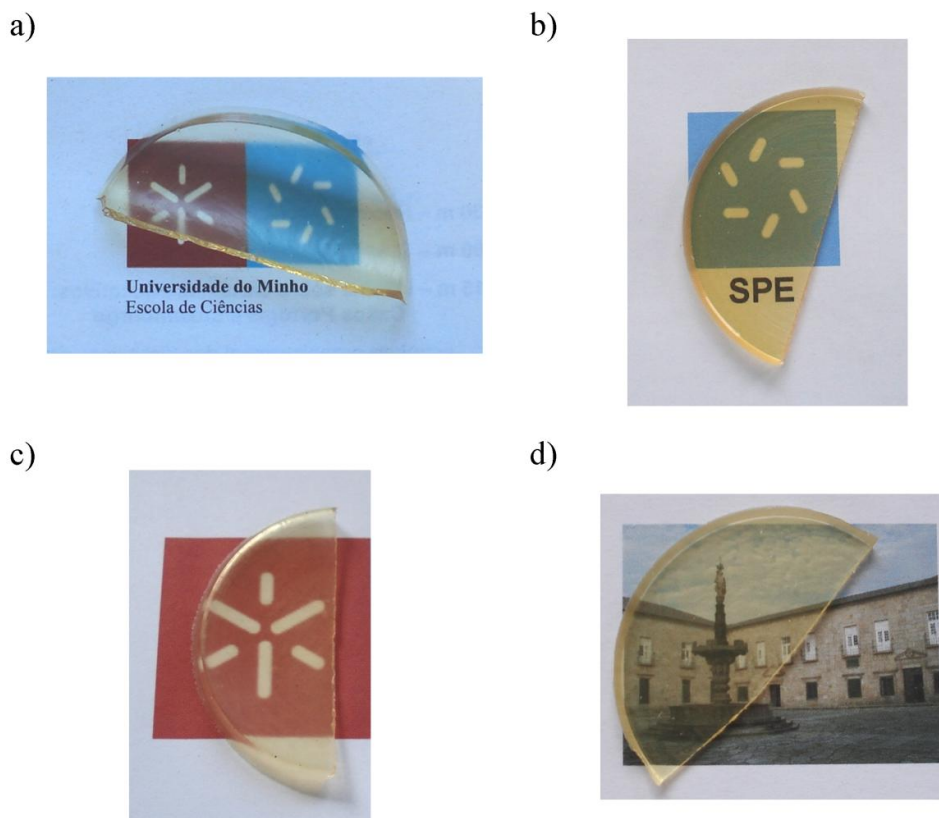


Figura 4.77. Imagens de composições dos sistemas híbridos preparados: a)  $\text{d-U}(600)_{40}\text{LiClO}_4$ ; b)  $\text{d-U}(600)_{35}\text{LiTFSI}$ ; c)  $\text{d-U}(600)_{200}\text{LiBF}_4$ ; d)  $\text{d-U}(600)_{25}\text{LiSbF}_6$ .

#### 4.3.3.1. Resultados das análises térmicas

As curvas de DSC dos sistemas híbridos  $\text{d-U}(600)_n\text{LiTFSI}$  e  $\text{d-U}(600)_n\text{LiBF}_4$  são apresentadas na figura 4.78.

A análise dos resultados obtidos para o sistema  $\text{d-U}(600)_n\text{LiTFSI}$  (Figura 4.78 a)) sugere que os materiais preparados são completamente amorfos, dado que não se registam picos endotérmicos associados à fusão da matriz polimérica ou de complexos polímero-sal. A amorficidade dos materiais preparados constitui, por si só, uma evidência das vantagens da estratégia híbrida na preparação de SPEs, comparativamente aos materiais baseados no polímero PEO. No caso dos materiais

híbridos dopados com  $\text{LiBF}_4$  (Figura 4.78 b)), a análise dos termogramas apresentados sugere que as amostras com  $200 \geq n \geq 2.5$  são completamente amorfas, dado que para além da degradação térmica a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , não ocorre qualquer outro efeito térmico no intervalo de temperaturas estudado ( $25^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ ). No entanto, e de acordo com as análises de XRD e estudos espectroscópicos efectuados [124], verificou-se a formação de um complexo cristalino polímero-sal para as composições mais concentradas de sal ( $n \leq 10$ ). Este complexo cristalino deverá ser estequiometricamente diferente do complexo cristalino formado no sistema  $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$  [116, 117], dado que para os SPEs baseados na matriz PEO (com  $2 < n < 4$  e  $n = 3.5$ ) se observa um pico de fusão centrado a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ .

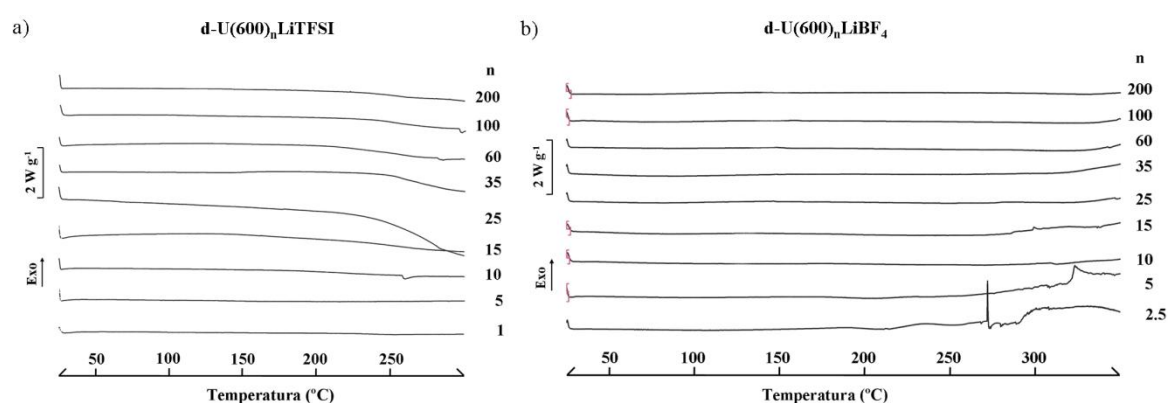


Figura 4.78. Termogramas de DSC dos electrólitos baseados nos sistemas híbridos  $\text{d-U}(600)_n\text{LiTFSI}$  a) e  $\text{d-U}(600)_n\text{LiBF}_4$  b).

Os resultados obtidos das análises de TGA de amostras representativas do sistema baseado na matriz  $\text{d-U}(600)$  e dopado com  $\text{LiTFSI}$  e  $\text{LiBF}_4$ , encontram-se representados na figura 4.79.

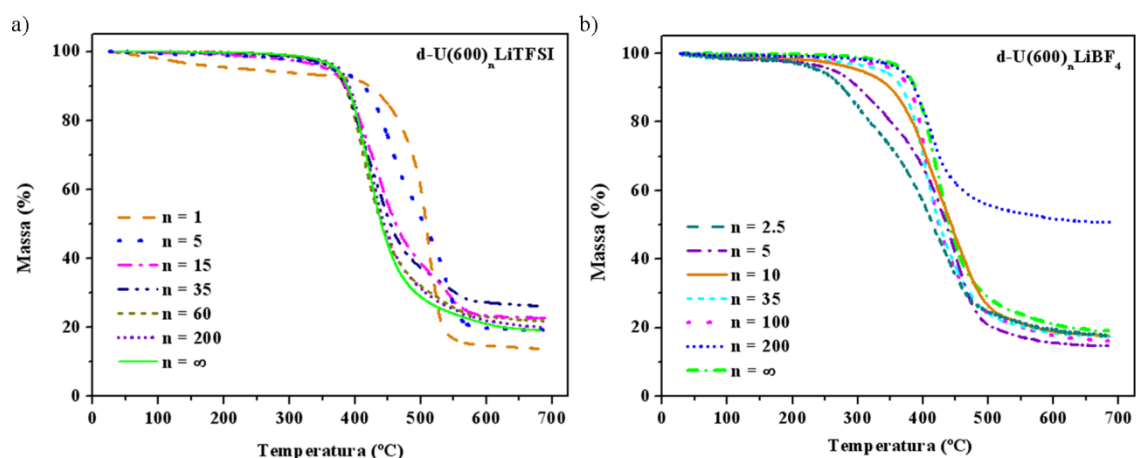


Figura 4.79. Termogramas obtidos das análises de TGA dos electrólitos baseados nos sistemas híbridos  $\text{d-U}(600)_n\text{LiTFSI}$  a) e  $\text{d-U}(600)_n\text{LiBF}_4$  b).

Relativamente ao sistema d-U(600)<sub>n</sub>LiTFSI, observa-se que a matriz d-U(600) é termicamente menos estável do que as amostras mais concentradas de sal ( $n = 1$  e  $5$ ). Observando o termograma da composição d-U(600)<sub>1</sub>LiTFSI, verifica-se uma pequena perda de massa (5%) a aproximadamente 50°C, correspondente à libertação de solventes ou água utilizado na síntese dos materiais, seguida de uma perda de massa intensa a 380°C. No caso das amostras com  $60 \geq n \geq 5$  o processo de degradação térmico ocorre em duas etapas, sendo a primeira caracterizada por uma maior variação de massa (aproximadamente 55%). A degradação térmica das amostras com  $n > 60$  ocorre numa só etapa e a temperaturas inferiores à da matriz hospedeira. Estes resultados indicam, assim, que a presença de elevada concentração do sal LiTFSI exerce um efeito estabilizador sobre a matriz híbrida em atmosfera inerte. No caso dos materiais híbridos baseados em LiBF<sub>4</sub>, a análise dos termogramas apresentados permite demonstrar que os híbridos menos concentrados de sal correspondem às amostras termicamente mais estáveis deste sistema, sendo que o seu processo de degradação térmico é iniciado a temperaturas superiores à da matriz hospedeira. A adição de elevadas concentrações de sal torna os materiais termicamente menos estáveis. Os termogramas das amostras com  $2.5 \geq n \geq 10$  exibem uma pequena perda de massa (aproximadamente 2%) a 50°C, associada à libertação de solventes (água, etanol e THF), sendo que o seu processo de degradação térmico é iniciado a temperaturas superiores a 200°C. As composições com  $n > 10$  exibem um processo de degradação térmico numa única etapa, a temperaturas superiores a 240°C.

#### 4.3.3.2. Resultados de condutividade iónica

Nas figuras 4.80 e 4.81 encontram-se representados os resultados da variação da condutividade iónica com a temperatura para os sistemas híbridos d-U(600)<sub>n</sub>LiTFSI e d-U(600)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub>, respectivamente. À temperatura de 30°C, a composição mais condutora do sistema híbrido dopado com LiTFSI é a d-U(600)<sub>15</sub>LiTFSI ( $6.65 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ) (Figura 4.80). A 97°C a composição que apresenta o valor de condutividade iónica mais elevado é a d-U(600)<sub>5</sub>LiTFSI ( $6.66 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ). Apesar dos resultados de condutividade iónica apresentados por este sistema híbrido serem inferiores aos reportados por M. Armand e seus colaboradores [120] para o sistema PEO<sub>n</sub>LiTFSI, a estratégia híbrida permite a obtenção de materiais e com boas propriedades mecânicas. No caso do sistema híbrido d-U(600)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> (Figura 4.81), a composição mais condutora em todo o intervalo de temperaturas estudado é a d-U(600)<sub>35</sub>LiBF<sub>4</sub> ( $2.40 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  e  $6.45 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a 25°C e a 100°C, respectivamente). Comparativamente aos estudos apresentados por Zahurak et al. [116] e Chiodelli et al.

[117], o sistema híbrido caracterizado nesta secção apresenta resultados de condutividade iónica da mesma ordem de grandeza dos materiais análogos baseados na matriz PEO, à temperatura ambiente. Este resultado era esperado, uma vez que devido à cristalinidade apresentada pelo polímero PEO de elevada massa molecular, os materiais baseados nesta matriz hospeira apresentam, geralmente, baixas condutividades iónicas a temperaturas inferiores a 60°C. Para temperaturas mais elevadas, a matriz PEO dopada com  $\text{LiBF}_4$  apresenta resultados de condutividade iónica mais elevados que o sistema híbrido  $\text{d-U}(600)_n\text{LiBF}_4$ . Isto deve-se ao facto de acima da sua temperatura de fusão, as cadeias de PEO se encontrarem num estado mais desordenado, contribuindo assim para um aumento da mobilidade iónica. Além disso, as cadeias oxietilénicas da matriz  $\text{d-U}(600)$  são consideravelmente mais pequenas do que as da matriz PEO, contribuindo para que os resultados de condutividade iónica sejam inferiores a temperaturas mais elevadas.

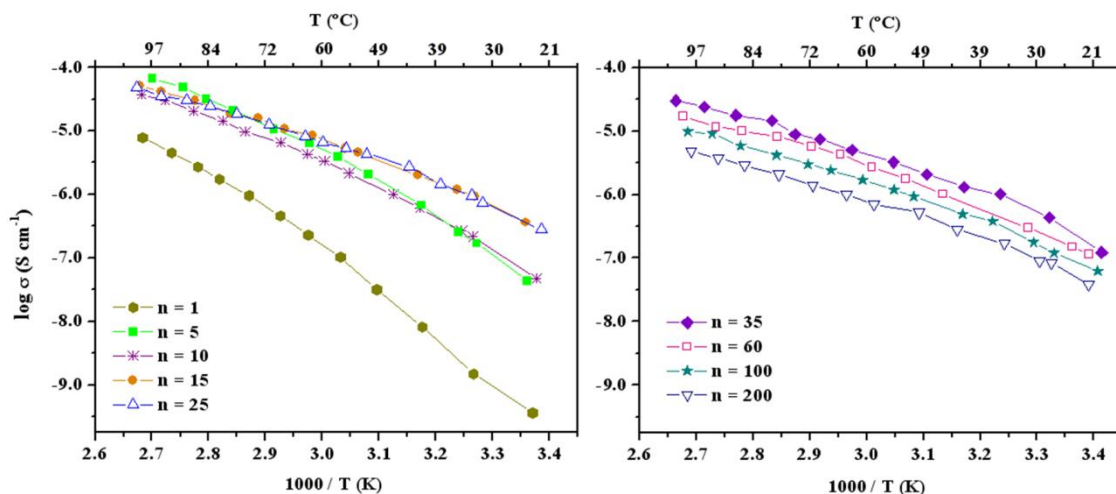


Figura 4.80. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura do sistema  $\text{d-U}(600)_n\text{LiTFSI}$ .

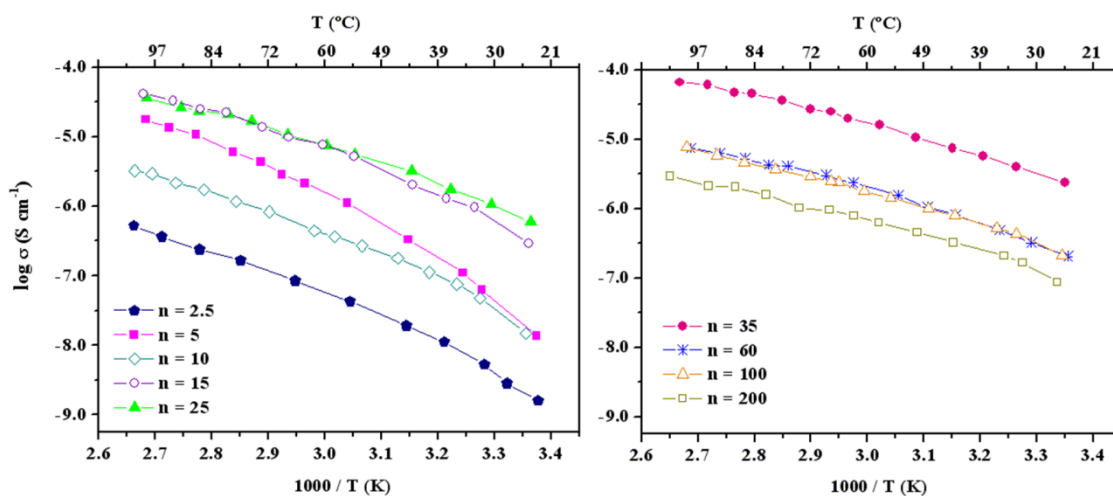


Figura 4.81. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura do sistema  $\text{d-U}(600)_n\text{LiBF}_4$ .

As curvas isotérmicas de condutividade do sistema híbrido dopado com LiTFSI (Figura 4.82) exibem um máximo de condutividade iónica para composições com  $35 \geq n \geq 15$  a  $30^\circ\text{C}$ . Para temperaturas superiores a  $75^\circ\text{C}$ , verifica-se a existência de um novo máximo de condutividade para a amostra  $n = 5$ . Na figura 4.83, encontram-se representadas as curvas isotérmicas de condutividade do sistema  $d\text{-U}(600)_n\text{LiBF}_4$ , verificando-se a existência de um máximo de condutividade iónica para  $n = 35$  a temperaturas inferiores a  $55^\circ\text{C}$ . Para valores de temperaturas mais elevados observa-se a existência de um outro máximo de condutividade iónica a  $n = 5$ . Os resultados das temperaturas de transição vítrea ilustrados na figuras 4.82 e 4.83, demonstram que para as amostras com  $n > 35$  o transporte iónico praticamente não depende da quantidade de sal adicionada aos sistemas híbridos. Assim, é possível observar-se que os valores de condutividade iónica e  $T_g$ , para estas composições, quase não sofrem alterações, o que poderá sugerir que possivelmente só ocorrem interacções significativas entre as espécies iónicas e as cadeias da matriz polimérica a elevadas concentrações de sal. Aliás, este efeito é visível no caso das amostras com  $n < 15$ , onde a reduzida mobilidade das cadeias poliméricas, provocada por interacções entre os centros coordenadores da matriz polimérica e os catiões, se traduz num aumento acentuado do valor da  $T_g$ . No caso da composição  $d\text{-U}(600)_{15}\text{LiTFSI}$ , verifica-se uma diminuição do valor da  $T_g$ , sendo que esta composição está associada a um máximo de condutividade. Este comportamento confirma que a movimentação segmental das cadeias da matriz polimérica influencia a movimentação dos iões nos electrólitos do sistema híbrido  $d\text{-U}(600)_n\text{LiTFSI}$ .

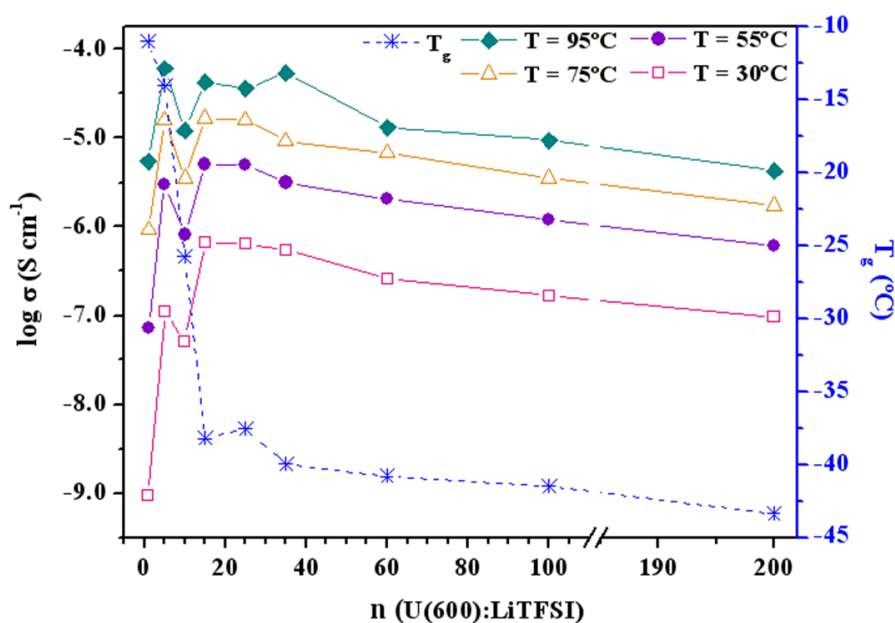


Figura 4.82. Isotérmicas de condutividade iónica e variação da temperatura de transição vítrea em função da composição do sistema  $d\text{-U}(600)_n\text{LiTFSI}$ .

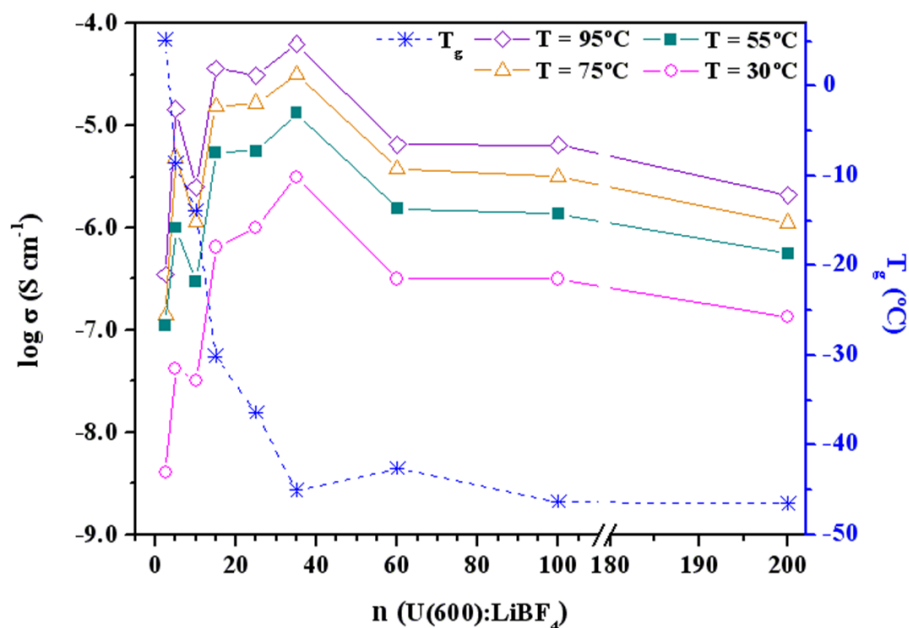


Figura 4.83. Isotérmicas de condutividade iônica e variação da temperatura de transição vítrea em função da composição do sistema d-U(600)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub>.

#### 4.3.3.3. Resultados da estabilidade electroquímica

Os resultados dos estudos de voltametria cíclica, realizada à temperatura ambiente, de amostras representativas dos sistemas baseados na matriz d-U(600) dopada com os sais LiTFSI e LiBF<sub>4</sub> encontram-se ilustrados na figura 4.84. Os resultados foram obtidos durante o primeiro ciclo de varrimento, desde 0V até ao limite de decomposição anódico. Os electrólitos baseados na matriz hospedeira d-U(600) apresentam uma boa estabilidade electroquímica, sendo que o limite de estabilidade anódico dos híbridos dopados com LiTFSI (Figura 4.84 a)) e da amostra d-U(600)<sub>10</sub>LiBF<sub>4</sub> (Figura 4.84 b)) é de aproximadamente 4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). No caso da composição d-U(600)<sub>35</sub>LiBF<sub>4</sub> (Figura 4.84 b)) não se observa qualquer oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 4.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). À semelhança dos híbridos baseados nas matrizes d-U(2000) e d-U(900), são igualmente observados picos na região catódica para potenciais entre 0V e 4.5V, que podem ser atribuídos à redução de produtos de decomposição. Estes resultados são encorajadores, na medida em que nos permitem concluir que o domínio de estabilidade redox dos SPEs baseados nos sistemas d-U(600)<sub>n</sub>LiX (X = TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) é adequado para a sua aplicação em dispositivos electroquímicos.

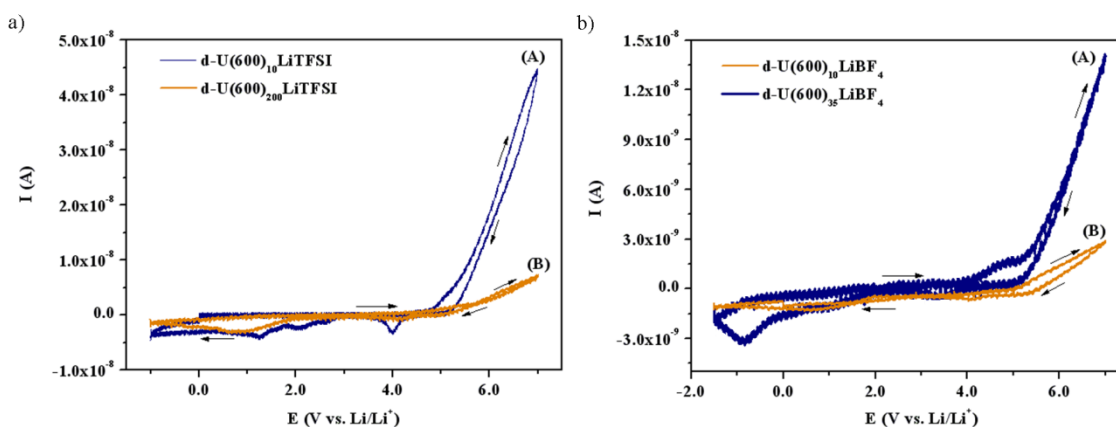


Figura 4.84. Voltamogramas de electrólitos representativos dos sistema híbridos d-U(600)LiX: a)  $X = \text{TFSI}^-$ ,  $n = 10$  (A) e  $n = 200$  (B); b)  $X = \text{BF}_4^-$ ,  $n = 35$  (A) e  $n = 10$  (B), obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microelectrodo de ouro com  $25\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

#### 4.3.4. Comparação dos sistemas d-U(Y)<sub>n</sub>LiX, em que Y= 2000, 900 e 600 e X= $\text{ClO}_4^-$ , $\text{TFSI}^-$ , $\text{BF}_4^-$ e $\text{SbF}_6^-$

Neste trabalho foram preparadas diferentes matrizes híbridas di-ureasils dopadas com diferentes sais de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiBF}_4$  e  $\text{LiSbF}_6$ ). Como forma de sistematizar os resultados obtidos, assim como estudar o efeito do comprimento da cadeia oxietilénica nos materiais preparados, foram elaboradas figuras que comparam os resultados das análises térmicas e electroquímicas de SPEs baseados em diferentes matrizes híbridas e dopados com o mesmo sal de lítio.

##### 4.3.4.1. Resultados das análises térmicas

Nas figuras 4.85 a 4.88 encontram-se ilustrados os resultados das análises térmicas dos sistemas d-U(Y)<sub>n</sub>LiX, em que Y= 2000, 900 e 600 e X=  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{SbF}_6^-$ . A inclusão destas figuras tem como objectivo a comparação dos resultados obtidos dos electrólitos baseados nas diferentes matrizes híbridas e dopados com o mesmo sal de lítio. A partir destes dados, é possível observar o efeito da presença de um sal de lítio na temperatura de degradação e na  $T_g$  dos materiais, assim como a influência do comprimento dos segmentos oxietilénicos nas propriedades térmicas dos mesmos.

Relativamente à temperatura de degradação dos materiais híbridos preparados, é possível verificar-se que presença do sal  $\text{LiTFSI}$  (Figura 4.86 a)), sobretudo em

elevadas concentrações, exerce um efeito estabilizador sobre as diferentes matrizes hospedeiras. Este efeito é também observado na adição de elevadas concentrações de  $\text{LiClO}_4$  à matriz híbrida d-U(2000) (Figura 4.85 a)). No caso do sal  $\text{LiBF}_4$  (Figura 4.87 a)), verifica-se que este sal estabiliza as matrizes d-U(900) e d-U(600), quando presente em baixas concentrações. Relativamente aos híbridos dopados com  $\text{LiSbF}_6$  (Figura 4.88 a)), verifica-se que o aumento da concentração de sal nas amostras torna os sistemas híbridos termicamente menos estáveis. No entanto, e para as amostras com  $n \geq 15$ , baseadas na matriz híbrida d-U(600), verifica-se que a sua temperatura de degradação térmica é superior à da matriz hospedeira. Assim, o sal  $\text{LiSbF}_6$  torna este sistema híbrido mais estável sob atmosfera inerte.

Nas figuras 4.85 a 4.88 b) encontram-se representados os valores da  $T_g$  dos sistemas híbridos d-U(Y)<sub>n</sub>LiX (em que Y= 2000, 900 e 600 e X=  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{SbF}_6^-$ ). A partir dos dados obtidos, é possível observar-se que a incorporação dos sais de lítio utilizados na preparação dos materiais híbridos estudados provoca um aumento da  $T_g$  dos materiais, sobretudo quando adicionados em elevadas concentrações. Assim, e como foi referido nas secções anteriores, o aumento da quantidade de sal nos electrólitos origina um aumento do número de interacções polímero-ião-polímero (“ionic cross-linking”), resultando numa diminuição da mobilidade dos segmentos de cadeia da matriz hospedeira e, conseqüentemente, no deslocamento da  $T_g$  para valores mais elevados. Em termos das propriedades mecânicas dos materiais obtidos, o aumento do valor da  $T_g$  resulta em electrólitos menos flexíveis, tornando assim menos viável a sua aplicação em dispositivos electroquímicos. A análise das figuras 4.85 a 4.88 b), permite ainda verificar que nos sistemas híbridos estudados os electrólitos baseados na matriz d-U(2000) apresentam os valores de  $T_g$  mais baixos, sendo que os materiais preparados a partir da matriz d-U(600) apresentam valores de  $T_g$  mais elevados. Além disso, o aumento dos valores da  $T_g$  com a adição de sal à matriz hospedeira é mais pronunciado para as matrizes híbridas que possuem segmentos de cadeia oxietilénicos mais pequenos. Estes resultados podem ser explicados pelo facto da matriz d-U(600) possuir cadeias de PEO mais pequenas que as da matriz d-U(2000), resultando numa restrição da mobilidade segmental das cadeias poliméricas e o conseqüente deslocamento da temperatura de transição vítrea para valores mais elevados. A única excepção verifica-se no sistema d-U(600)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub>, onde para composições com  $100 > n > 25$  e  $10 \geq n \geq 5$  os valores da  $T_g$  são inferiores aos híbridos baseados na matriz d-U(900).



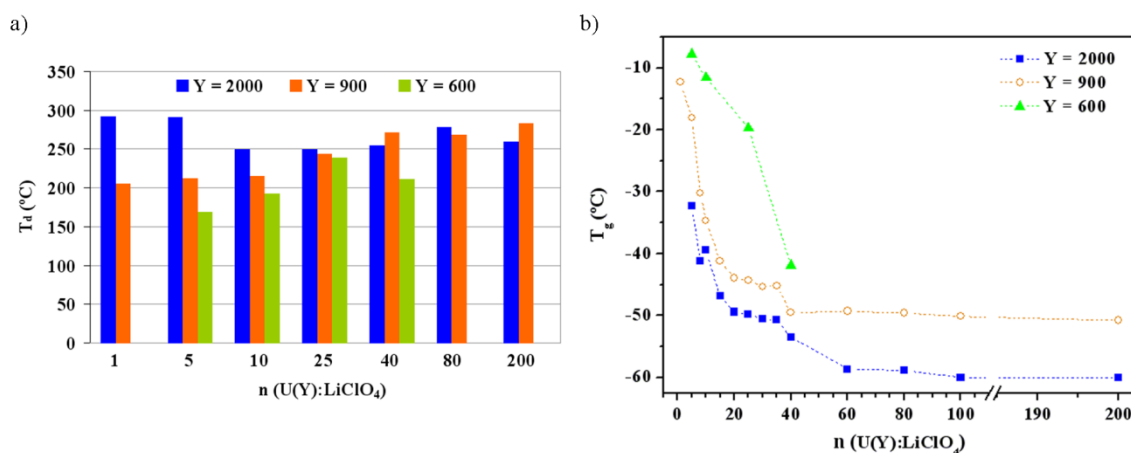


Figura 4.85. Temperatura “onset” de degradação a) e variação da  $T_g$  com a composição b) dos electrólitos dopados com LiClO<sub>4</sub> e baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

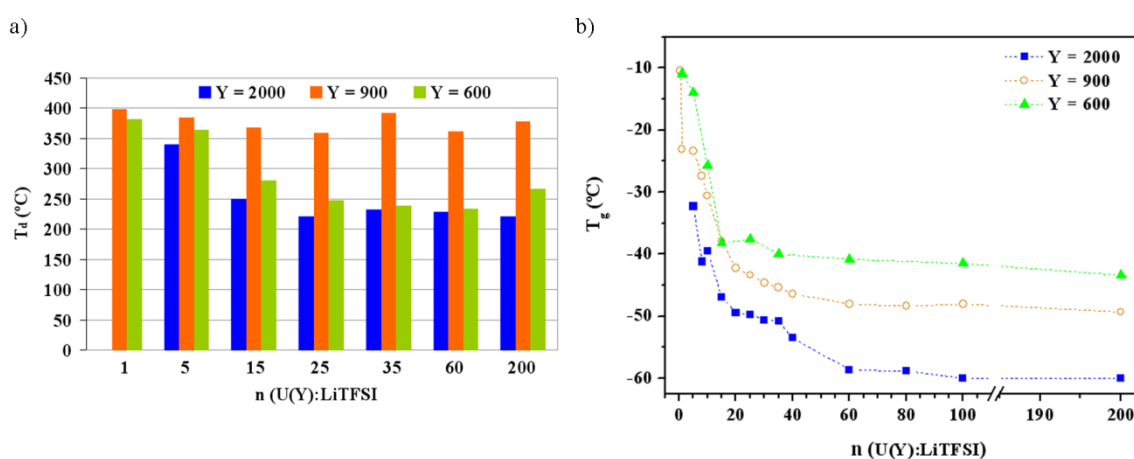


Figura 4.86. Temperatura “onset” de degradação a) e variação da  $T_g$  com a composição b) dos electrólitos dopados com LiTFSI e baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

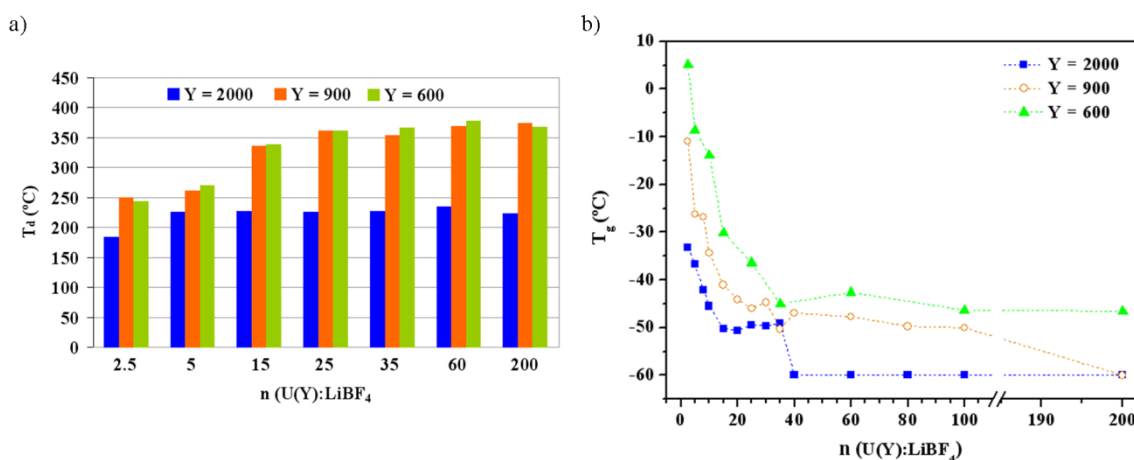


Figura 4.87. Temperatura “onset” de degradação a) e variação da  $T_g$  com a composição b) dos electrólitos dopados com LiBF<sub>4</sub> e baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

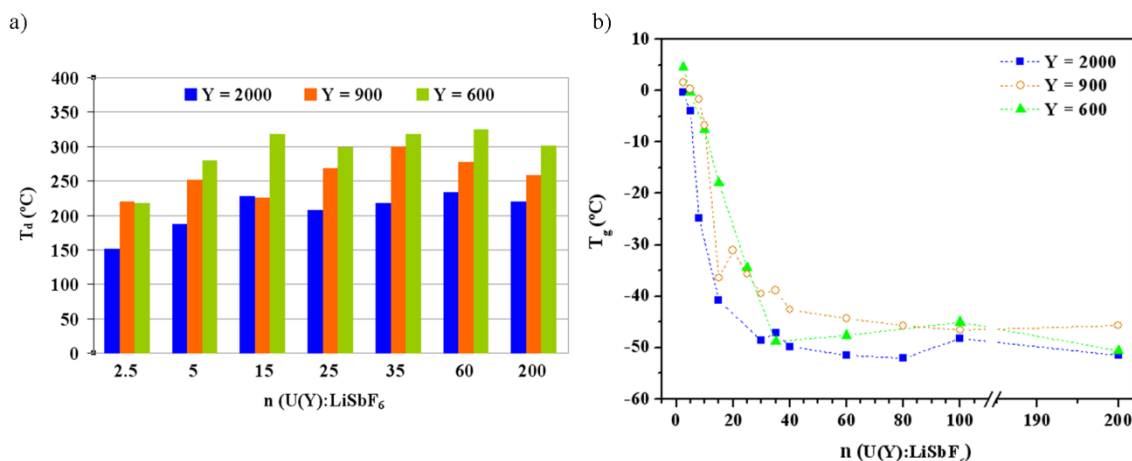
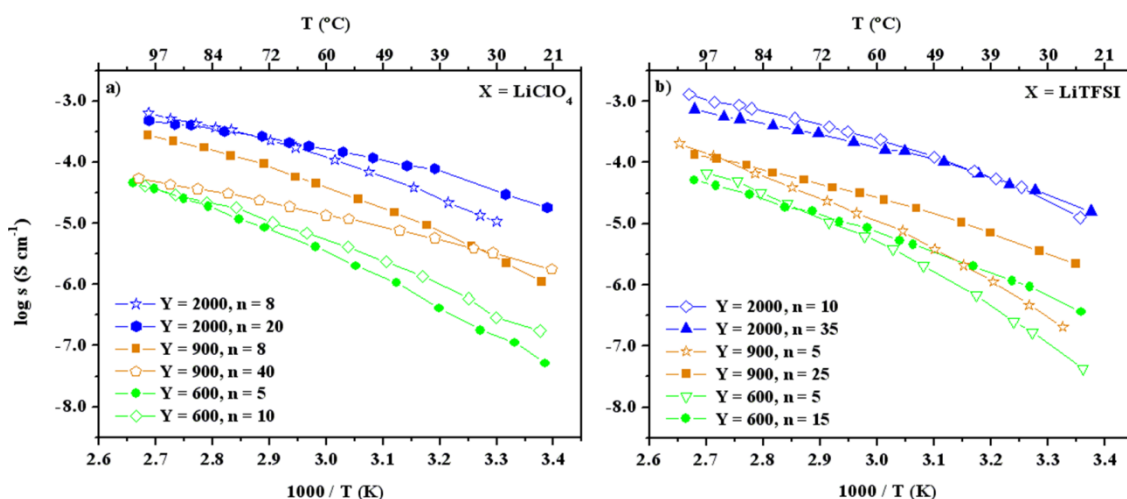


Figura 4.88. Temperatura “onset” de degradação a) e variação da  $T_g$  com a composição b) dos electrólitos dopados com  $LiSbF_6$  e baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600).

#### 4.3.4.2. Resultados de condutividade iónica

Na figura 4.89 encontram-se representados os resultados de condutividade iónica das amostras dos sistemas d-U(Y)<sub>n</sub>LiX (em que Y= 2000, 900 e 600 e X=  $ClO_4^-$ , TFSI<sup>-</sup>,  $BF_4^-$  e  $SbF_6^-$ ) que apresentam os valores de condutividade iónica mais elevados à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas. Estas figuras permitem a comparação da condutividade iónica apresentada pelas amostras baseadas em diferentes matrizes hospedeiras e dopadas com o mesmo sal de lítio. Analisando os resultados obtidos, é possível verificar que em todos os sistemas híbridos estudados, a condutividade iónica dos híbridos baseados na matriz d-U(2000) é superior à dos híbridos baseados nas restantes matrizes, sendo que os materiais baseados na matriz d-U(600) apresentam os resultados mais baixos de condutividade iónica. Estes resultados eram esperados, dado que a condutividade iónica dos electrólitos poliméricos depende da mobilidade segmental das cadeias poliméricas para o transporte da espécie iónica. Como as cadeias oxietilénicas da matriz d-U(600) são mais pequenas do que as das matrizes d-U(900) e d-U(2000), a mobilidade dos segmentos poliméricos é inferior, resultando numa maior restrição em termos da mobilidade das espécies iónicas. Este efeito foi igualmente observado por Dahmouche e seus colaboradores [81] para os sistemas híbridos de classe II: sílica-PEG<sub>200</sub>, sílica-PEG<sub>800</sub> e sílica-PEG<sub>1900</sub>. Verifica-se, no entanto, uma excepção nos sistemas dopados com LiTFSI (Figura 4.89 b)), onde a condutividade iónica da amostra d-U(600)<sub>15</sub>LiTFSI é superior à da composição d-U(900)<sub>5</sub>LiTFSI, para valores de temperatura inferiores a 45°C.

Um outro aspecto relevante na discussão da condutividade iónica dos electrólitos poliméricos, relaciona-se com os valores de  $n$  para os quais se verificam os máximos de condutividade iónica. M. Popall e H. Durand [125] prepararam sistemas híbridos de classe II e demonstraram que os valores máximos de condutividade iónica apresentados por estes materiais são obtidos para valores de  $n = 5$ . Dahmouche e seus colaboradores [81] demonstraram que o máximo de condutividade iónica para materiais híbridos de classe I se situava para composições com  $n = 8$ , enquanto que para amostras híbridas de classe II este máximo de condutividade iónica ocorria para  $n = 15$ . No caso dos materiais híbridos baseados nos precursores d-UPTES de diferentes massas moleculares e em 3-(glicidiloxipropil)-trimetoxilsilano (GLYMO) [122], H.-M. Kao e seus colaboradores apresentaram como máximos de condutividade iónica as composições  $Z = 32$  para os sistemas híbridos G(1)-U(2000)-Z e G(1)-U(900)-Z e  $Z = 24$  para o sistema G(1)-U(600), à temperatura de 30°C. Para temperaturas superiores a 60°C e no caso dos sistemas híbridos G(1)-U(2000)-Z e G(1)-U(900)-Z, estes máximos de condutividade iónica são deslocados para  $Z = 16$ . Relativamente aos sistemas di-uresil apresentados neste trabalho, os máximos de condutividade iónica variam de acordo com a matriz híbrida utilizada e com o sal dopante. Assim, verifica-se que no caso das matrizes d-U(600) dopada com os sais  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$  e  $\text{LiSbF}_6$  os máximos de condutividade iónica correspondem a valores de  $n$  mais baixos do que para as restantes matrizes. Na análise da figura 4.89, verifica-se também que, no geral, para temperaturas elevadas os valores máximos de condutividade iónica são observados para valores de  $n$  inferiores.



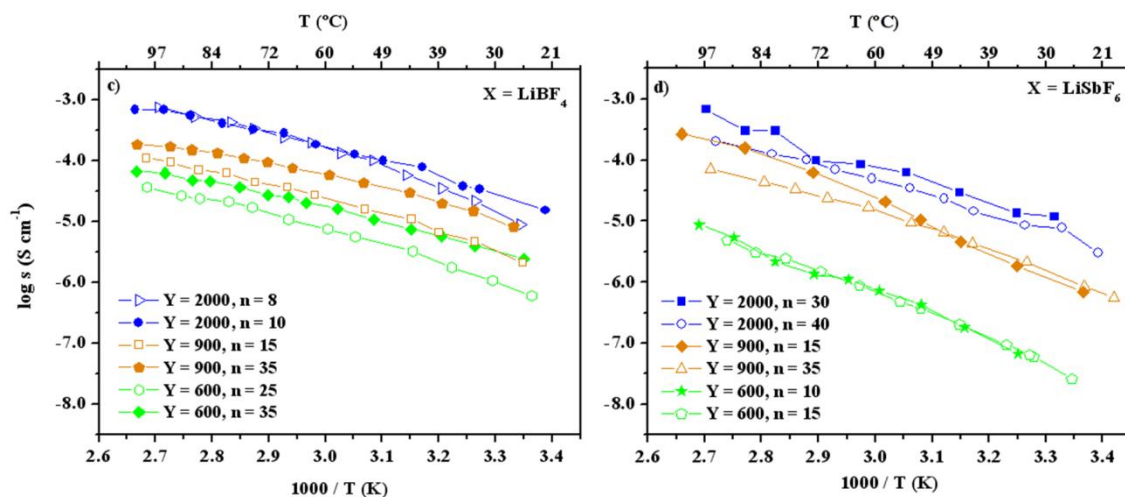


Figura 4.89. Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura das composições dos sistemas d-U(Y)<sub>n</sub>LiX (em que Y= 2000, 900 e 600 e X= ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) que apresentam os valores de condutividade iónica mais elevados à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas.

#### 4.3.4.3. Resultados da estabilidade electroquímica

Os resultados dos estudos de voltametria cíclica, realizada à temperatura ambiente, dos sistemas baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) dopadas com sais de lítio encontram-se ilustrados na figura 4.90. Como termo de comparação, são representados os resultados de estabilidade electroquímica para a composição n = 10 dos diferentes sistemas híbridos estudados. Os electrólitos representados apresentam uma boa estabilidade electroquímica, sendo que no geral, e à excepção da amostra d-U(600)<sub>10</sub>LiSbF<sub>6</sub>, verifica-se que os electrólitos baseados na matriz d-U(2000) apresentam maior estabilidade electroquímica do que os híbridos baseados nas restantes matrizes hospedeiras. Verifica-se também que, nas diferentes matrizes híbridas dopadas com o mesmo sal, se observam picos catódicos a potenciais semelhantes, o que poderá indicar que ocorre a redução de produtos de degradação quimicamente idênticos. Na região catódica é ainda possível observar-se a redução do catião Li<sup>+</sup> a aproximadamente -0.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>). Estes resultados são assim consistentes com os resultados de condutividade iónica e das análises térmicas que confirmam a aplicabilidade destes materiais em dispositivos tecnológicos.

Os estudos de estabilidade electroquímica efectuados neste trabalho foram realizados com o objectivo de avaliar o domínio de estabilidade redox dos SPEs preparados. Outros estudos poderão ser efectuados no futuro como forma de complementar os resultados apresentados neste trabalho. Assim, seria interessante

realizar estudos de estabilidade electroquímica que incluíssem vários ciclos de varrimento e diferentes velocidades de varrimento. Seria igualmente relevante em termos dos resultados obtidos observar a estabilidade electroquímica dos electrólitos a diferentes temperaturas. Neste caso, a montagem utilizada teria de sofrer algumas modificações por forma a permitir a realização deste estudo. Outra linha de investigação cujos resultados poderão ser interessantes, diz respeito ao estudo da impedância electroquímica da célula Li/electrólito polimérico/Li após a realização de ciclos de oxidação/redução do lítio num intervalo de potenciais entre -1 e 1V, à semelhança da experiência efectuada por M. Alamgir e seus colaboradores para o sistema PAN-EC/PC-LiAsF<sub>6</sub> [126].

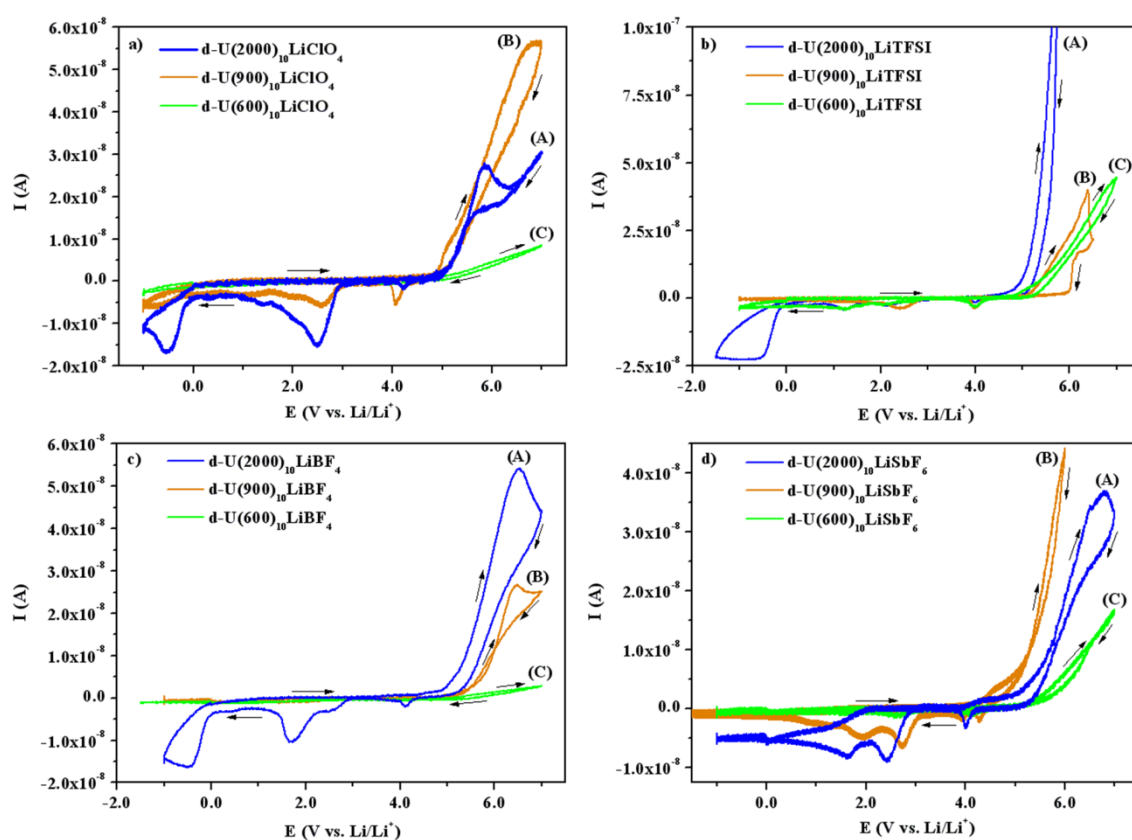


Figura 4.90. Voltamogramas das composições com  $n = 10$  dos sistemas híbridos d-U(Y)<sub>n</sub>LiX: a) d-U(2000)<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub> (A), d-U(900)<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub> (B), d-U(600)<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub> (C); b) d-U(2000)<sub>10</sub>LiTFSI (A), d-U(900)<sub>10</sub>LiTFSI (B), d-U(600)<sub>10</sub>LiTFSI (C); c) d-U(2000)<sub>10</sub>LiBF<sub>4</sub> (A), d-U(900)<sub>10</sub>LiBF<sub>4</sub> (B), d-U(600)<sub>10</sub>LiBF<sub>4</sub> (C); d) d-U(2000)<sub>10</sub>LiSbF<sub>6</sub> (A), d-U(900)<sub>10</sub>LiSbF<sub>6</sub> (B), d-U(600)<sub>10</sub>LiSbF<sub>6</sub> (C), obtidos à temperatura ambiente, utilizando um microelectrodo de ouro com 25 $\mu\text{m}$  de diâmetro vs.  $\text{Li/Li}^+$  (velocidade de varrimento =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; direcção inicial de varrimento: anódica).

#### 4.4. Aplicação de SPEs em dispositivos electrocrómicos

Como foi discutido no Capítulo 1, um dos campos de aplicação dos electrólitos poliméricos sólidos é em dispositivos electrocrómicos (ECDs), em particular em janelas inteligentes (“smart windows”). Uma das condições necessárias à utilização de electrólitos poliméricos em janelas electrocrómicas, relaciona-se com a sua transparência. Os electrólitos poliméricos propostos para aplicação em ECDs devem exibir elevada transmissão na zona do visível, devendo também ser quimicamente inertes e electroquimicamente estáveis. Dependendo do tipo de aplicação, os electrólitos devem cumprir outros pré-requisitos. Por exemplo, em dispositivos de transmissão de informação é necessário que o electrólito forneça uma resposta rápida em termos de condução iónica, o que pressupõe elevada densidade de corrente [127]. Neste caso, os materiais que apresentam melhores resultados de condutividade iónica, como os electrólitos líquidos, são os mais adequados para este tipo de aplicações, embora associado a este tipo de electrólitos surjam problemas como derrame ou vaporização do electrólito. Em algumas aplicações mais específicas que envolvem ecrans de grandes áreas e que não requeiram tempos de resposta rápida (aproximadamente 1s), como é o caso dos painéis de informação para aeroportos ou estações de comboio e painéis de publicidade, podem ser aplicados electrólitos poliméricos que apresentem valores de condutividade iónica moderados. No caso das janelas inteligentes podem ser aplicados electrólitos poliméricos com condutividade iónica na ordem dos  $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  (tempo de resposta de aproximadamente 100s) [1, 127]. A vantagem da aplicação de SPEs em dispositivos electrocrómicos, relaciona-se com o facto de serem materiais que desempenham uma tripla função: condutores iónicos, separadores e com bom poder adesivo de forma a garantir um bom contacto entre os diferentes componentes dos ECDs. Além disso, pelo facto de serem materiais no estado sólido, problemas relacionados com o derrame e evaporação de solventes já não se colocam. Finalmente, os SPEs apresentam-se como materiais flexíveis e na forma de filmes finos, facilitando desta forma a sua aplicação em dispositivos de grandes áreas.

Neste trabalho, foram desenvolvidos protótipos de dispositivos electrocrómicos baseados em SPEs para possíveis aplicações em janelas inteligentes. Os SPEs utilizados nestes dispositivos foram preparados pelo método de deposição e pelo processo sol-gel.

#### 4.4.1. SPEs baseados em p(TMC) e sais de lítio

Nesta secção serão apresentados os resultados da caracterização óptica dos protótipos de dispositivos electrocrómicos baseados em SPEs preparados pelo método de deposição. Os electrólitos poliméricos utilizados nestes dispositivos são baseados na matriz p(TMC) e nos sais  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  e  $\text{LiTFSI}$ . A escolha destes materiais para aplicação em dispositivos electrocrómicos residuiu no facto de serem SPEs muito transparentes e flexíveis, permitindo deste modo um bom contraste óptico e uma boa adaptação à estrutura do dispositivo montado. As composições dos electrólitos aplicados nos dispositivos electrocrómicos foram escolhidas tendo em conta os resultados de estudos preliminares de caracterização electroquímica e térmica efectuados anteriormente [3-7].

Utilizando como condutores iónicos os sistemas  $\text{p(TMC)}_n\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  e  $\text{TFSI}^-$ ), foram concebidos vários protótipos de dispositivos electrocrómicos constituídos por quatro camadas (Figura 4.92). No caso dos SPEs baseados na matriz hospedeira p(TMC) e nos sais  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  foram construídos ECDs com a configuração: vidro/GZO/SPE/ $\text{WO}_3$ /GZO/vidro. Os ECDs baseados nos sistemas  $\text{p(TMC)}_n\text{LiAsF}_6$  e  $\text{p(TMC)}_n\text{LiTFSI}$ , possuíam a seguinte configuração: vidro/ITO/SPE/ $\text{WO}_3$ /ITO/vidro. Foi aplicada uma diferença de potencial de 2.0V aos protótipos de ECD durante 30s, sendo esta responsável pela introdução de iões e electrões na camada de  $\text{WO}_3$ , e provocando a sua conseqüente redução (o ECD passou do estado transparente para o estado colorado) (Figura 4.93). Revertendo o sinal da diferença de potencial aplicada, os ECDs regressaram ao seu estado inicial, isto é, a sua coloração alterou-se de azul-escuro para amarelo-claro transparente. Este procedimento traduziu-se numa reacção de oxidação-redução, em que o material electrocrómico sofreu um processo de oxidação em poucos segundos (2 a 3 s).

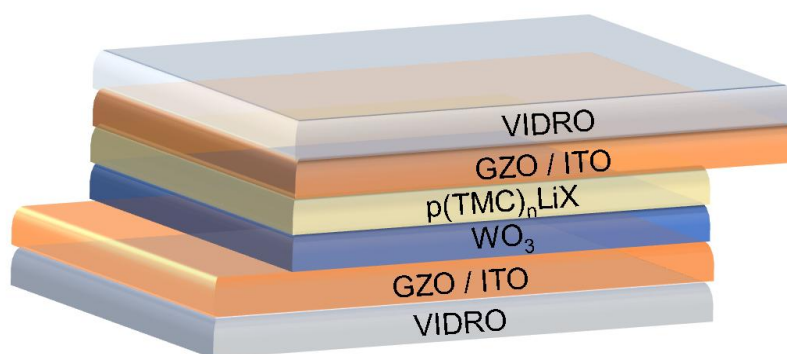


Figura 4.92. Configurações dos dispositivos electrocrómicos fabricados: Vidro/GZO/ $\text{p(TMC)}_n\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ )/ $\text{WO}_3$ /GZO/Vidro; Vidro/ITO/ $\text{p(TMC)}_n\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ )/ $\text{WO}_3$ /ITO/Vidro.

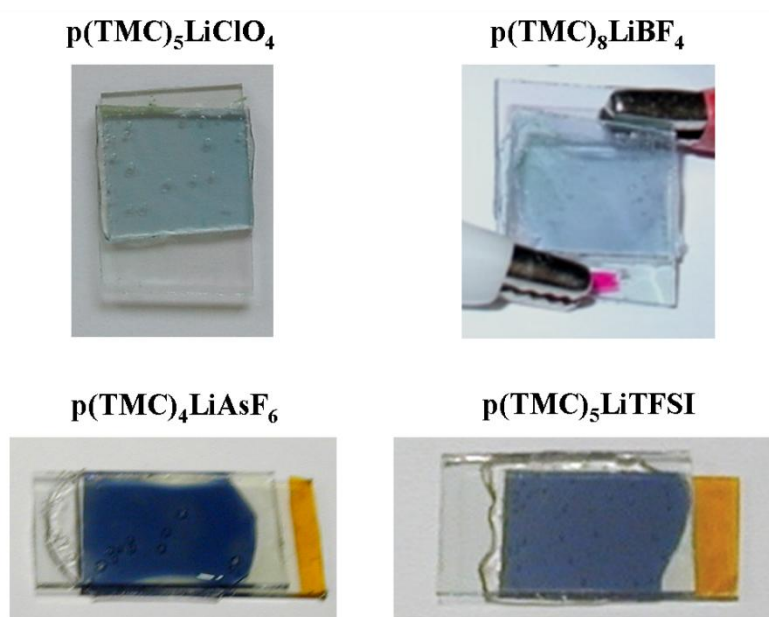


Figura 4.93. Imagens dos protótipos de ECD baseados em  $p(\text{TMC})_n\text{LiX}$  ( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  e  $\text{TFSI}^-$ ) no estado colorado.

A variação da transmitância dos ECDs produzidos nos estados transparente e colorado para valores de comprimento de onda entre 350-850nm, encontra-se ilustrada na figura 4.94. Foram incluídos nesta figura os resultados variação da transmitância dos ECDs baseados nos SPEs que se destacaram em termos de variação da densidade óptica. No caso dos SPEs baseados nos sais  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{LiBF}_4$ , encontra-se igualmente representada a variação da transmitância no estado colorado após 24 h. Na tabela 4.4. encontram-se ilustrados os resultados da transmitância média na região do visível e a variação da densidade óptica ( $\Delta\text{DO}$ ) dos ECDs construídos. A  $\Delta\text{DO}$  dos protótipos de ECDs desenvolvidos foi determinada para  $\lambda = 555 \text{ nm}$ , dado que este comprimento de onda corresponde à região do visível com maior sensibilidade para o olho humano. Foram igualmente incluídos na tabela 4.4. os valores da condutividade iónica a  $25^\circ\text{C}$  dos SPEs aplicados nos ECDs [3-7]. Os protótipos de ECDs produzidos exibem uma transmitância média no estado transparente acima de 60% na região do visível do espectro electromagnético. Após a aplicação de uma diferença de potencial de 2.0V nos ECDs baseados em GZO, o dispositivo com a composição  $p(\text{TMC})_8\text{LiBF}_4$  apresenta um contraste de coloração ( $\Delta\text{T}$ ) de aproximadamente 32%, sendo que o ECD com o electrólito  $p(\text{TMC})_5\text{LiClO}_4$  exibe o valor mais elevado de  $\Delta\text{DO}$  (0.28). Após 24h, verificou-se uma pequena diminuição da transmitância dos ECDs no estado colorado. Comparativamente aos resultados apresentados por A. Gonçalves e seus colaboradores [128], onde foram aplicados em ECDs electrólitos poliméricos em gel baseados em  $p(\text{TMC})$  e  $\text{LiClO}_4$ , os



resultados apresentados neste trabalho demonstram que a utilização de electrólitos poliméricos sólidos permite a construção de ECDs com contraste óptico mais elevado. No caso dos protótipos de ECDs com ITO como camada de óxido condutor transparente, os dispositivos com SPEs baseados em  $p(\text{TMC})_n\text{LiX}$  ( $X = \text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ) exibiram contrastes ópticos mais elevados que os anteriores. Assim, o dispositivo com a composição  $p(\text{TMC})_4\text{LiAsF}_6$  apresentou o valor mais elevado de  $\Delta\text{DO}$  de todos os ECDs produzidos (0.73), sendo que este dispositivo apresentou um contraste óptico igual a 59%. No caso dos ECDs baseados no sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiTFSI}$ , o dispositivo com a composição  $n = 30$  apresentou o valor mais elevado de  $\Delta\text{DO}$  (0.41) e o dispositivo com o SPE  $p(\text{TMC})_5\text{LiTFSI}$  apresentou um contraste de coloração de aproximadamente 38%.

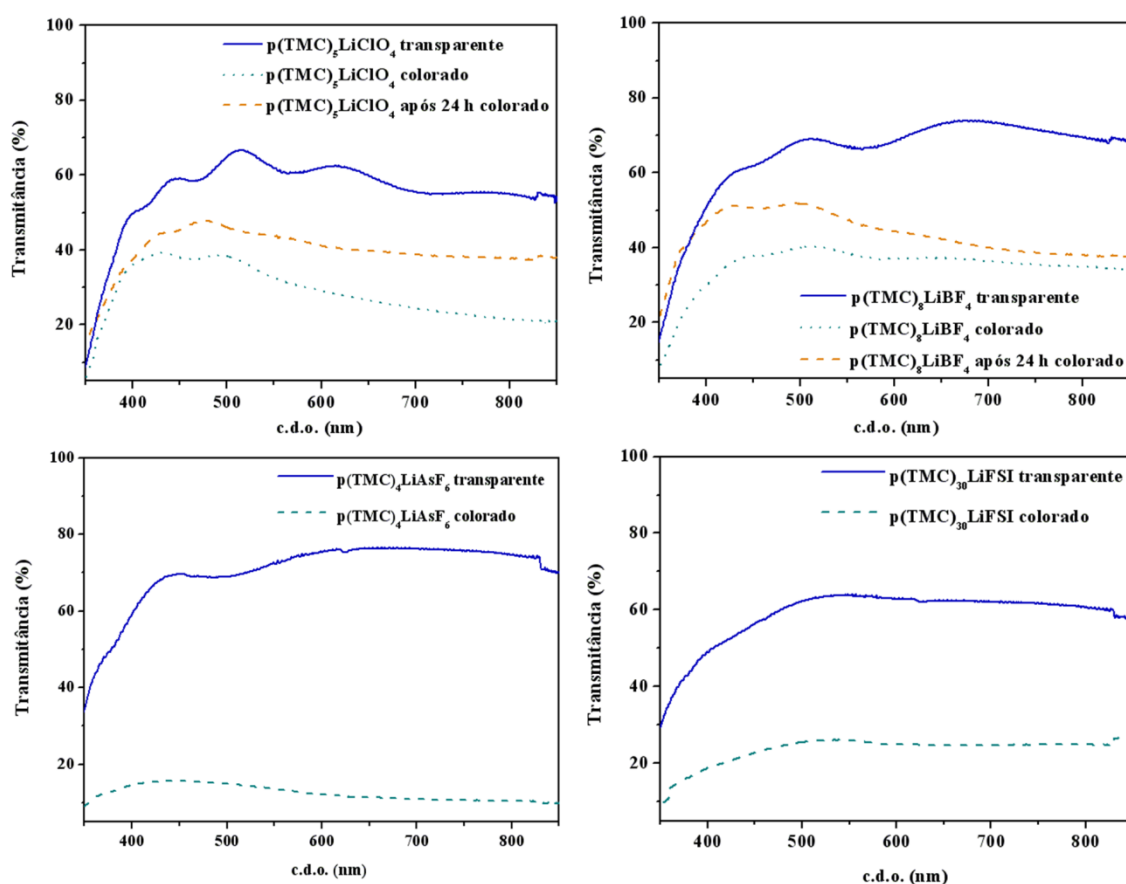


Figura 4.94. Gráfico da transmitância em função do comprimento de onda dos ECDs baseados nos sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiX}$  ( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  e  $\text{TFSI}^-$ ) nos estados transparente e colorado.

Os resultados de condutividade iónica dos SPEs aplicados nos protótipos de ECDs foram incluídos na tabela 4.4, onde é possível verificar que não existe uma relação directa entre estes valores com os resultados da variação da densidade óptica ou de contraste óptico entre os estados transparente e colorado. Assim, verifica-se

que os SPEs com maior condutividade à temperatura ambiente não são aqueles que, quando aplicados em ECDs, dão origem a dispositivos com contraste óptico ou valores de densidade óptica mais elevados. A explicação possível para este facto poderá residir na existência de efeitos adversos nas interfaces  $\text{WO}_3/\text{SPE}/\text{TCO}$ , os quais podem inibir o processo de transferência de carga e influenciar, deste modo, o processo de coloração dos ECDs.

De uma forma geral, os protótipos de ECDs descritos nesta secção apresentaram resultados encorajadores, dado que os SPEs utilizados permitiram a produção de dispositivos com bom contraste óptico entre os estados transparente e colorado, boa estabilidade electroquímica e extenso efeito de memória após a cessação da aplicação da diferença de potencial aos dispositivos. Importa aqui salientar o desempenho destacado alcançado pelos dispositivos baseados em SPEs dopados com os sais LiTFSI e  $\text{LiAsF}_6$ , quer em termos de variação da densidade óptica, quer em termos do curto tempo de resposta no processo de coloração/descoloração. Todos os dispositivos produzidos revelaram também boa reversibilidade de coloração durante a aplicação de potencial e um elevado poder adesivo. No entanto, alguns dos ECDs fabricados apresentaram algumas bolhas no seu interior, possivelmente resultantes da deposição do filme de SPE. Este facto poderá ter contribuído para o desempenho menos satisfatório dos mesmos. O processo de deposição destes filmes em ECDs terá ainda de ser optimizado, de forma a evitar que os dispositivos adquiram um aspecto heterogéneo. Uma das técnicas de deposição que poderá ser explorada, relaciona-se com a deposição do filme de SPE sob vácuo, que poderá permitir a eliminação/diminuição da formação de bolhas no interior do ECD.

Tabela 4.4. Transmitância média na região do visível e variação da densidade óptica dos ECDs construídos. Valores da condutividade iônica a 25°C dos SPEs aplicados nos ECDs [3-7].

Amostra	T (estado transparente) (%)	T (estado colorado) (%)	$\Delta T$ (%)	$\Delta DO$ (555nm)	$\sigma$ (Scm <sup>-1</sup> ) a 25°C
p(TMC) <sub>3</sub> LiClO <sub>4</sub>	66.85	38.40	28.45	0.25	1.42x10 <sup>-7</sup>
p(TMC) <sub>5</sub> LiClO <sub>4</sub>	62.72	38.86	23.86	0.28	2.2x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>8</sub> LiClO <sub>4</sub>	72.40	44.90	27.5	0.27	1.87x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>10</sub> LiClO <sub>4</sub>	72.40	47.13	25.27	0.22	1.13x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>3</sub> LiBF <sub>4</sub>	69.04	44.29	24.75	0.21	1.0x10 <sup>-7</sup>
p(TMC) <sub>8</sub> LiBF <sub>4</sub>	71.40	39.13	32.27	0.24	2.51x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>10</sub> LiBF <sub>4</sub>	65.95	51.41	14.54	0.13	5.01x10 <sup>-9</sup>
p(TMC) <sub>4</sub> LiAsF <sub>6</sub>	71.88	12.87	59.01	0.73	6.6x10 <sup>-9</sup>
p(TMC) <sub>15</sub> LiAsF <sub>6</sub>	71.71	40.90	30.81	0.25	4.73x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>25</sub> LiAsF <sub>6</sub>	65.41	18.81	46.6	0.53	1.20x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>30</sub> LiAsF <sub>6</sub>	75.70	27.98	47.72	0.45	1.03x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>50</sub> LiAsF <sub>6</sub>	68.40	32.44	35.96	0.31	8.62x10 <sup>-9</sup>
p(TMC) <sub>70</sub> LiAsF <sub>6</sub>	73.53	51.89	21.64	0.14	1.35x10 <sup>-9</sup>
p(TMC) <sub>3</sub> LiTFSI	65.35	40.93	24.42	0.20	-
p(TMC) <sub>5</sub> LiTFSI	71.24	33.28	37.96	0.34	2.94x10 <sup>-7</sup>
p(TMC) <sub>8</sub> LiTFSI	71.66	41.77	29.89	0.24	-
p(TMC) <sub>10</sub> LiTFSI	75.26	44.46	30.8	0.23	1.35x10 <sup>-7</sup>
p(TMC) <sub>15</sub> LiTFSI	63.16	41.20	21.96	0.18	2.80x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>25</sub> LiTFSI	62.85	25.84	37.01	0.37	-
p(TMC) <sub>30</sub> LiTFSI	60.15	24.02	36.13	0.41	1.50x10 <sup>-8</sup>
p(TMC) <sub>40</sub> LiTFSI	66.99	33.72	33.27	0.27	1.46x10 <sup>-8</sup>

#### 4.4.2. Aplicação de SPEs baseados em matrizes di-ureasils e sais de lítio

Nesta secção são descritos os resultados do estudo da aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos como camada condutora iónica em ECDs. Estes electrólitos poliméricos foram preparados pelo processo sol-gel e dopados com sais de lítio. A sua caracterização e discussão dos resultados encontra-se apresentada na secção 4.3.

A caracterização óptica dos protótipos de ECDs concebidos foi efectuada através de medições de transmitância no intervalo de comprimento de onda de 350-850 nm. As medições de transmitância foram realizadas após a deposição do electrólito no dispositivo e no estado colorado, sendo que para alguns dispositivos foram ainda realizadas medições de transmitância no estado transparente, após a descoloração do ECD. A variação da densidade óptica dos protótipos de dispositivos electrocrómicos baseados em materiais híbridos foi determinada para o comprimento de onda correspondente à região do visível com maior sensibilidade para o olho humano (555 nm), apesar de a 620 nm os resultados serem ligeiramente superiores. As composições dos materiais híbridos aplicados nos protótipos de ECDs apresentados nesta secção foram escolhidas tendo em consideração estudos de caracterização electroquímica e térmica efectuados previamente. Na figura 4.95 encontra-se ilustrada a configuração dos protótipos de dispositivos electrocrómicos produzidos:

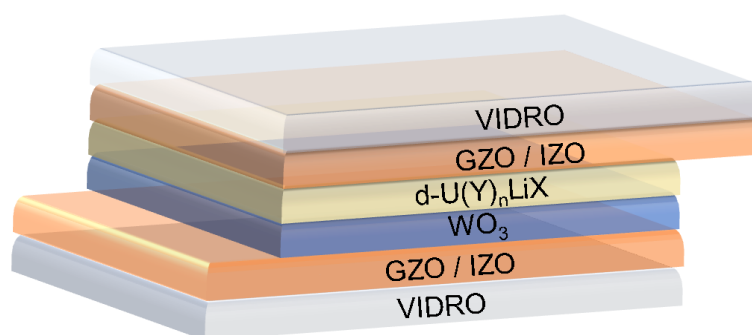


Figura 4.95. Configuração dos dispositivos electrocrómicos fabricados, em que  $Y = 2000, 900$  e  $600$  e  $X = \text{ClO}_4^-, \text{TFSI}^-, \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-$ .

##### 4.4.2.1. Sistemas $\text{d-U}(2000)_n\text{LiX}$ ( $X = \text{ClO}_4^-, \text{TFSI}^-, \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-$ )

Os electrólitos poliméricos baseados na matriz híbrida  $\text{d-U}(2000)$  foram aplicados em protótipos de ECDs constituídos por quatro camadas, de acordo com duas configurações distintas. Assim, os materiais híbridos baseados no sistema  $\text{d-U}(2000)_n\text{LiX}$  foram aplicados em protótipos de ECDs constituídos por quatro camadas, de acordo com duas configurações distintas. Assim, os materiais híbridos baseados no sistema  $\text{d-U}(2000)_n\text{LiX}$  foram aplicados em protótipos de ECDs constituídos por quatro camadas, de acordo com duas configurações distintas.

$U(2000)_nLiClO_4$ , foram aplicados em ECDs cuja camada de óxido condutor era constituída por óxido de zinco dopado com gálio (GZO), enquanto que nos ECDs constituídos por electrólitos baseados nos sistemas  $d-U(2000)_nLiX$  ( $X = TFSI^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ), o óxido condutor transparente (TCO) utilizado foi o óxido de zinco dopado com índio (IZO). Nos ECDs constituídos por electrólitos baseados no sistema  $d-U(2000)_nLiBF_4$  foi aplicada uma tensão de +1.5 V durante 30s, observando-se a mudança de cor dos dispositivos (amarelo claro para azul). Revertendo a polaridade, os ECDs regressaram ao estado transparente em poucos segundos (aproximadamente 3s). Para os restantes dispositivos, o processo de redução do material electrocrómico foi efectuado aplicando uma tensão de +4.0 V durante 40s, sendo que o processo de descoloração foi efectuado revertendo a polaridade durante 10s. Na figura 4.96 encontram-se ilustradas as imagens de alguns protótipos de ECDs nos estados transparente e colorado.

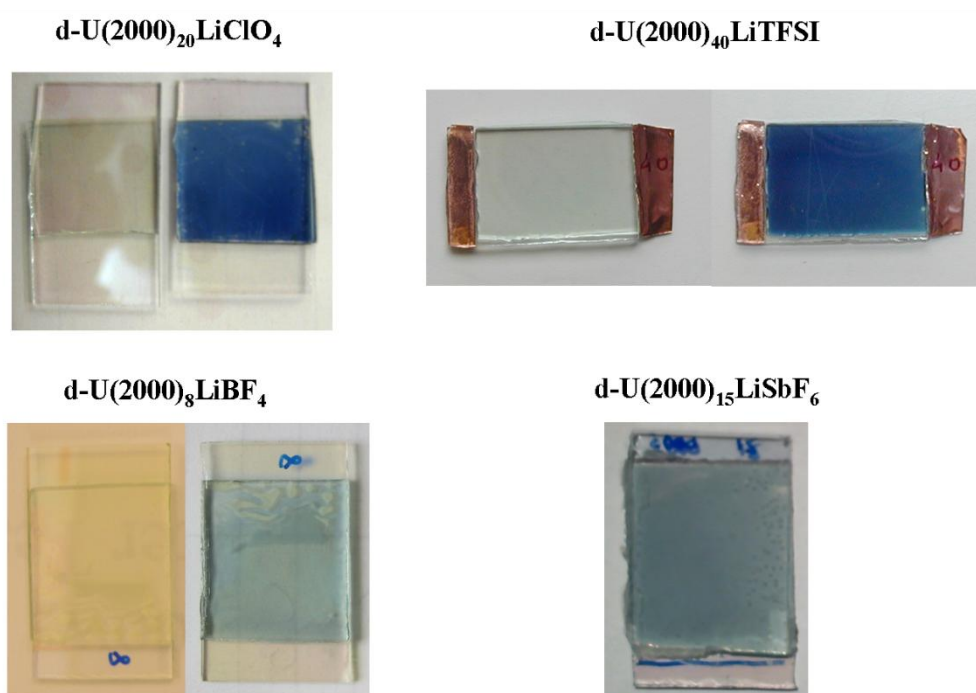


Figura 4.96. Imagens dos protótipos de ECD baseados nos híbridos  $d-U(2000)_nLiX$  ( $X = ClO_4^-$ ,  $TFSI^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ) nos estados transparente e colorado.

Os resultados da variação da transmitância com o comprimento de onda dos ECDs baseados nos sistemas  $d-U(2000)_nLiX$  ( $X = ClO_4^-$ ,  $TFSI^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ) são apresentados na figura 4.97. Pelo facto de a quantidade de resultados produzidos ser elevada, apenas serão representados os resultados da variação da transmitância dos ECDs que, em cada sistema híbrido, se destacaram em termos das suas propriedades ópticas. Nos gráficos b) e c) da figura 4.97, correspondentes aos ECDs baseados nos

sistemas  $d-U(2000)_nLiTFSI$  e  $d-U(2000)_nLiBF_4$ , encontra-se também representada a variação da transmitância no estado transparente, após a descoloração. Os resultados da transmitância após a deposição e no estado transparente são praticamente coincidentes, sobretudo para os dispositivos baseados no sistema  $d-U(2000)_nLiBF_4$ . Isto significa que nestes ECDs o processo de coloração é reversível, contribuindo assim para a viabilidade destes dispositivos em termos comerciais. Na tabela 4.5 encontram-se representados os resultados da transmitância média na região do visível e da variação da densidade óptica dos ECDs construídos. No estado transparente, todos os dispositivos montados apresentaram valores médios de transmitância acima dos 60%. O melhor resultado em termos de variação de densidade óptica, assim como de contraste óptico, foi obtido pelo dispositivo baseado no electrólito  $d-U(2000)_{40}LiTFSI$  ( $\Delta DO = 0.52$ ). O ECD baseado no electrólito  $d-U(2000)_{10}LiBF_4$  apresentou o valor mais baixo de variação de densidade óptica ( $\Delta OD = 0.07$ ), com um contraste óptico de cerca de 13%. Apenas no caso do sistema  $d-U(2000)_nLiClO_4$  se verificou um valor de  $\Delta DO$  mais elevado correspondente à composição mais condutora.

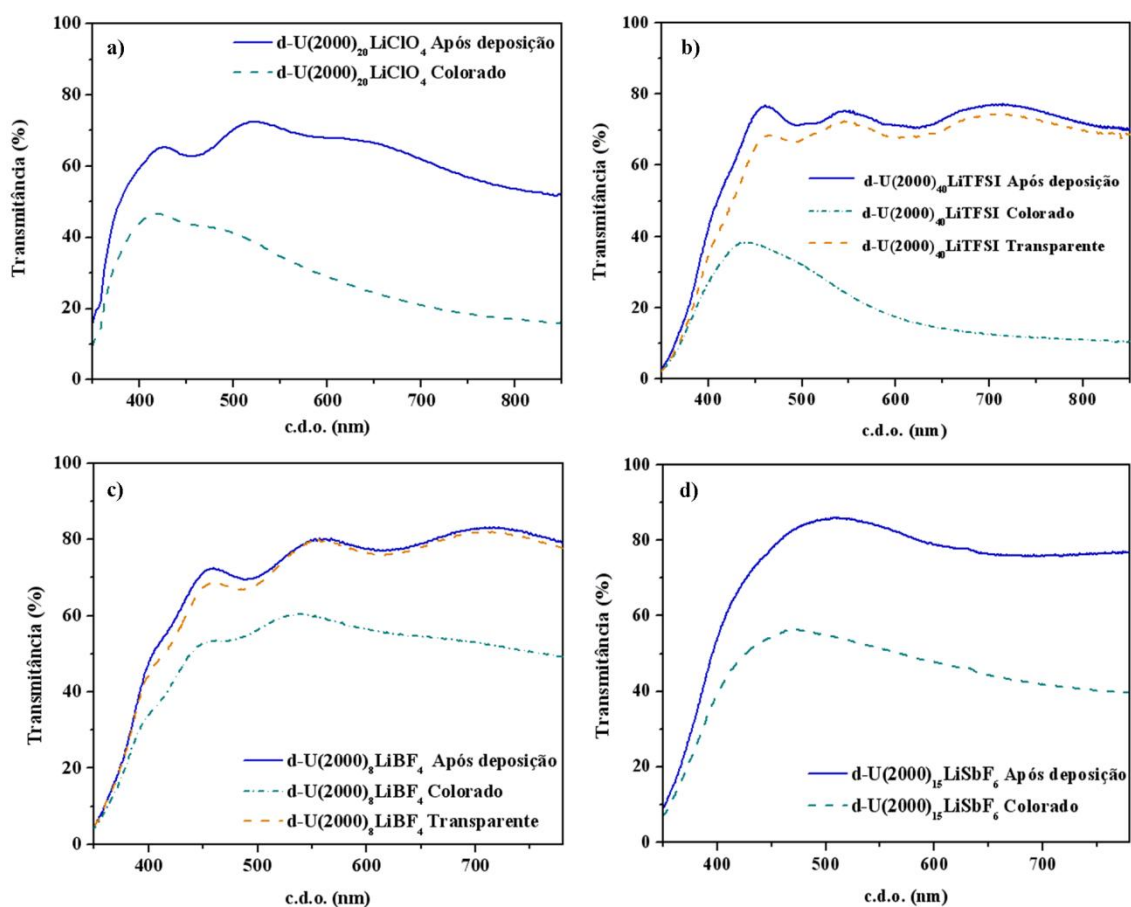


Figura 4.97. Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda e imagens dos protótipos de ECD baseados nos híbridos  $d-U(2000)_nLiX$  ( $X = ClO_4^-$ ,  $TFSI^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ) nos estados transparente e colorado.

Tabela 4.5. Transmitância média na região do visível e variação da densidade óptica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorado) (%)	$\Delta T$	$\Delta DO$ (555nm)
			(após deposição-colorado) (%)	
d-U(2000) <sub>20</sub> LiClO <sub>4</sub>	68.84	44.5	24.34	0.31
d-U(2000) <sub>30</sub> LiClO <sub>4</sub>	78.9	57.23	21.67	0.23
d-U(2000) <sub>40</sub> LiClO <sub>4</sub>	75.8	61.84	13.96	0.10
d-U(2000) <sub>1</sub> LiTFSI	73.25	41.86	31.39	0.21
d-U(2000) <sub>8</sub> LiTFSI	73.04	34.57	38.47	0.30
d-U(2000) <sub>10</sub> LiTFSI	72.73	26.54	46.19	0.41
d-U(2000) <sub>20</sub> LiTFSI	70.17	22.25	47.92	0.51
d-U(2000) <sub>25</sub> LiTFSI	73.13	27.28	45.85	0.42
d-U(2000) <sub>35</sub> LiTFSI	72.28	26.57	45.71	0.43
d-U(2000) <sub>40</sub> LiTFSI	69.93	21.86	48.07	0.52
d-U(2000) <sub>8</sub> LiBF <sub>4</sub>	73.6	52.1	21.5	0.13
d-U(2000) <sub>10</sub> LiBF <sub>4</sub>	67.1	53.9	13.2	0.07
d-U(2000) <sub>15</sub> LiBF <sub>4</sub>	71.5	56.1	15.4	0.09
d-U(2000) <sub>15</sub> LiSbF <sub>6</sub>	76.44	46.71	29.73	0.21
d-U(2000) <sub>30</sub> LiSbF <sub>6</sub>	60.14	44.45	15.69	0.12

#### 4.4.2.2. Sistemas d-U(900)<sub>n</sub>LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

Os protótipos de ECDs constituídos por eletrólitos baseados na matriz híbrida d-U(900) e em sais de lítio, foram concebidos utilizando duas configurações diferentes: Vidro/GZO/d-U(900)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>/GZO/Vidro e Vidro/IZO/d-U(900)<sub>n</sub>LiX (X =

TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)/WO<sub>3</sub>/GZO/Vidro. Na figura 4.98 encontram-se ilustradas as imagens de alguns protótipos de ECDs no estado colorado. Na coloração dos ECDs baseados nos materiais híbridos d-U(900)<sub>n</sub>LiTFSI, foi aplicada uma tensão de +1.5 V durante 30s. Para o processo inverso, ou seja, para a oxidação do material electrocrómico, reverteu-se a polaridade durante 5s. No caso dos ECDs constituídos por electrólitos baseados no sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub>, o processo de redução do material electrocrómico foi efectuado aplicando uma tensão de 3.5 V durante 4 min, sendo que para o processo inverso foi aplicada uma diferença de potencial de -1.5V, durante 2 min. Para a coloração dos restantes ECDs, aplicou-se de uma diferença de potencial de 4.0 V durante 40s, sendo que os ECDs regressaram ao estado transparente pela aplicação de uma tensão de -4.0 V durante 10s.

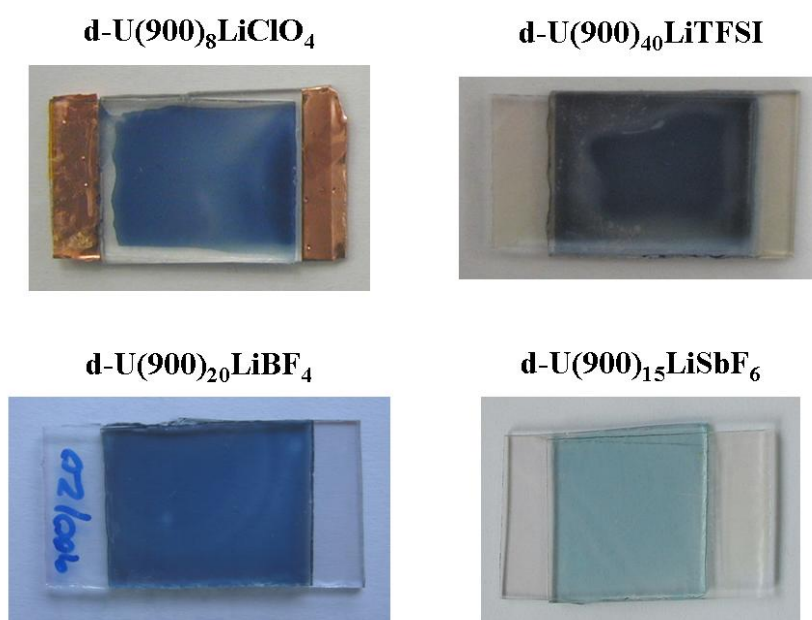


Figura 4.98. Imagens dos protótipos de ECD baseados nos híbridos d-U(900)<sub>n</sub>LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) no estado colorado.

Na figura 4.99 são apresentados os resultados das medições de transmitância dos ECDs que, em cada sistema híbrido, se destacaram em termos das suas propriedades ópticas. O ECD constituído pela composição d-U(900)<sub>15</sub>LiSbF<sub>6</sub>, apresenta também os resultados das medições de transmitância após a descoloração. Como é possível observar na figura 4.99 d), os valores da transmitância após a deposição e no estado transparente são praticamente sobreponíveis, o que significa que o processo de coloração/descoloração deste ECD é reversível. Na tabela 4.6 encontram-se representados os resultados da transmitância média na região do visível e da variação da densidade óptica dos ECDs construídos. Os valores médios de



transmitância no estado transparente, após a deposição dos electrólitos nos ECD, situam-se acima dos 62%. O ECD baseado no sal LiTFSI e composição  $n = 40$  apresenta, à semelhança dos ECDs baseados nos materiais híbridos d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI, os valores de  $\Delta DO$  (0.47) e contraste óptico (44%) mais elevados. Por outro lado, o ECD que apresenta o menor valor de  $\Delta DO$  (0.11) e contraste óptico (16%) é igualmente constituído por um electrólito baseado no sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiTFSI (composição  $n = 30$ ). Importa referir que todos os ECDs caracterizados apresentaram boa estabilidade, com excepção do sistema d-U(900)<sub>n</sub>LiTFSI. Após alguns ciclos de coloração/descoloração, os ECDs baseados nestes electrólitos poliméricos apresentaram indícios de degradação parcial do dispositivo. Comparando os resultados obtidos nesta secção com os resultados de condutividade iónica, verifica-se que apenas nos sistemas d-U(900)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e d-U(900)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> os ECDs com melhores resultados de  $\Delta DO$  e contraste óptico correspondem às amostras mais condutoras.

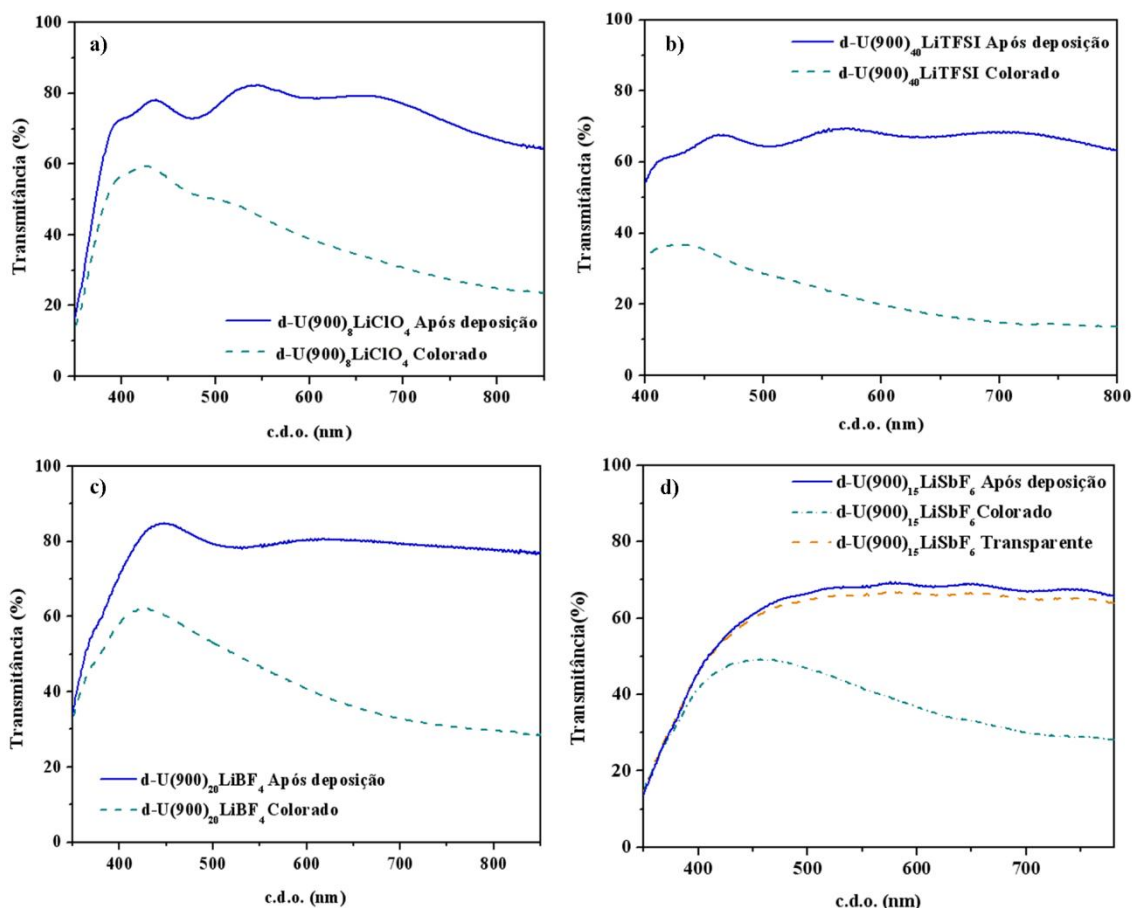


Figura 4.99. Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda e imagens dos protótipos de ECD baseados nos híbridos d-U(900)<sub>n</sub>LiX ( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) nos estados transparente e colorado.

Tabela 4.6. Transmitância média na região do visível e variação da densidade óptica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorado) (%)	$\Delta T$	
			(após deposição-colorado) (%)	$\Delta DO$ (555nm)
d-U(900) <sub>8</sub> LiClO <sub>4</sub>	68.40	44.45	23.95	0.27
d-U(900) <sub>10</sub> LiClO <sub>4</sub>	74.40	54.4	20.00	0.24
d-U(900) <sub>15</sub> LiClO <sub>4</sub>	75.90	58.05	17.85	0.17
d-U(900) <sub>5</sub> LiTFSI	68.35	24.85	43.50	0.42
d-U(900) <sub>10</sub> LiTFSI	71.31	35.24	36.07	0.26
d-U(900) <sub>15</sub> LiTFSI	75.91	44.87	31.04	0.20
d-U(900) <sub>30</sub> LiTFSI	64.12	48.06	16.06	0.11
d-U(900) <sub>40</sub> LiTFSI	66.00	22.31	43.69	0.47
d-U(900) <sub>20</sub> LiBF <sub>4</sub>	79.11	44.44	34.67	0.24
d-U(900) <sub>35</sub> LiBF <sub>4</sub>	78.64	59.84	18.80	0.11
d-U(900) <sub>15</sub> LiSbF <sub>6</sub>	62.53	38.23	24.30	0.22
d-U(900) <sub>35</sub> LiSbF <sub>6</sub>	65.09	47.86	17.23	0.12

#### 4.4.2.3. Sistemas d-U(600)<sub>n</sub>LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

Os electrólitos poliméricos baseados na matriz híbrida d-U(600), foram aplicados em protótipos de ECDs constituídos por quatro camadas, de acordo com a seguinte configuração: Vidro/IZO/d-U(600)<sub>n</sub>LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)/WO<sub>3</sub>/IZO/Vidro. Na figura 4.100 encontram-se ilustradas as imagens de alguns protótipos de ECDs no estado colorado. Na coloração dos ECDs baseados nos materiais híbridos d-U(600)<sub>n</sub>LiBF<sub>4</sub> foi aplicada uma tensão de +3.5 V durante 4 min. Para o processo inverso, ou seja, para a oxidação do material electrocrómico, reverteu-se a polaridade aplicando uma diferença de potencial de -1.5 V, durante 2

min. No caso dos restantes ECDs, o processo de coloração foi efectuado através da aplicação de uma diferença de potencial de 4.0 V durante 40s, sendo que os ECDs regressaram ao estado transparente pela aplicação de uma tensão de -4.0 V durante 10s.

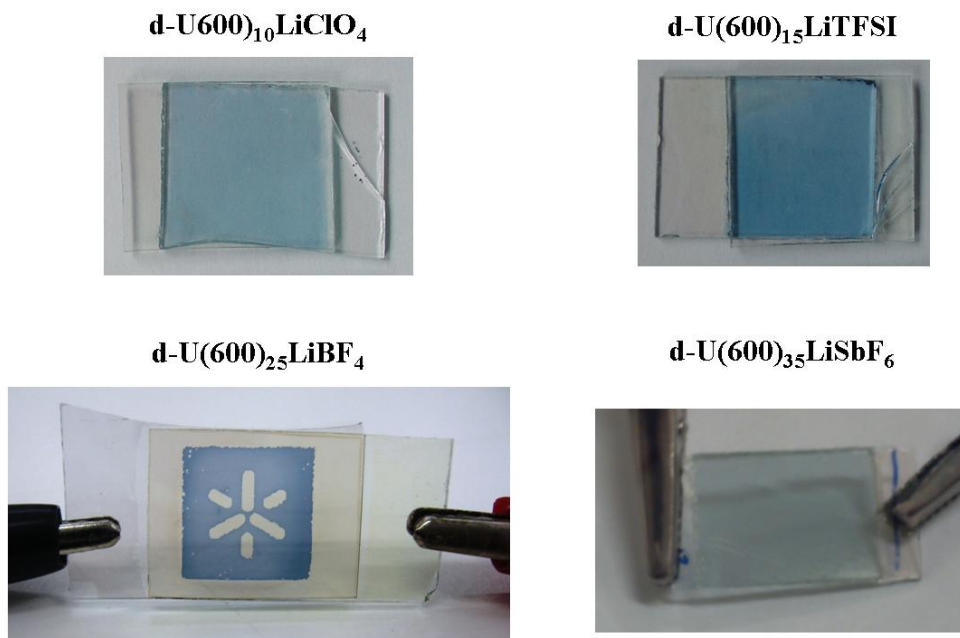


Figura 4.100. Imagens dos protótipos de ECD baseados nos híbridos  $d\text{-U}(600)_n\text{LiX}$  ( $X = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) no estado colorado.

Na figura 4.101 são apresentados os resultados das medições de transmitância dos ECDs que, em cada sistema híbrido, se destacaram em termos das suas propriedades ópticas. No caso dos sistemas  $d\text{-U}(600)_n\text{LiClO}_4$  e  $d\text{-U}(600)_n\text{LiTFSI}$ , são ainda apresentados os resultados das medições de transmitância após o processo de descoloração (Figuras 4.101 a) e b)). Como é possível verificar, e tal como foi observado para os ECDs apresentados nas secções anteriores, as curvas de transmitância em ambos os estados transparente encontram-se praticamente sobrepostas, o que significa que o processo de coloração/descoloração nestes ECDs é reversível. Na tabela 4.7 encontram-se representados os resultados da transmitância média na região do visível e da variação da densidade óptica dos ECDs construídos. Os valores médios de transmitância no estado transparente, após a deposição do electrólito nos ECDs, situam-se acima dos 66%, sendo que no estado colorado os valores médios de transmitância assumem valores acima dos 42%. O ECD que apresenta um valor de  $\Delta\text{DO}$  e contraste óptico mais elevados é constituído pela amostra híbrida  $d\text{-U}(600)_{15}\text{LiTFSI}$  (0.23 e 32.77%, respectivamente). O ECD baseado no electrólito  $d\text{-U}(600)_{15}\text{LiSbF}_6$  apresentou o valor mais baixo de variação de

densidade óptica ( $\Delta OD = 0.15$ ), com um contraste óptico de cerca de 20%. Neste conjunto de ECDs, apenas no caso dos dispositivos baseados nos sistemas d-U(600)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub> e d-U(600)<sub>n</sub>LiTFSI, se verifica uma correspondência directa entre os melhores resultados de  $\Delta OD$  com a condutividade iónica dos electrólitos. Importa referir que todos os ECDs fabricados mostraram boa reversibilidade de coloração durante a aplicação de potencial.

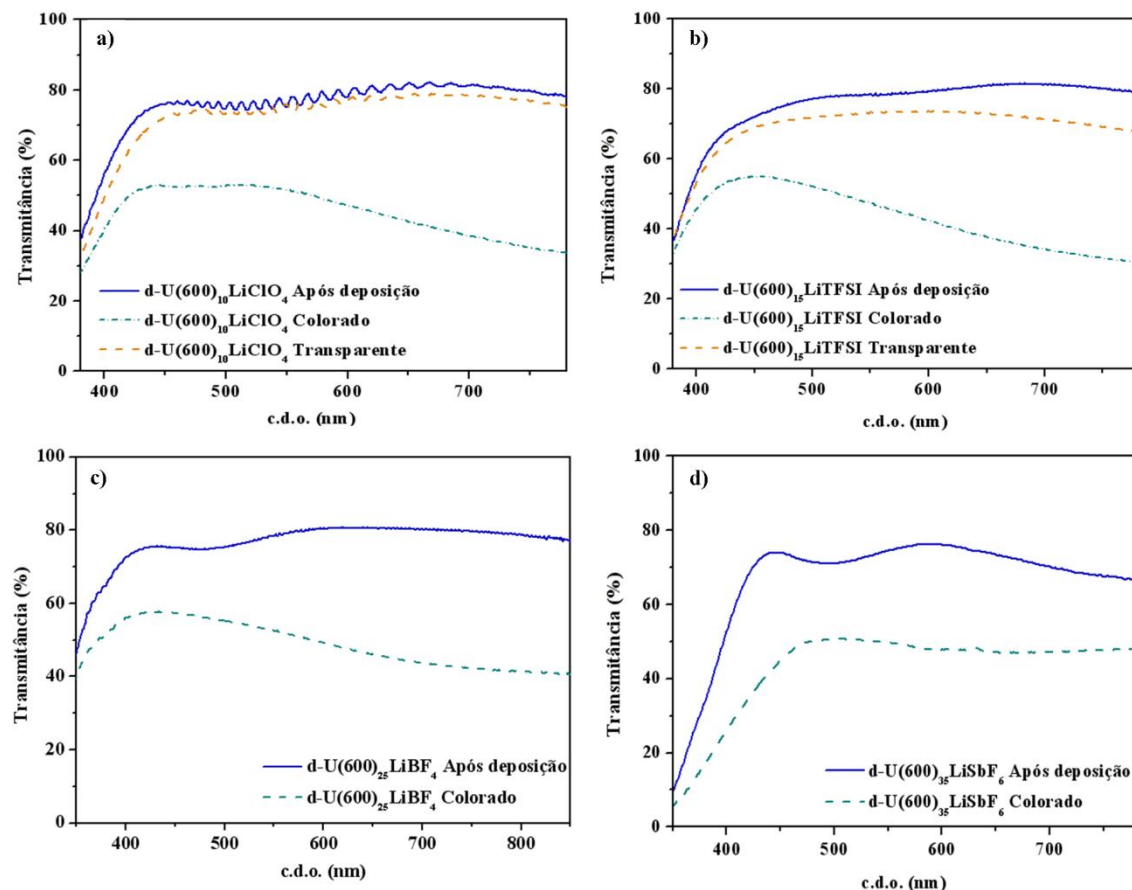


Figura 4.101. Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda e imagens dos protótipos de ECD baseados nos híbridos d-U(600)<sub>n</sub>LiX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>) nos estados transparente e colorado.

Tabela 4.7. Transmitância média na zona do visível e variação da densidade óptica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorado) (%)	$\Delta T$	$\Delta DO$ (555nm)
			(após deposição-colorado) (%)	
d-U(600) <sub>10</sub> LiClO <sub>4</sub>	75.88	45.06	30.82	0.18
d-U(600) <sub>40</sub> LiClO <sub>4</sub>	75.63	52.33	23.3	0.15
d-U(600) <sub>15</sub> LiTFSI	75.75	42.98	32.77	0.23
d-U(600) <sub>25</sub> LiTFSI	70.38	46.07	24.31	0.16
d-U(600) <sub>25</sub> LiBF <sub>4</sub>	77.83	50.06	27.77	0.18
d-U(600) <sub>35</sub> LiBF <sub>4</sub>	74.18	48.32	25.86	0.17
d-U(600) <sub>15</sub> LiSbF <sub>6</sub>	66.11	45.88	20.23	0.15
d-U(600) <sub>35</sub> LiSbF <sub>6</sub>	70.04	45.42	24.62	0.18

Na secção 4.4.2. foram apresentados os resultados obtidos da aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos em dispositivos electrocrómicos. Os electrólitos poliméricos utilizados são baseados em matrizes híbridas com diferentes comprimentos de cadeia oxietilénicos e em sais de lítio. Como se pôde verificar pela análise dos resultados obtidos, os ECDs baseados no sal LiTFSI apresentaram os valores mais elevados de variação de densidade óptica e maior contraste óptico para todas as matrizes híbridas estudadas. Por outro lado, verificou-se que no caso dos ECDs baseados em electrólitos dopados com os sais LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI, a  $\Delta DO$  e o contraste óptico foram máximos para materiais baseados nas matrizes d-U(2000), enquanto que para os ECDs cujos electrólitos eram baseados em LiBF<sub>4</sub> e LiSbF<sub>6</sub>, o desempenho dos dispositivos foi máximo para os materiais baseados na matriz d-U(900).

Os dispositivos concebidos neste trabalho poderão ter, num futuro próximo, aplicação em janelas inteligentes, dado que apresentaram um bom desempenho nos

processos de coloração/descoloração e boa estabilidade electroquímica. Importa também destacar o facto de os SPEs preparados apresentarem elevada transparência, não influenciando assim o contraste de cor apresentado pelo dispositivo. Além disso, exibiram efeito de memória após a cessação da aplicação da diferença de potencial. À semelhança dos SPEs baseados na matriz polimérica p(TMC), os materiais híbridos aplicados nos ECDs descritos, possuem também elevado poder adesivo, não sendo assim necessário a utilização de resinas para a selagem dos dispositivos. De forma a compreender a relação entre os resultados de transmitância obtidos com resultados da caracterização electroquímica, em particular de condutividade iónica, será necessário recorrer a outras técnicas de caracterização complementares.

#### 4.5. Referências Bibliográficas

- [1] F. M. Gray, em *Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, Reino Unido, 1ª Edição, 1991.
- [2] F. M. Gray, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum, C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap. 6.
- [3] M. J. Smith, M. M. Silva, S. Cerqueira, J. R. MacCallum, *Solid State Ionics* 140 (2001) 345.
- [4] M. M. Silva, S. C. Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum, *J. Power Sources* 111 (2002) 52.
- [5] M. M. Silva, S. C. Barros, E. Fernandes, M. J. Smith, J. R. MacCallum, em *Advanced Batteries and Super Capacitors*, eds., G. Nazri, R. Koetz, B. Scrosati, P. A. moro, E. S: Takeuchi, *The Electrochemical Society Proceedings Series PV2001-21*, (2003) 476.
- [6] S. Cerqueira Barros, M. M. Silva, M. J. Smith, J. R. MacCallum, *Adv. Mater. Forum II*, Trans Tech Publications, 455-456 (2004) 596.
- [7] M. M. Silva, S. Cerqueira Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 1887.
- [8] Y. Song, F. Yang, J.A. Jansen, M.M.J. Kamphuis, Z. Zhang, A.A. Poot, I. Vermes, D.W. Grijpma, J. Feijen, *J. Control. Release* 132 (2008) e79.
- [9] Y. Song, M.M.J. Kamphuis, Z. Zhang, L.M.Th. Sterk, I. Vermes, A.A. Poot, J. Feijen, D.W. Grijpma, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1269.
- [10] W. J.E.M. Habraken, Z. Zhang, J. G.C. Wolke, D. W. Grijpma, A. G. Mikos, J. Feijen, J. A. Jansen, *Biomaterials* 29 (2008) 2464.
- [11] O. S. Kluin, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, D. Neut, *Biomaterials* 30 (2009) 4738.
- [12] D. Neut, O. S Kluin, B. J. Crielaard, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, D. W Grijpma, *Acta Orthopaedica* 80 (2009) 514
- [13] E. Bat, J. A. Plantinga M. C. Harmsen, M. J. A. van Luyn, Z. Zhang, D. W. Grijpma, Jan Feijen, *Biomacromolecules* 9 (2008) 3208.
- [14] J. Han, C. J. Branford-White, L.-M. Zhu, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 214.
- [15] L. A. Dominey, em *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Vol.5, ed. G. Pistoia, Elsevier Science, Amesterdão, 1994, Cap. 4.
- [16] C. Nanjundiah, J. L. Goldman, L. A. Dominey, V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2914.
- [17] N. Takami, T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1849.

- [18] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. I. Tobishima, J. I. Yamaki, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2337.
- [19] M. S. Ding, K. Xu, S. S. Zhang, K. Amine, G. L. Henriksen, T. R. Jow, J. *Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1196.
- [20] A. Magistris, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1241.
- [21] L. Costa, A. L. Gad, G. Camino, *Macromolecules* 25 (1992) 5512.
- [22] G. K. Jones, G. C. Farrington, A. R. McGhie, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pág. 239.
- [23] P. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, resultados não publicados.
- [24] E.A. Rietman, M.L. Kaplan, R.J. Cava, *Solid State Ionics* 17 (1985) 67.
- [25] F. M. Gray, em *Polymer Electrolytes*, The Royal Society Monographs, Reino Unido, 1ª Edição, 1997.
- [26] B. L. Papke, R. Dupon, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Solid State Ionics* 5 (1981) 685.
- [27] B. L. Papke, M. A. Ratner, and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1434.
- [28] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 3187.
- [29] R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6247.
- [30] M. C. Lonercan, D. F. Shriver, M. A. Ratner, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2041.
- [31] a) P. Barbosa, L. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, resultados não publicados;  
b) D. N. Januário, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2004.
- [32] R. P. Chartoff, em *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, ed. E. A. Turi., Academic Press, EUA, 2ª Edição, 1997, Cap. 3.
- [33] M. M. Silva, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 1999.
- [34] W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Solid State Ionics*, 18/19 (1986) 295.
- [35] P.C. Barbosa, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, A.J. Parola, F. Pina, Carlos Pinheiro, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1495.
- [36] L. A. Ultracki, em *Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, EUA, 1990, Cap. 2.
- [37] A. Hale, H. E. Bair, em *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, ed. E. A. Turi., Academic Press, EUA, 2ª Edição, 1997, Cap. 4.
- [38] B. Scrosati, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum, C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap. 10.
- [39] Zeon Chemicals, <http://www.zeonchemicals.com/>, 2010.



- [40] R. C. Klingender, em *Handbook of Specialty Elastomers*, ed. R. C. Klingender, CRC Press, EUA, 2008, p. 245.
- [41] G. G. Silva, N. H. T. Lemes, C. N. Polo da Fonseca, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* 93 (1997) 105.
- [42] Y. Ikeda, *J. Appl. Polym. Science* 78 (2000) 1530.
- [43] W.A. Gazotti, M.A.S. Spinacé, E.M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* 130 (2000) 281.
- [44] Y. Ikeda, H. Masui, Y. Matob, *J. Appl. Polym. Science* 95 (2005) 178.
- [45] S. Kohjiya, T. Horiuchi, K. Miura, M. Kitagawa, T. Sakashita, Y. Matoba, Y. Ikeda, *Polym. Int.* 49 (2002) 197.
- [46] N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, B. Kumar, A. K. Sircar, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 1066.
- [47] C. Polo Fonseca, T. T. Cezare, S. Neves, *J. Power Sources* 112 (2002) 395.
- [48] C. P. Fonseca, C. G. F. Guedes, D. S. Rosa, S. Neves, *J. Appl. Polym. Science* 93 (2004) 1230.
- [40] A. M. Rocco, C. P. Fonseca, F. A. M. Loureiro, R. P. Pereira, *Solid State Ionics* 166 (2004) 115.
- [50] C. del Rio, J. L. Acosta, *Polym. Bull.* 38 (1997) 63.
- [51] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303.
- [52] G. Goulart Silva, N.H.T. Lemes, C. N. Polo da Fonseca, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* 93 (1997) 105.
- [53] W.A. Gazotti, M.A.S. Spinacé, E.M. Giroto, M.-A. De Paoli, *Solid State Ionics* 130 (2000) 281.
- [54] J.R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 81
- [55] C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth, J. R. M. Giles, *Br. Polym. J.* 20 (1988) 289.
- [56] C. Booth, C. V. Nicholas, D. J. Wilson, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 2, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, Reino Unido, 1989, Cap. 7.
- [57] M. Nekoomanesh, C. Booth, *Iranian J. Polym. Sci. Technol.* 1 (1992)36.
- [58] Y. Pang, S.-M. Mai, K.-Y. Huang, Y.-Z. Luo, J. H. Thatcher, R. A. Colley, C. V. Nicholas, C. Booth, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 831.
- [59] J. Shi, Ph.D. Thesis, University of St. Andrews, UK, 1994.
- [60] C. J. R. Silva, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 1996.
- [61] F. M. Gray, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 637.
- [62] S. Nagae, H. M. Nekoomanesh, C. Booth, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1118.
- [63] S.-M. Mai, R. A. Colley, J. H. Thatcher, F. Heatley, P. M. Budd, C. Booth, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1099.

- [64] E. Linden, J. R. Owen, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 994.
- [65] C. A. Vincent, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2035.
- [66] I. M. Ismail, J. R. Owen, *Solid State Ionics* 85 (1996) 163.
- [67] J. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* 2 (1981) 347.
- [68] E.A. Rietman, M.L. Kaplan, R.J. Cava, *Solid State Ionics* (1985) 67.
- [69] C. D. Robitaille, D. Fateux, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 315.
- [70] M. Armand, *Solid State Ionics* 9&10 (1983) 745.
- [71] W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Solid State Ionics* 18 & 19 (1986) 295.
- [72] M. B. Armand, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum, C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap. 1.
- [73] F. Alloin, J-Y. Sanchez, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1915.
- [74] D. J. Wilson, C. V. Nicholas, R. H. Mobbs, C. Booth, *Br. Polym. J.* 22 (1990) 129.
- [75] J. D. Stenger-Smith, M. M. Lerner, S. E. Sloop, J. P. Lemmon, A. L. Tipton, T. S. Stephens, US Patent H1666, 1997.
- [76] J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 132.
- [77] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* 13 (2001) 163.
- [78] M. Armand, C. Poinson, J.-Y. Sanchez, V. Zea Bermudez, US. Pat. 5,283,310, 1994.
- [79] V. de Zea Bermudez, C. Poinson, M. Armand, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1677.
- [80] K. Dahmouche, M. Atik, N.C. Mello, T.J. Bonagamba, H. Panepucci, M. Aegerter, P. Judeinstein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 711.
- [81] K. Dahmouche, M. Atik, N.C. Mello, T.J. Bonagamba, H. Panepucci, M.A. Aegerter, and P. Judeinstein, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998) 1.
- [82] K. Dahmouche, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4937.
- [83] K. Dahmouche, C.V. Santilli, M. da Silva, C.A. Ribeiro, S.H. Pulcinelli, A. F. Craievich, *J. Non.-Cryst. Solids* 247 (1999) 108.
- [84] H. Kao, T. Hung, G. T. K. Fey, *Macromolecules* 40 (2007) 8673.
- [85] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *J. Mol. Struct.* 702 (2004) 39.
- [86] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, L. D. Carlos, J. Rocha, E. Morales, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A429.
- [87] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R.A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, A.P. Passos de Almeida, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2421.

- [88] V. de Zea Bermudez, S.M. Gomes Correia, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, S.J.L. Ribeiro, J. Sol–Gel Sci. Technol. 26 (2003) 375.
- [89] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, M. J. Smith, E. Morales, L. D. Carlos, J. Rocha, Solid State Ionics 176 (2005) 1591.
- [90] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, E. Morales, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, Solid State Sciences 8 (2006) 1484.
- [91] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, M. J. Smith, Electrochim. Acta 47 (2002) 2551.
- [92] S. M. Gomes Correia, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R.A. Sá Ferreira, L.D. Carlos, A.P. Passos de Almeida, M. J. Smith, Solid State Ionics 156 (2003) 85.
- [93] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, A. Gonçalves, E. Fortunato, J. Mater. Chem. 17 (2007) 4239.
- [94] C.O. Avellaneda, K. Dahmouche, L.A. Bulhões, A. Pawlicka, J. Sol–Gel Sci. Technol. 19 (2000) 447.
- [95] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. J. Smith, Electrochim. Acta 45 (2000) 1467.
- [96] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. C. Duarte, M. M. Silva, C. J. Silva, M. J. Smith, M. Assunção and L. Alcácer, J. Alloys Compd. 275-277 (1998) 21.
- [97] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida, M. J. Smith, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1735.
- [98] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro, Phys. Rev. B 60 (1999) 10 042.
- [99] L. D. Carlos, Y.Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, Adv. Mater. 12 (2000) 594.
- [100] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, I. Orion, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, J. Lumin. 87-89 (2000) 702.
- [101] V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Molina, K. Dahmouche, S. J. L. Ribeiro, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3378.
- [102] C. Molina, K. Dahmouche, P. Hammer, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. Ferrari, M. Montagna, R. R. Gonçalves, L. F. C. de Oliveira, H. G. M. Edwards, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 443.
- [103] K. Dahmouche, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, C. V. Santillia, A. F. Craievich, J. Mater. Chem. 11 (2001) 3249.

- [104] C. Molina, S.J.L. Ribeiro, K. Dahmouche, C.V. Santilli, A.F. Craievich, J. Sol–Gel Sci. Technol. 19 (2000) 615.
- [105] M. C. Neves, M. A Martins, P. C. R. Soares-Santos, P. Rauwel, R. A. S. Ferreira, T. Monteiro, L. D. Carlos, T. Trindade, Nanotechnology 19 (2008) 155601.
- [106] K. Dahmouche, C. A. Ribeiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, J. Sol–Gel Sci. Technol. 13 (1998) 427.
- [107] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, Chem. Mater. 11 (1999) 569.
- [108] L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. Marques, M. Assunção, Chem. Mater. 11 (1999) 581.
- [109] S. C. Nunes, Tese de Doutorado, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2008.
- [110] M.M. Silva, S.C. Nunes, P.C. Barbosa, A. Evans, V. de Zea Bermudez, M.J. Smith, D. Ostrovskii, Electrochim. Acta 52 (2006) 1542.
- [111] P. C. Barbosa, M. Manuela Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, Electrochim. Acta 54 (2009) 1002.
- [112] S.C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, P.C. Barbosa, M.M. Silva, M.J. Smith, Chem. Phys. 345 (2008) 32
- [113] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A586.
- [114] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, Electrochem. Comm. 4 (2002) 928.
- [115] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, Solid State Electrochem. 7 (2003) 151.
- [116] S. M. Zahurak, M. L. Kaplan, E. A. Rietman, D. W. Murphy, R. J. Cava, Macromolecules 21 (1988) 654.
- [117] G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, M. Sanesi, Solid State Ionics 28-30 (1988) 1009.
- [118] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, em Fast Ion Transport in Solids, ed. P. Vashita, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North-Holland, Amsterdão, 1979, pág. 131.
- [119] N. Takami, T. Ohsaki, H. Hasebe, M. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A9.
- [120] M. Armand, W. Gorecki, R. Andrani, Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, p. 91.
- [121] Paula C. Barbosa, Mariana Fernandes, Sérgio M. F. Vilela, A. Gonçalves, E. Fortunato, M. Manuela Silva, Michael J. Smith, Verónica de Zea Bermudez, Sol Energ Mater Sol Cell (2010), submetido.
- [122] H.-M. Kao, T.-T. Hung, G. T. K. Fey, Macromolecules 40 (2007) 8673.
- [123] S.C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, P.B. Tavares, P.C. Barbosa, M.M. Silva, M.J. Smith, Electrochim. Acta 53 (2007) 1466.

- [124] M. Fernandes, V. de Zea Bermudez, P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. Manuela Silva, M. J. Smith, resultados não publicados.
- [125] M. Popall, H. Durand, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1593.
- [126] M. Alamgir, K. M. Abraham em *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Vol.5, ed. G. Pistoia, Elsevier Science, Amesterdão, 1994, Cap. 3.
- [127] D. Deroo, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pág.433.
- [128] A. Gonçalves, G. Gonçalves, E. Fortunato, A. Marques, A. Pimentel, R. Martins, M. Silva, M. Smith, J. Bela, J. Borges, *Mater. Sci. Fórum* 514-516 (2006) 83.



---

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

**N**este capítulo, serão apresentadas as principais conclusões dos estudos de caracterização dos electrólitos poliméricos sólidos preparados a partir do método de deposição e do processo sol-gel. As principais conclusões da aplicação de electrólitos poliméricos em protótipos de dispositivos electrocrómicos serão igualmente incluídas neste capítulo. Finalmente, serão apresentadas algumas sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.





## 5.1. Conclusão

Neste trabalho foram preparados e caracterizados electrólitos poliméricos segundo dois processos distintos: o método de deposição e o processo sol-gel convencional. Estes dois métodos de preparação de SPEs, permitiram a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas que possibilitam a sua aplicação em dispositivos electroquímicos. No sentido de verificar a aplicabilidade dos SPEs preparados em dispositivos electrocrómicos, em particular, em janelas inteligentes, foram testados protótipos de ECDs constituídos por quatro camadas, sendo que os resultados obtidos foram bastante animadores.

No que concerne aos SPES preparados pelo **método de deposição**, foram caracterizados os seguintes materiais:

- Sistemas  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$
- Sistema  $p(\text{TMC})/\text{PEO} (X/Y)_n \text{LiSbF}_6$
- Sistemas  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiClO}_4$  e  $p(\text{EEO-AGE})_n\text{LiTFSI}$
- Sistema  $a\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$
- Sistema  $a\text{PEO}/p(\text{TMC}) (X/Y)_n \text{LiClO}_4$

Relativamente aos sistemas baseados na matriz hospedeira  $p(\text{TMC})$  dopada com  $\text{LiSbF}_6$  e  $\text{LiPF}_6$ , foram produzidos materiais transparentes, flexíveis e com estabilidade térmica adequada para serem utilizados como componentes em baterias avançadas, sensores ou dispositivos ópticos. Apesar dos valores moderados de condutividade iónica apresentados por ambos os sistemas, foi possível prepararem-se SPEs completamente amorfos, no caso do sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$ , sendo que para o sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiPF}_6$  as composições amorfas correspondem a valores de  $n \geq 5$ . Importa referir que as características electroquímicas e térmicas apresentadas pelo sistema  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  são encorajadores, na medida em que estes materiais podem constituir uma boa alternativa à utilização de SPEs baseados em  $\text{LiAsF}_6$  em dispositivos electroquímicos, dado que este sal de lítio apresenta elevada toxicidade.

Os SPEs baseados em redes interpenetrantes de PEO e  $p(\text{TMC})$ , foram preparados tendo como objectivo a produção de materiais com melhores resultados de condutividade iónica do que os SPEs baseados em  $p(\text{TMC})_n\text{LiSbF}_6$  e  $\text{PEO}_n\text{LiSbF}_6$ , sem no entanto, comprometer as suas propriedades térmicas e mecânicas. Os

resultados obtidos da combinação das matrizes hospedeiras p(TMC) e PEO na preparação de SPEs, permitiu verificar que existe uma boa sinergia entre ambas, na medida em que o componente p(TMC) contribuiu para que os SPEs resultantes apresentassem boas propriedades mecânicas e ópticas, sendo que a adição de PEO ao sistema polimérico permitiu um aumento da estabilidade térmica, bem como da condutividade iônica dos materiais. O valor mais elevado de condutividade iônica apresentado pelo sistema p(TMC)/PEO(X/Y)<sub>n</sub>LiSbF<sub>6</sub> foi de  $6.44 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  a 100°C, para a composição p(TMC)/PEO(5/95)<sub>15</sub>LiSbF<sub>6</sub>.

Os materiais baseados na matriz p(EEO-AGE) dopada com os sais LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI apresentaram elevada flexibilidade e transparência. Além disso, demonstraram ser materiais amorfos e termicamente estáveis, dado que o processo de degradação térmico foi iniciado a temperaturas superiores a 240°C, no caso dos materiais dopados com LiClO<sub>4</sub> e 270°C para as amostras baseadas em LiTFSI. O valor de condutividade iônica mais elevado apresentado pelo sistema p(EEO-AGE)<sub>n</sub>LiClO<sub>4</sub>, foi obtido na composição n =12 (  $4.79 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  e  $2.74 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  a 66°C e a 30°C, respectivamente), enquanto que para o sistema dopado com LiTFSI a composição p(EEO-AGE)<sub>1</sub>LiTFSI (  $4.79 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  e  $2.05 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  a 104°C e a 30°C, respectivamente) é a mais condutora em todo o intervalo de temperatura estudado. Os estudos de voltametria cíclica realizados, revelaram que as composições p(EEO-AGE)<sub>12</sub>LiTFSI e p(EEO-AGE)<sub>5</sub>LiClO<sub>4</sub> apresentam uma boa estabilidade electroquímica, não se observando qualquer oxidação electroquímica a potenciais anódicos inferiores a 4.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>).

Neste trabalho, foi ainda sintetizada a matriz polimérica aPEO, cujo processo de síntese envolveu um processo de purificação final designado de “Tangential Flow Filtration”. Este processo de purificação final utilizado permitiu a preparação de um polímero transparente, flexível e de elevada massa molecular, contendo apenas quantidades vestigiais de impurezas iônicas. As análises térmicas efectuadas demonstraram que o polímero sintetizado é semicristalino, sendo que a sua temperatura de fusão é inferior à temperatura ambiente, tornando a matriz hospedeira aPEO completamente amorfa para valores de temperatura superiores a 25°C. A análise termogravimétrica da matriz hospedeira aPEO indicou que o processo de degradação térmico é iniciado a temperaturas superiores a 250°C. A transição vítrea deste polímero ocorre a -64.33°C, um valor semelhante ao reportado para a matriz PEO.

A partir da matriz aPEO dopada com  $\text{LiClO}_4$ , foram preparados SPEs transparentes e completamente amorfos no intervalo de temperaturas estudado (25-300°C). A estabilidade térmica destes materiais é bastante elevada, dado que a amostra termicamente menos estável ( $n = 40$ ) inicia seu processo de degradação térmica a 240°C. A composição  $\text{aPEO}_{12}\text{LiClO}_4$  é a mais condutora a 25°C ( $2.35 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ), sendo que a 88°C a amostra que apresenta o valor mais elevado de condutividade iónica é a  $\text{aPEO}_5\text{LiClO}_4$  ( $3.72 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ). Apesar de os resultados de condutividade iónica destes materiais serem ligeiramente inferiores aos reportados por outros grupos de investigação, o processo de síntese utilizado permitiu a produção de SPEs dimensionalmente estáveis num intervalo de temperatura alargado (25°C a 80°C).

A preparação de SPEs baseados em redes interpenetrantes de aPEO e p(TMC), dopadas com  $\text{LiClO}_4$ , teve como principal objectivo melhorar as propriedades mecânicas dos materiais baseados em aPEO, sem comprometer as suas propriedades electroquímicas e térmicas. Os resultados obtidos foram bastante animadores, dado que para além de se verificar uma melhoria das propriedades mecânicas dos materiais a temperaturas mais elevadas, foram produzidos SPEs com resultados de condutividade iónica mais elevados do que aqueles apresentados para os sistemas  $\text{aPEO}_n\text{LiClO}_4$  e  $\text{p(TMC)}_n\text{LiClO}_4$ . Assim, à temperatura ambiente, a condutividade iónica registada para a composição  $\text{aPEO/p(TMC)}(90/10)_5\text{LiClO}_4$  foi de  $1.13 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , um valor perfeitamente adequado para aplicação em dispositivos práticos.

Relativamente aos SPES preparados pelo **processo sol-gel**, foram caracterizados os seguintes materiais:

- Sistemas d-U(2000)<sub>n</sub>LiX (X =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ )
- Sistemas d-U(900)<sub>n</sub>LiX (X =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ )
- Sistemas d-U(600)<sub>n</sub>LiX (X =  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ )

Os materiais híbridos baseados na matriz polimérica d-U(2000) apresentaram boas propriedades electroquímicas, mecânicas e térmicas. As análises térmicas efectuadas, sugerem que os SPEs baseados no sistema d-U(2000)<sub>n</sub>LiTFSI são completamente amorfos, constituindo desta forma uma clara vantagem em relação aos materiais análogos baseados na matriz PEO. Os termogramas dos materiais baseados em  $\text{LiClO}_4$  revelaram que os materiais preparados com  $n \geq 5$  são totalmente amorfos.

À temperatura ambiente, o sistema  $d\text{-U}(2000)_n\text{LiClO}_4$  é o mais condutor, sendo que a temperaturas mais elevadas os SPEs baseados em LiTFSI apresentam valores de condutividade iónica mais elevados. Pelo facto de o sal  $\text{LiClO}_4$  sofrer um processo de degradação muito exotérmico, o sal LiTFSI pode constituir uma boa escolha como componente de electrólitos poliméricos sólidos em dispositivos electroquímicos.

Relativamente aos materiais baseados na matriz híbrida  $d\text{-U}(900)$ , os resultados das análises de DSC sugerem que os híbridos  $d\text{-U}(900)_n\text{LiBF}_4$  são completamente amorfos. No caso do sistema  $d\text{-U}(900)_n\text{LiClO}_4$ , foram observados picos endotérmicos para as composições mais concentradas, sendo estes associados à fusão de complexos polímero-sal. Desta forma, apenas as composições com  $n \geq 5$  são amorfas para os materiais baseados em  $\text{LiClO}_4$ . Em termos dos resultados de condutividade iónica apresentados pelos materiais baseados na matriz hospedeira  $d\text{-U}(900)$ , verificou-se que, para valores de temperatura inferiores a  $70^\circ\text{C}$ , a composição  $d\text{-U}(900)_{35}\text{LiBF}_4$  apresentou os valores mais elevados de condutividade, sendo que a  $97^\circ\text{C}$  as composições  $d\text{-U}(900)_8\text{LiClO}_4$  foi a mais condutora. Importa sublinhar que, para aplicações que requeiram temperaturas de operação mais elevadas, a escolha de materiais baseados em  $\text{LiClO}_4$  deve ser encarada com reserva, pelo que, nestes casos, a escolha do sal a utilizar deverá residir no sal  $\text{LiBF}_4$ .

No caso dos di-ureasils baseados na matriz  $d\text{-U}(600)$ , as análises térmicas efectuadas sugerem que os híbridos baseados em LiTFSI são completamente amorfos, enquanto que no caso do sistema  $d\text{-U}(600)_n\text{LiBF}_4$ , esta situação só é verificada para composições com  $n \geq 15$ . À semelhança daquilo que se verificou para os sistemas baseados na matriz  $d\text{-U}(900)$ , também a composição  $n = 35$ , baseada em  $\text{LiBF}_4$ , apresentou os resultados mais elevados de condutividade iónica. Para valores de temperatura mais elevados, em particular a  $97^\circ\text{C}$ , a composição  $d\text{-U}(600)_5\text{LiTFSI}$  apresenta o resultado mais elevado de condutividade iónica ( $6.66 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ).

De uma forma geral, verificou-se que em todos os sistemas híbridos estudados, a condutividade iónica dos híbridos baseados na matriz  $d\text{-U}(2000)$  é superior à dos híbridos baseados nas restantes matrizes, sendo que os materiais baseados na matriz  $d\text{-U}(600)$  apresentam os resultados mais baixos de condutividade iónica. Estes resultados podem ser explicados tendo em consideração que cadeias oxietilénicas da matriz  $d\text{-U}(600)$  são mais pequenas do que as das matrizes  $d\text{-U}(900)$  e  $d\text{-U}(2000)$ , resultando numa maior restrição em termos da mobilidade das espécies iónicas. Relativamente aos resultados de voltametria cíclica, verificou-se que os electrólitos baseados nas diferentes matrizes híbridas apresentaram uma boa estabilidade

electroquímica (igual ou superior a 4.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>), confirmando, assim, a aplicabilidade destes materiais em dispositivos tecnológicos.

Nos **protótipos de dispositivos electrocrómicos** desenvolvidos foram aplicados SPEs preparados pelo método de deposição e pelo processo sol-gel.

A caracterização óptica dos protótipos de ECDs baseados em electrólitos baseados na matriz p(TMC) e nos sais LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub> e LiTFSI, demonstrou que os dispositivos produzidos apresentaram bom contraste óptico entre os estados transparente e colorado, boa estabilidade electroquímica e um extenso efeito de memória após a cessação da aplicação da diferença de potencial aos dispositivos. O dispositivo com a composição p(TMC)<sub>4</sub>LiAsF<sub>6</sub> apresentou o valor mais elevado de  $\Delta DO$  de todos os ECDs produzidos (0.73) e um contraste óptico igual a 59%. Importa também referir que todos os dispositivos mostraram boa reversibilidade de coloração durante a aplicação de potencial.

No caso dos ECDs baseados em materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os resultados foram igualmente animadores, dado que os dispositivos apresentaram boa estabilidade electroquímica, efeito de memória e, sobretudo, bom contraste óptico entre os estados transparente e colorado. As medições de transmitância demonstraram que os dispositivos baseados no sal LiTFSI, apresentaram os valores mais elevados de variação de densidade óptica e maior contraste óptico para todas as matrizes híbridas estudadas. Além disso, observou-se que os resultados de  $\Delta DO$  e contraste óptico foram máximos para os ECDs com electrólitos baseados nas matrizes híbridas d-U(2000) e d-U(900).

De uma forma geral, os resultados obtidos sugerem que tanto os electrólitos preparados pelo método de deposição como os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, constituem boas escolhas como componentes em dispositivos electrocrómicos. A transparência e flexibilidade dos SPEs aplicados são propriedades que poderão permitir a sua aplicação em janelas inteligentes. A utilização de electrólitos poliméricos sólidos em ECDs é, assim, vantajosa relativamente aos electrólitos convencionais, dado que para além de todos os problemas associados a este tipo de electrólitos, não se torna necessário recorrer a resinas para a selagem dos dispositivos. Este tipo de materiais utilizado na selagem de ECDs, em contacto com o electrólito, contribui para a sua degradação, além de tornarem os dispositivos electrocrómicos inestéticos. Tal como foi referido anteriormente, estes estudos de caracterização óptica são ainda estudos preliminares nesta área, na medida em que

para os SPEs preparados serem aplicados em dispositivos electrocrómicos comerciais será necessário a realização de estudos complementares. Como se verificou a partir dos resultados obtidos, não foi possível estabelecer uma relação entre os valores de condutividade iónica com a variação da densidade óptica. Este facto pode estar relacionado com existência de efeitos adversos nas interfaces  $WO_3$ /SPE/TCO, os quais podem contribuir para diminuir o processo de transferência de carga, influenciado assim as propriedades ópticas dos dispositivos. Importa também referir que a variação da densidade óptica e o contraste óptico não dependem apenas das características dos electrólitos aplicados. As propriedades do material electrocrómico e do TCO utilizados, as condições de deposição dos filmes finos inorgânicos, bem como a sua homogeneidade, são outros factores que irão certamente influenciar as propriedades dos dispositivos fabricados.

## 5.2. Perspectivas de trabalhos futuros

O espírito criativo intrínseco aos cientistas, bem como a dinâmica vivida no seio da comunidade científica, não permite que um trabalho científico desta natureza seja encarado como definitivo e fechado, mas antes como uma plataforma de conhecimento, aberta a novas ideias de investigação, desenvolvimento e aplicação.

Neste contexto, a investigação na área dos electrólitos poliméricos sólidos tem sofrido um crescimento muito significativo nas últimas décadas. O conjunto de propriedades que caracteriza estes materiais tem permitido, como já anteriormente foi referido, a sua aplicação num leque bastante vasto de dispositivos electroquímicos.

Na realização deste projecto, foram obtidos resultados muito promissores e bastante encorajadores, em particular, no que concerne à caracterização dos sistemas baseados na matriz polimérica aPEO dopada com  $LiClO_4$ , bem como da rede interpenetrante de aPEO e p(TMC) baseada no mesmo sal de lítio, que poderão gerar vários vectores de orientação para futuros projectos. Assim, no seguimento deste trabalho de investigação, seria pertinente estudar o comportamento da matriz aPEO quando dopada com outros sais de lítio bem como a sua aplicação em dispositivos electrocrómicos. Outro tópico cuja exploração se poderá revelar interessante, diz respeito à caracterização da rede interpenetrante de aPEO e p(TMC) dopada com LiTFSI, dado que este sal exerce um efeito plasticizante nos electrólitos poliméricos, contribuindo para o aumento da condutividade iónica dos materiais.

Como foi mencionado no Capítulo 4, áreas como as da engenharia de tecidos vasculares e da farmacologia têm aplicado com sucesso, no seu campo de investigação, a matriz p(TMC), por se tratar de um polímero biodegradável e compatível com tecidos vivos ou fluidos orgânicos (biocompatível). Desta forma, uma futura linha de investigação poderia ter como ponto de partida a preparação de uma rede interpenetrante de p(TMC) e polímeros naturais e seus derivados, como a hidroxietil celulose, o amido, o quitosano, agar-agar e gelatina.

No que concerne aos materiais híbridos resultantes do processo sol-gel, a sua aplicação em dispositivos electrocrómicos de larga escala poderá revelar bons resultados, em particular os SPEs baseados na matriz d-U(2000) e dopados com LiTFSI.

As sugestões de trabalhos futuros propostas neste sub-capítulo são meramente indicadoras e exemplificativas, dentro de um amplo e multidimensional conjunto de vias passíveis de serem investigadas.





### A.1. Artigos publicados no âmbito do projecto de Doutoramento:

1. Maria Manuela Silva, **Paula Barbosa**, Alan Evans, Michael John Smith, “*Novel polymer electrolytes based on poly(methylene carbonate) and lithium hexafluoroantimonate*”, *Solid State Sciences* 8 (2006) 1318.
2. M. M. Silva, S. C. Nunes, **P. C. Barbosa**, A. Evans, V. de Zea Bermudez, M. J. Smith, D. Ostrovskii, “*Sol-gel preparation of a di-ureasil electrolyte doped with lithium perchlorate*”, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1542.
3. **P. C. Barbosa**, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, “*Studies of solid state electrochromic devices based on POE/sliceous hybrids doped with lithium perchlorate*”, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2938.
4. S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, P. B. Tavares, **P. C. Barbosa**, M. M. Silva, M. J. Smith, “*Spectroscopic and structural studies of di-ureasils doped with lithium perchlorate*”, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1466.
5. L. C. Rodrigues, **P. C. Barbosa**, M. M. Silva, M. J. Smith, “*Electrochemical and thermal properties of polymer electrolytes based on poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-ally glycidyl ether)*”, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1427.
6. **P. C. Barbosa**, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, “*Solid-state electrochromic devices based on poly(trimethylene carbonate) and lithium salts*”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1480.
7. S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, **P. C. Barbosa**, M. M. Silva, M. J. Smith, “*Cationic and anionic environments in LiTFSI-doped di-ureasils with application in solid-state electrochromic devices*”, *Chemical Physics* 345 (2008) 32.
8. **P. C. Barbosa**, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, “*Preparation of hybrid organic-inorganic materials based on a di-ureasil matrix doped with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*”, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 607.
9. **Paula C. Barbosa**, M. Manuela Silva, Michael J. Smith, Alexandra Gonçalves, Elvira Fortunato, Sílvia C. Nunes, V. de Zea Bermudez, “*Di-ureasil xerogels containing lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide for application in solid-state electrochromic devices*”, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1002.
10. L. C. Rodrigues, **P. C. Barbosa**, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, “*Application of hybrid materials in solid-state electrochromic devices*”, *Optical Materials* 31 (2009) 1467.
11. **Paula C. Barbosa**, Luísa C. Rodrigues, M. Manuela Silva, Michael J. Smith, “*Interpenetrating networks based on poly(trimethylene carbonate) and*

---

*poly(ethylene oxide) blends with lithium salts*", ECS Transactions 16 (2009) 157 (2009).

12. **Paula C. Barbosa**, Luísa C. Rodrigues, M. Manuela Silva, Michael J. Smith, "Characterization of Lithium-based Solid Polymer Electrolytes", ECS Transactions, 19 (2009) 15.
13. **P. C. Barbosa**, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, A.J. Parola, F. Pina, Carlos Pinheiro, "Solid-State Electrochromic devices using *p*TMC/PEO blends as polymer electrolytes", Electrochimica Acta, 55 (2010) 1495.
14. **Paula Barbosa**, Luísa Rodrigues, Manuela Silva, Michael Smith, Alexandra Gonçalves, Elvira Fortunato, "Application of di-ureasil ormolytes based on lithium tetrafluoroborate in solid-state electrochromic displays", Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 723.
15. **Paula C. Barbosa**, Luísa C. Rodrigues, M. Manuela Silva, Michael J. Smith, Marta Costa, "Synthesis and Thermal Behaviour of an Amorphous Solid Polymer Electrolyte", ECS Transactions 25 (2010) 383.

## **A.2. Prémios atribuídos:**

1. Best Poster Award of Session C- Advanced Batteries for the poster entitled "Characterization of  $pTMC_nLiPF_6$  solid polymer electrolytes" at Hyceltec 2009 - II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Vila Real, Septiembre 2009.
2. Student Travel Grant for the 215<sup>th</sup> ECS Meeting, S. Francisco, May 2009.
3. Best Poster Prize for Day 2 (18 April 2006) for the poster entitled "Studies Of Solid State Electrochromic Devices Based On POE/Siliceous Hybrids Doped With Lithium Perchlorate" at ISE Spring Meeting 2006.