



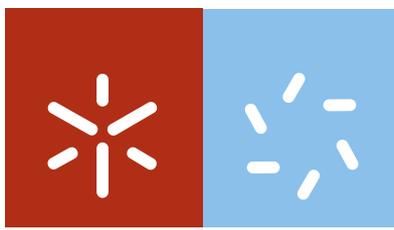
Universidade do Minho
Escola de Ciências

**NaNet- Novel Amorphous Network
Polymer Electrolytes**
Luísa Cidália Guimarães Rodrigues

Luísa Cidália Guimarães Rodrigues

**NaNet- Novel Amorphous Network
Polymer Electrolytes**





Universidade do Minho

Escola de Ciências

Luísa Cidália Guimarães Rodrigues

**NaNet- Novel Amorphous Network
Polymer Electrolytes**

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

DECLARAÇÃO

Nome: LUÍSA CIDÁLIA GUIMARÃES RODRIGUES

Endereço Electrónico: luisarodrigues @quimica.uminho.pt

Título da Tese de Doutoramento: NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

Orientadores: Professor Doutor Michael John Smith
Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva

Ano de Conclusão: 2012

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: _____

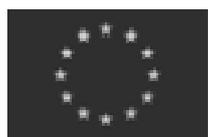
Agradecimentos

O trabalho de investigação científica tem como finalidade contribuir para a evolução do conhecimento humano em todos os setores. Neste sentido, o seu desenvolvimento envolve um grande número de contribuições com o intuito de demonstrar a sua interdisciplinaridade. Assim, este projeto de natureza científica envolveu contribuições de diferentes áreas da ciência, não podendo o seu desenvolvimento ser apenas encarado como isolado e pessoal.

A atual dissertação envolveu assim, a participação de diversas pessoas e instituições, que embora não nomeadas individualmente, gostaria de prestar os meus agradecimentos a cada uma pela sua contribuição. De um modo especial, gostaria de agradecer aos meus orientadores Professor Michael Smith e Doutora Manuela Silva, pelas contribuições significativas prestadas tanto no desenvolvimento deste projecto, como também na experimentação de novos contextos científicos.

Em termos pessoais e familiares, gostaria de agradecer a todos pelo apoio prestado de forma incondicional, ao longo de todo o meu percurso de vida, com especial destaque para os meus pais e irmão. Gostaria ainda de dizer, o meu muito obrigada ao Paulo por todo o carinho e apoio demonstrado nos bons e maus momentos decorridos ao longo do nosso caminho conjunto.

Por fim, gostaria de prestar os meus agradecimentos à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento atribuída (referência SFRH/BD/38616/2007), tal como também pelos subsídios para a deslocação a conferências científicas.



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



“NaNet- Novel amorphous network polymer electrolytes”

Resumo

Os eletrólitos poliméricos são uma classe de materiais condutores de íões, cuja principal vantagem reside no seu estado físico. Nas últimas décadas, o seu estudo tem crescido na medida em que podem ser incorporados como componentes de dispositivos eletroquímicos totalmente no estado sólido. Esta propriedade permite reduzir os custos de produção, uma vez que possibilita a adoção de arquiteturas simplificadas sem recurso a vedações. A incorporação de eletrólitos poliméricos em dispositivos eletroquímicos sólidos como baterias, surge assim, como resposta às necessidades energéticas da sociedade atual, essencialmente no que respeita aos dispositivos portáteis, pois possibilita a redução da massa e volume da fonte energética (*Power Source*) como também melhora os seus parâmetros de operação.

Um eletrólito polimérico é um solução sólida constituída por um polímero hospedeiro no qual se solubiliza um sal. Os íões movimentam-se na cadeia ou entre cadeias poliméricas, entre diferentes locais de coordenação, o que possibilita a condução iónica. O polímero hospedeiro mais estudado é o poli (óxido de etileno) que devido à sua natureza semicristalina não apresenta propriedades mecânicas e eletroquímicas que tornam possível a sua aplicação em dispositivos comercializáveis. Assim, no âmbito deste trabalho de doutoramento foram preparados diversos eletrólitos poliméricos baseados em dois métodos de preparação distintos, nos quais se utilizou um polímero hospedeiro de poli(oximetilenoetileno), di-ureasils e di-uretanos.

Recorrendo ao método de deposição foram preparados eletrólitos poliméricos utilizando uma matriz polimérica de poli(oximetilenoetileno), sintetizada com recurso a um procedimento aperfeiçoado que permitiu obter um polímero transparente, com elevada estabilidade térmica e propriedades mecânicas e eletroquímicas apropriadas. Este polímero foi caracterizado recorrendo a diferentes técnicas como, espectroscopia de impedância, cromatografia de permeação em gel, análises térmicas e ressonância magnética nuclear. O polímero hospedeiro preparado

foi dopado com diferentes sais de lítio dos quais se destacam o tetrafluoro borato de lítio que produz o material mais condutor à temperatura ambiente e o perclorato de lítio que produz o mais condutor a temperaturas superiores a 35°C.

Ainda com recurso à técnica de deposição, foram preparadas redes interpenetrantes constituídas por diferentes proporções de duas matrizes poliméricas poli(oximetilenoetileno) e poli(trimetileno carbonato), dopadas com sais de lítio. Destas destaca-se a composição (a-PEO_{90%}/ pTMC_{10%})₅LiTFSI que apresenta valores de condutividade de $4,76 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ e $4,18 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a 25 e 75°C respetivamente, valores superiores aos registados por cada um dos polímeros hospedeiros dopadas isoladamente. Os eletrólitos poliméricos produzidos recorrendo à técnica de deposição apresentaram-se sob a forma de filmes finos, transparentes, flexíveis e autossustentados.

O método sol-gel foi utilizado para preparar sistemas híbridos orgânico-inorgânicos designados por di-ureasils e di-uretanos, constituídos por um esqueleto silicioso covalentemente ligado, através de grupos ureia ou uretano, a cadeias de polioxi-etileno (PEO) de diferentes massas moleculares. Estes sistemas foram dopados com diferentes sais de lítio, produzindo materiais transparentes e flexíveis com propriedades eletroquímicas e térmicas adequadas à aplicação em dispositivos eletroquímicos. De entre os vários dispositivos possíveis foi avaliada a incorporação dos materiais híbridos preparados em protótipos de “janelas inteligentes”, confirmando as potencialidades de aplicação. Dos dispositivos avaliados o que incorpora a amostra com composição d-PCL(530)₂₅LiTFSI é o que apresenta maior variação de densidade ótica e diferença de contraste ótico entre o estado colorado e transparente, demonstrando potencialidade de aplicação a dispositivos eletrocromáticos comerciais.

“NaNet- Novel amorphous network polymer electrolytes”

Abstract

Polymer electrolytes are a class of ion-conducting materials, in which the principal advantage is related to their physical state. Over the last few decades, the interest in these materials has grown because they can be incorporated into all solid-state electrochemical displays. The properties of these electrolytes allow a reduction of device production cost, because they permit the adoption of simplified architectures without the use of elaborate seals. The incorporation of polymer electrolytes in solid electrochemical devices, including batteries, appears as a response to the energy needs of today's society, particularly with regard to portable devices, since the mass and volume of the power source may be reduced with a useful improvement in certain aspects of their operating parameters.

A polymer electrolyte is a solid solution of a polymer host in which a salt is dissolved. The ions move between sites within the chain or between locations on adjacent polymer chains, a process that forms the basis of ion conduction. The most studied host polymer is poly(ethylene oxide) (PEO), however due to the semicrystalline nature and restrictions in the mechanical and electrochemical properties of the commercial host polymer, this polymer itself has no current application in marketable devices. In the project described in this thesis various polymer electrolytes were prepared using two different methods. These methods were applied to electrolytes based on poly(oximethylene-oligo ethylene oxide), di-ureasils and di-urethanes.

Using the deposition method, polymer electrolytes were prepared with a polymer matrix of poly(oximethylene-oligo ethylene oxide), synthesized using an improved procedure which led to a transparent polymer with high thermal stability and appropriate mechanical and electrochemical properties. This polymer was characterized using different techniques including impedance spectroscopy, gel permeation chromatography, thermal analysis and nuclear magnetic resonance. The polymer host prepared was doped with different lithium salts including lithium

tetrafluoroborate, a guest species with the highest conductivity at ambient temperature and lithium perchlorate which produces the most conductive electrolyte at temperatures above 35°C.

Using the deposition technique, interpenetrating network blends were prepared with different proportions of two polymeric matrices poly (oximethylene-oligo ethylene oxide) and poly (trimethylene carbonate), doped with lithium salts. Of these systems, the (a-PEO_{90%}/ pTMC_{10%})₅LiTFSI composition presents conductivity values of 4.76×10^{-5} S.cm⁻¹ and 4.18×10^{-4} S.cm⁻¹ at 25 and 75°C, respectively, values superior to those observed for each of the doped component polymer hosts. The polymer electrolytes, produced using the deposition technique, were generally obtained in the form of thin, transparent, flexible and self-sustaining films.

The sol-gel method was used to prepare organic-inorganic hybrid systems designated as di-ureasils and di-urethanes and consisting of a siliceous skeleton covalently bonded through urea or urethane groups, to PEO chains of different molecular masses. These systems were doped with different lithium salts, producing flexible and transparent materials with electrochemical and thermal properties suitable for application in electrochemical devices. The hybrid materials prepared were incorporated in prototypes of "smart windows" and were subjected to preliminary evaluation. The device assembly incorporating the sample with composition d-PCL (530)₂₅LiTFSI showed the highest optical density variation and difference in optical contrast between the colored and transparent states, demonstrating the potential for these materials for commercial applications in electrochromic devices.

Índice geral

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vi
Síglas e Abrevia turas	X

Capítulo 1

1.1. Introdução	3
1.2. Conceito de Electrólito Polimérico	6
1.3. Electrólitos Sólidos Poliméricos.....	11
1.3.1. Materiais Constituintes	11
1.3.1.1. Polímeros Hospedeiros	13
1.3.1. 2. Sais	22
1.3.1. 3. Líquidos Iónicos	29
1.3.2. Estrutura e morfologia	32
1.3.3. Propriedades dos electrólitos sólidos poliméricos.....	34
1.3.3.1. Condutividade iónica.....	34
1.3.3.2 Propriedades de transporte iónico.....	40
1.3.3.2.1.Espécies iónicas	40
1.3.3.2.2. Mobilidade iónica	41
1.3.3.3. Estabilidade Electroquímica.....	44
1.3.3.4. Estabilidade térmica	45
1.4. Aplicações	46
1.4.1. Baterias	48
1.4.2. Células de combustível	51
1.4.3. Sensores	54
1.4.4. Super-capacitadores e ultra-capacitadores.....	56

1.4.5. Dispositivos electrocrômicos	57
1.4.6. Células fotoelectroquímicas	61
1.5. Referências Bibliográficas	65

Capítulo 2

2.1. Introdução	85
2.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	86
2.3. O Processo Sol-Gel	87
2.3.1. Etapas de hidrólise e condensação	88
2.3.1.1. Factores que influenciam as etapas de hidrólise e condensação	89
2.3.2. Gelificação e Secagem	91
2.4. Aplicações	92
2.5. Referências Bibliográficas	100

Capítulo 3

3.1. Introdução.....	107
3.2. Descrição do laboratório de electrólitos poliméricos	107
3.2.1. Câmara de luvas.....	108
3.2.2. Equipamento necessário à preparação de filmes de SPE	113
3.3. Preparação e purificação dos reagentes utilizados	115
3.3.1. Polímeros e outros reagentes utilizados.....	115
3.3.2. Sais utilizados na dopagem das matrizes poliméricas.....	119
3.4. Preparação dos filmes de electrólito polimérico	110
3.4.1. Método de deposição	121
3.4.2. Método sol-gel	123
3.4.2.1. Síntese da matriz híbrida di-ureasil.....	124
3.4.2.2. Síntese da matriz híbrida di-PCL(530)/siloxano.....	127
3.5. Síntese da matriz polimérica poli(oximetileno) (a-PEO)	129

3.5.1. Preparação e Purificação do Polímero Hospedeiro	130
3.5.2. Purificação final do poli(oximetilenoetileno) (a-PEO)	134
3.5.3. Caracterização da matriz a-PEO por Cromatografia de Permeação de Gel	136
3.5.3.1. Descrição do Procedimento Experimental	137
3.5.4. Caracterização da matriz a-PEO por Espectroscopia de Ressonância Magnética	138
3.5.4.1. Descrição do Procedimento Experimental	138
3.6. Técnicas de caracterização dos electrólitos poliméricos	139
3.6.1. Determinação da condutividade dos electrólitos poliméricos	139
3.6.1.1. Fundamentos da Espectroscopia de Impedância Electroquímica – Técnica de Impedância ac	139
3.6.1.2. Preparação das amostras para medições de condutividade	149
3.6.2. Estudos de voltametria cíclica	152
3.6.2.1. Fundamentos da técnica	152
3.6.2.2. Preparação das amostras para estudos de voltametria cíclica	153
3.6.3. Estudos realizados por análises térmicas	155
3.6.3.1. Calorimetria Diferencial de Varimento (DSC)	156
3.6.3.1.1. Fundamentos do método	156
3.6.3.1.2. Equipamento utilizado	160
3.6.3.1.3. Preparação de amostras para estudos de DSC	165
3.6.3.2. Análises Termogravimétricas (TGA)	166
3.6.3.2.1. Fundamentos do método	166
3.6.3.2.2. Equipamento utilizado	168
3.6.3.2.3. Preparação das amostras para estudos de termogravimetria	172
3.6.4. Estudos realizados por Fotoluminescência de Absorção	173
3.6.4.1. Fundamentos da técnica	173
3.6.4.2. Detalhes experimentais	176
3.6.5. Estudos realizados por Microscopia electrónica de varimento	177
3.6.5.1. Fundamentos da técnica	177
3.6.5.2. Detalhes experimentais	178
3.6.6. Estudos realizados por Difração de Raios-X	179
3.6.6.1. Fundamentos da técnica	179

3.6.6.2. Detalhes experimentais	181
3.6.7. Estudos realizados por Espectroscopia de Infra-Vermelho	182
3.6.7.1. Fundamentos da técnica	182
3.6.7.2. Detalhes experimentais	184
3.7. Dispositivos Electrocrómicos	184
3.7.1. De posição do óxido condutor transparente	185
3.7.2. De posição do material electrocrómico.....	186
3.7.3. Montagem dos dispositivos electrocrómicos	189
3.7.4 Caracterização dos dispositivos electrocrómicos por Espectroscopia de UV/Vis	190
3.8. Referências bibliográficas	192

Capítulo 4

4.1. Introdução	200
4.2. Motivação do estudo	201
4.3. Preparação e caracterização de SPEs baseados na matriz de poli(oximetilenoetileno) a-PEO	201
4.3.1. A matriz polimérica	201
4.3.1.1. Caracterização térmica	202
4.3.1.2. Caracterização electroquímica.....	207
4.3.1.3. Caracterização por Cromatografia de Permeação em Gel.....	209
4.3.1.4. Caracterização Espectroscopia de Ressonância Magnética	210
4.3.2. SPEs preparados pela dopagem com LiClO_4 , LiBF_4 e LiSbF_6	212
4.3.2.1. Caracterização térmica	213
4.3.2.2. Condutividade Iónica	216
4.3.2.3. Estabilidade Electroquímica	220
4.3.3. SPEs preparados pela dopagem com LiBF_4 e $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	222
4.3.3.1. Caracterização Térmica	223
4.3.3.2. Condutividade Iónica	224
4.3.3.3. Estabilidade Electroquímica	225

4.3.3.4. Espectroscopia de Luminescência	226
4.3.4. SPEs preparados pela combinação de a-PEO com pTMC dopados com LiClO_4 ou LiTFSI	228
4.3.4.1. Caracterização Térmica	229
4.3.4.2. Condutividade Iónica	235
4.3.4.3. Estabilidade Electroquímica	239
4.4. Electrólitos poliméricos preparados pelo método sol-gel.....	243
4.4.1. Matrizes híbridas preparadas.....	244
4.4.1.1. Propriedades térmicas e mecânicas das matrizes híbridas	244
4.4.1.2. Propriedades electroquímicas das matrizes híbridas.....	247
4.4.2. SPEs baseados em matrizes híbridas de di-ureasils com sais de lítio.....	248
4.4.2.1. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000).....	249
4.4.2.1.1. Caracterização Térmica	249
4.4.2.1.2. Condutividade Iónica	253
4.4.2.1.3. Estabilidade Electroquímica	257
4.4.2.1.4. Protótipos de dispositivos electrocrómicos	258
4.4.2.2. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900).....	261
4.4.2.2.1. Caracterização Térmica	262
4.4.2.2.2. Condutividade Iónica	265
4.4.2.2.3. Estabilidade Electroquímica	267
4.4.2.2.4. Protótipos de dispositivos electrocrómicos	268
4.4.2.3. SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600).....	271
4.4.2.3.1. Caracterização Térmica	271
4.4.2.3.2. Condutividade Iónica	274
4.4.2.3.3. Estabilidade Electroquímica	277
4.4.2.3.4. Protótipos de dispositivos electrocrómicos	277
4.4.2.4. Comparação dos SPEs baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) dopadas com os sais LiSbF_6 ou LiAsF_6	280
4.4.2.4.1. Comparação das Análises Térmicas.....	280
4.4.2.4.2. Comparação da Condutividade Iónica	282
4.4.2.4.3. Comparação da Estabilidade Electroquímica	283
4.4.2.4.4. Comparação do comportamento quando aplicados a ECDs	284

4.4.3. SPEs baseados em matrizes híbridas de di-uretano com sais de lítio.....	286
4.4.3.1. SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) com diferentes sais de lítio.....	287
4.4.3.2 Caracterização Térmica	288
4.4.3.3. Condutividade Iónica	293
4.4.3.4. Estabilidade Electroquímica	297
4.4.3.5. Protótipos de dispositivos electrocrómicos	297
4.5. Referências bibliográficas	302

Capítulo 5

5.1. Conclusão.....	314
5.2. Perspectivas de trabalhos futuros	317

Apêndices

A.1. Artigos publicados no âmbito do projecto de Doutoramento (resultados reportados na dissertação)	320
A.2. Artigos publicados no âmbito do projecto de Doutoramento (resultados não reportados na dissertação)	320
A.3. Prémios atribuídos	321
A.4. Bolsas atribuídas para participação em conferências internacionais	322

A	Área de eléctrodo
AC	Corrente alternada
a-PEO	Poli(oximetilenoetileno)
CERAMERS	Ceramic polymers
d	Espessura dos eléctrodos
DBP	Teoria da Percolação por Dinâmica de Ligações
DC	Corrente contínua
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-isocianatopropiltretoxissilano
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
IZO	Óxido de zinco dopado com índio
m	Massa da amostra
MEEGE	2-(2-metoxietoxi)etil glicidil éter
MEEP	Poli(metoxietoxietoxido-fosfazeno)
Mw	Massa molecular
ni	Número de portadores de carga
ORMOCERS	Organically modified ceramics
ORMOLYTES	Organically modified silicate electrolytes

PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PEG	Poli(etilenoglicol)
PEI	Poli(imina de etileno)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PPO	Poli(óxido de propileno)
pTMC	Poli(trimetileno carbonato)
Rep	Resistência eléctrica do electrólito
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SEM	Espectroscopia diferencial de varrimento
SPE	Electrólitos poliméricos sólidos
TCO	Óxido condutor transparente
Td	Temperatura de degradação
Tf	Temperatura de fusão da fase cristalina
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
Ti	Número de transporte da espécie i
VTF	Vogel-Tamman-Fulcher
XRD	X-ray Diffraction
Z(ω)	Função impedância
Z'	Componente real da função impedância
Z''	Componente imaginária da função impedância
zi	Carga iónica
ΔDO	Variação da densidade óptica
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs

ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
ϵ	Constante dielétrica
μ_i	Mobilidade iónica
Σ	Condutividade iónica

Capítulo 1

Introdução aos eletrólitos poliméricos

1.1. Introdução

A eletroquímica é um ramo da ciência, que de um modo geral, estuda as transformações químicas dos fenômenos elétricos. Esta pode dividir-se em duas áreas mais genéricas eletrólito e eletrodos [1], no entanto os fenômenos decorrentes na interface, entre o metal e a solução onde ocorrem as reações de permuta de elétrons, desempenham também um papel relevante no processo eletroquímico. O estudo dos fenômenos de interface foi iniciado no século XVIII por Volta e Galvani [2, 3], tendo o estudo da eletroquímica do estado sólido iniciado em 1838 pelos trabalhos desenvolvidos por Michael Faraday [4]. Segundo resultados reportados por Faraday, os primeiros eletrólitos baseados em fluoreto de chumbo (PbF_2) ou sulfureto de prata (Ag_2S) apresentavam boa condutividade iônica, no entanto apenas no final dos anos 60 início dos anos 70 a eletroquímica do estado sólido atraiu maior atenção.

O desenvolvimento de materiais sólidos cristalinos ou amorfos, com elevada condutividade à temperatura ambiente, como por exemplo, MAg_4I_5 (em que $\text{M} = \text{Rb}, \text{K}$, etc) e $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_3$ [5, 6, 7], constituiu objetivo para diversos grupos de investigação tendo sido obtidos, a 25°C , valores semelhantes aos apresentados para eletrólitos líquidos ($0,26 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o eletrólito RbAg_4I_5 [2]).

A investigação ao longo dos anos tem vindo a evoluir visando a melhoria dos dispositivos eletroquímicos disponíveis, como baterias primárias e secundárias, no intuito de superar o aumento verificado na procura de dispositivos portáteis, como telemóveis, computadores pessoais, entre outros. As células primárias e secundárias de lítio e as células de íons de lítio são atualmente componentes centrais da indústria eletroquímica, que embora tenha melhorado não tem acompanhado as necessidades da indústria informática, sendo frequentemente, a célula, o componente mais pesado e dispendioso dos utensílios elétricos comuns.

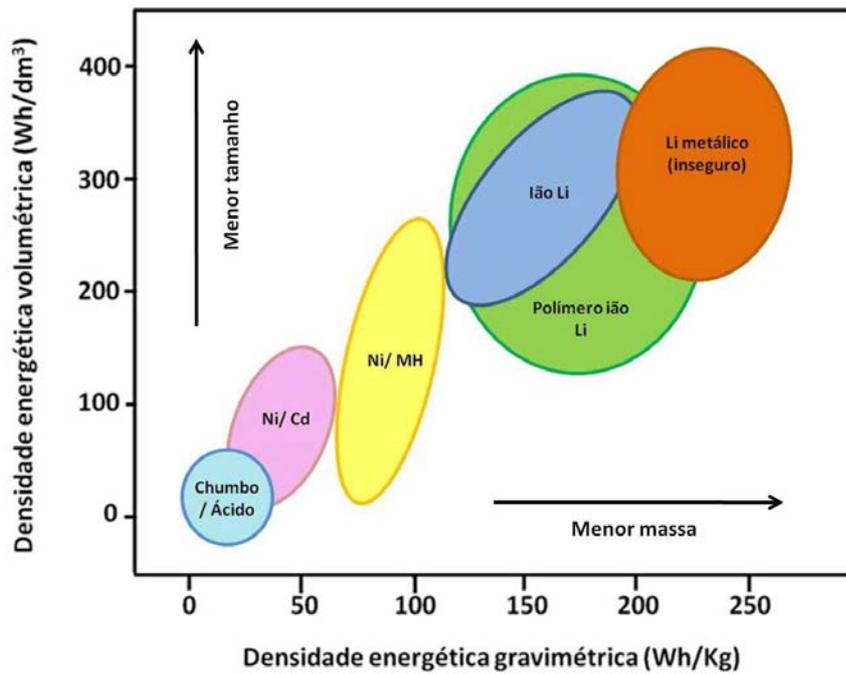


Figura 1- Comparação de diferentes tecnologias em termos de densidade energética gravimétrica e volumétrica figura adaptada de 8.

No entanto ao longo dos anos temos vindo a assistir ao desenvolvimento de novas tecnologias que têm suplantado sistemas já conhecidos como o chumbo-ácido ou níquel-cádmio (figura 1) [8, 7]. Na década de 80 foram construídos protótipos de baterias nas quais se incorporava um sólido polimérico como eletrólito, tendo-se obtido valores de densidade energética quase uma grandeza superiores aos obtidos com baterias de chumbo-ácido. O aumento da fiabilidade, do número de ciclos carga/descarga, da densidade energética e volumétrica com uma redução do preço das células disponíveis no mercado, tem vindo a ser explorado nesta área de investigação. Ao longo dos tempos tem existido a distinção entre os termos célula e bateria, embora por vezes confusa a distinção entre eles, esta baseia-se no número de elementos constituintes. Assim, designamos por células quando isoladamente temos elementos fornecedores de energia e bateria quando estamos perante um conjunto de células. Em inglês usa-se genericamente battery (bateria), quer se trate de baterias de células, ou de uma única célula, sendo esta também a terminologia adotada nesta dissertação.

O lítio é atualmente considerado o elemento chave para o desenvolvimento de melhores sistemas de armazenamento de energia por se tratar do elemento mais eletropositivo, possuir reduzida massa volúmica e ser bem tolerado por organismos

vivos. A produção de eletrólitos sólidos baseados neste íão assumiu grande importância tecnológica, particularmente em áreas como a produção de baterias avançadas, dispositivos electrocrômicos, sensores e materiais óticos [9]. Neste intuito, Liang et al [10] estudaram o eletrólito sólido de iodeto de lítio (LiI) disperso em óxido de alumínio (Al_2O_3) observando uma condutividade de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ a 300°C . As baterias protótipo do estado sólido construídas por estes autores foram sujeitas a ciclos de carga/descarga à temperatura de $300 \pm 10^\circ\text{C}$ a $13,7 \text{ mA.cm}^{-2}$. Os testes revelaram que as baterias construídas eram recarregáveis e suscetíveis de aplicação em sistemas de propulsão de veículos, cujas temperaturas de operação são elevadas.

Algumas das vantagens da aplicação de eletrólitos sólidos em células galvânicas quando comparados com os eletrólitos líquidos convencionais relacionam-se com o aumento do intervalo de temperaturas de operação, eliminação de problemas de derrame, aumento da densidade energética, permitindo a obtenção de bom contacto com os eléctrodos e a construção de diversas arquiteturas com dimensões reduzidas. Os filmes produzidos podem ser seccionados sob a forma de pequenos círculos, para aplicação em baterias de moeda, ou sob a forma de longas tiras posteriormente enroladas para aplicação em baterias cilíndricas, de entre outras. No entanto, nem só vantagens acompanham a aplicação destes materiais, o principal obstáculo encontra-se relacionado com limitações de corrente à temperatura ambiente e também com a possibilidade de stress mecânico devido a variações de volume associadas a reações de eléctrodo e degradação de componentes em condições ambientais normais [11, 12], pela deposição de lítio metálico em caso de curto-circuito podendo mesmo ocorrer a sua combustão.

Armand et al [13] reportou num trabalho de revisão a comparação entre os eletrólitos poliméricos e os eletrólitos sólidos e líquidos convencionais. Estes autores consideram que os eletrólitos poliméricos apresentam comportamentos semelhantes aos líquidos, apresentando diferenças apenas nas forças eletrostáticas do solvente com os íões, pois apenas alguns catiões são capazes de se mover ao longo da cadeia polimérica efetuando e quebrando ligações de solvatação-desolvatação. Os polímeros apresentam também a capacidade de separar as suas microfases, separação de blocos devido à sua diferente afinidade para com outros compostos, como por exemplo a NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

hidrofilidade. Esta separação dominada pela entropia característica das macromoléculas, é útil na indústria dos plásticos, na medida em que confere boas propriedades mecânicas. No entanto, na produção de um eletrólito sólido polimérico a separação de microfases poderia ser inconveniente na medida em que promoveria um acréscimo da rigidez do meio condutor e conseqüente redução da condutividade [4, 14].

1.2. Conceito de eletrólito polimérico

Ao longo das últimas décadas foram diversas as tentativas de criar uma célula eletroquímica em que os seus componentes fossem totalmente sólidos. Neste sentido na década de 60, Krumer e Weber colaboradores da Ford Motor Company [4, 5] desenvolveram uma nova célula galvânica de sódio-enxofre. A célula de massa reduzida e elevada potência foi constituída por um eletrólito sólido de β -alumina de sódio e 2 elétrodos líquidos, sódio e enxofre.

Os esforços no sentido de desenvolver o eletrólito ideal iniciaram-se com recurso aos eletrólitos líquidos, soluções de sais de lítio em solventes orgânicos apróticos. Apesar do bom comportamento em termos de condutividade iónica, os eletrólitos líquidos tendem a ser bastantes reativos para com os elétrodos, o que reduz o número de ciclos da célula diminuindo o tempo de serviço útil e proporcionando riscos em termos de segurança. A sua solução encontrada implica elevados custos de produção e a implementação de arquitetura que previnam derrames potencialmente agressivos.

A opção pela incorporação de eletrólitos sólidos na construção de células é bastante vantajosa na medida em que permite uma gama de temperaturas de operação mais extensa, elimina problemas de derrames, vazamento e vaporização associados aos eletrólitos líquidos. Permite ainda, um tempo de armazenamento mais elevado "shelf-life" e a redução de reações de elétrodo/eletrólito [2,5, 7, 15].

Os eletrólitos sólidos podem ser classificados em cristalinos, amorfos, de sais fundidos e poliméricos [5]. Os eletrólitos poliméricos são os mais recentes materiais

desenvolvidos no campo dos condutores, sendo que têm despertado grande interesse na aplicação em células comerciais.

A observação reportada em 1964, por Blumberg et al que o poli(óxido de etileno) (PEO) dissolvia doreto de mercúrio [16] permitiu prever a sua complexação com diferentes sais metálicos. Este facto, impulsionou a complexação de PEO com sais de sódio, potássio e amónia reportada em 1975 por Wright et al, que permitiu a preparação de um novo material polimérico que apresenta condutividade iónica apreciável à temperatura ambiente, na ordem dos $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, os eletrólitos sólidos poliméricos (SPEs, do inglês Solid Polymer Electrolytes). Foram os estudos de Armand et al, reportadas em 1978, que claramente sugeriram esta classe de materiais como interessante para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos [17], e impulsionaram diversos grupos de investigação a direcionar o seu estudo para esta área.

A elevada estabilidade, baixo custo de produção e a possibilidade de construir células com arquiteturas inovadoras apresentadas pelos eletrólitos poliméricos tornou-os candidatos com potencial à substituição em aplicações comerciais, dos eletrólitos sólidos e líquidos anteriormente testados.

O eletrólito polimérico é um solvente sólido no qual se encontram dissolvidos sais, capaz de transportar cargas iónicas [18]. Os eletrólitos poliméricos são baseados em polímeros polares de elevada massa molecular [19,20], cuja cadeia polimérica possui heterátomos, geralmente, de azoto (N) e Oxigénio (O) capazes de coordenar iões.

Estes condutores iónicos devido à sua capacidade de entrelaçamento da cadeia e de estabelecer ligações cruzadas entre cadeias amorfas de elevada massa molecular, a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea apresentam propriedades macroscópicas semelhantes às de um sólido. No entanto, a nível atómico, o movimento descrito pelas cadeias poliméricas não difere muito do verificado nos líquidos, na medida em que ocorrem processos de relaxação locais que proporcionam graus de liberdade similares aos obtidos nos mesmos [5, 15]. A flexibilidade associada aos eletrólitos poliméricos permite-lhes a aquisição de um bom contacto interfacial

com os elétrodos, mesmo quando ocorrem variações de volume associadas aos processos de carga/descarga [5, 15].

O conhecimento do mecanismo de transporte e difusão iônica [21] tornou-se uma questão essencial à compreensão dos eletrólitos poliméricos e à melhoria das suas propriedades de modo a permitir a sua aplicação em dispositivos comerciais. De acordo com os estudos de RMN efetuados por Berthier et al [22] foi demonstrado que a condução nos eletrólitos poliméricos se processa através do movimento dos iões ao longo e entre as cadeias poliméricas e que este preferencialmente ocorria na zona amorfa, no entanto diversos outros mecanismos têm sido propostos.

A flexibilidade apresentada pelos eletrólitos poliméricos permite-lhes manter bom contacto interfacial com os elétrodos, mesmo quando ocorrem variações de volume associadas a processos de carga/descarga das células [4, 5,23, 24].

De um modo geral, a condutividade observada para estes materiais a 100°C varia entre 10^{-4} e 10^{-3} S.cm⁻¹, decrescendo significativamente, à temperatura ambiente, para valores compreendidos entre 10^{-8} e 10^{-6} S.cm⁻¹. A condutividade observada para temperaturas próximas da ambiente limitam a aplicação dos eletrólitos poliméricos apenas a dispositivos que consigam de forma segura manter temperaturas elevadas de operatividade, como é o caso dos veículos elétricos. Os valores de condutividade apresentados são 100 a 1000 vezes inferiores aos observados para eletrólitos líquidos, apesar desta limitação ser compensada pela possibilidade de preparar filmes com uma elevada área superficial, aumentando assim a densidade energética da célula [5, 25-27].

A condutividade assim como as outras propriedades físicas e químicas dos eletrólitos poliméricos, dependem da natureza do polímero, do sal e das condições de preparação. Ao ser aplicado num dispositivo comercial o eletrólito polimérico desempenhará três funções, de separador, condutor iónico e material aderente/selante, permitindo maximizar as suas potencialidades. O eletrólito polimérico permite fornecer à célula elevada potência através da produção de filmes finos que vão assegurar um bom contacto elétrico com os elétrodos, permitindo a redução do custo de produção pela supressão de separadores e vedações na célula.

Para que um eletrólito tenha interesse comercial tem que preencher alguns requisitos [5, 28, 29], de entre os quais a apresentação de uma boa condutividade iónica de modo a garantir uma densidade de corrente razoável, associada a uma resistividade electrónica elevada. De modo a satisfazer o critério da condutividade iónica esta deverá ser igual ou superior a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ limite inferior proposto por M. Armand [17] para aplicação em dispositivos eletroquímicos. O eletrólito deve ainda ser electroquimicamente estável numa vasta gama de potencial e possuir elevada mobilidade catiónica [5, 30]. No que respeita à generalidade dos eletrólitos poliméricos conhecidos, ambos os iões são móveis no seio da matriz polimérica. Uma vez que as células de lítio baseiam o seu processo de transporte de carga no movimento dos iões lítio do ânodo para o cátodo, tem havido estratégias no sentido de tomar a mobilidade catiónica superior à obtida para eletrólitos poliméricos convencionais [5, 31, 32], produzindo desta forma um aumento da condutividade iónica registada. A estabilidade térmica é também um fator condicionante da aplicabilidade do eletrólito [5, 28, 29]. Estes materiais devem possuir elevada estabilidade térmica, nunca inferior a 90°C , de modo a poderem operar num largo intervalo de temperatura.

A construção de dispositivos eletroquímicos sólidos resulta da colocação de um eletrólito polimérico entre os dois eléctrodos, ânodo e cátodo, de materiais apropriados. O eletrólito deve ser electroquimicamente estável, de modo a manter a estabilidade química da célula e suportar variações de volume. O eletrólito tem também que possuir estabilidade mecânica essencialmente no que respeita à adaptação ao eléctrodo. Uma vez que este estudo visa de entre outros fins, a aplicação comercial deve ter-se em conta o reduzido custo de produção, que é influenciado principalmente pela matéria-prima utilizada que deverá ser de baixo custo, fácil aquisição e reduzido impacto ambiental.

Scrosati et al [28] afirmam que os eletrólitos poliméricos podem ser agrupados, de acordo com as suas características e propriedades, em cinco classes que se encontram sumariadas na tabela 1.

Tabela 1- Classes dos eletrólitos poliméricos adaptado de [28].

Classe	Designação	Características
Classe 1	Complexos moleculares amorfos	Baseados em polímeros hospedeiros Desprovidos de solvente “Solvent-free” Induí os eletrólitos poliméricos convencionais
Classe 2	Sistemas plastificados	Possuem quantidades reduzidas de líquido de baixa massa molecular Apresenta condutividades mais elevadas do que um eletrólito Classe 1
Classe 3	Eletrólitos gel	Incorporação de solução não aquosa de eletrólito num polímero inativo Apresenta maior estabilidade mecânica
Classe 4	Borrachas iónicas ou “polymer-in-salt”	Polímeros de elevada massa molecular dissolvidos numa mistura de sais fundidos de baixa temperatura
Classe 5	Compósitos	Adição de nanopartículas cerâmicas ao eletrólito polimérico Melhores propriedades mecânicas e estabilidade interfacial Valores de condutividade baixos para aplicação comercial, inferiores a $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$.

Os eletrólitos poliméricos de classe 1, são vulgarmente designados por eletrólitos sólidos poliméricos ou “solvent free solid polymer electrolytes”, SPE. Estes materiais são completamente desprovidos de solvente o que lhes confere características únicas relevantes na sua aplicação em dispositivos comerciais, como células galvânicas.

Os dispositivos comerciais diferem entre si assim, requerem tamanhos e configurações de célula diferentes, mas essencialmente é necessário que possuam elevada densidade energética e potência. No que respeita aos eletrólitos poliméricos, a condutividade apresentada é bastante modesta o que propicia uma potência reduzida quando aplicada a células galvânicas o que se tornou um obstáculo à sua comercialização.

Vários grupos têm vocacionado o estudo na área dos eletrólitos poliméricos de classe 3 (tabela 1) [33-40], com o objetivo de proporcionar o seu desenvolvimento e aplicação em dispositivos comerciais de forma mais eficaz, pois apresentam valores de condutividade compatíveis com os exigidos pelas aplicações.

Os eletrólitos gel (classe 3) possuem uma estabilidade mecânica inferior à apresentada pelos eletrólitos de classe 1, uma consequência da sua constituição. Os eletrólitos gel são formados pela incorporação de grandes quantidades de plastificante ou solvente na matriz promovendo a formação de um gel compatível com a estrutura do polímero hospedeiro. Os solventes orgânicos mais frequentemente utilizados como constituintes destes materiais são o propileno carbonato (PC), etileno carbonato (EC), dimetil carbonato (DMC), ou a γ -butirolactona. De modo a aumentar a estabilidade destes materiais tem vindo a ser adicionados materiais entrelaçados ("crosslinked") à estrutura gelificada [41-42]. No entanto, os materiais resultantes apresentam ainda propriedades semelhantes às dos eletrólitos líquidos e que são desvantajosas na aplicação, o que reduz as vantagens atingidas no âmbito da condutividade.

No âmbito do trabalho desenvolvido nesta dissertação apenas se fará referência, às principais propriedades dos eletrólitos de classe 1, ou eletrólitos sólidos poliméricos, que são os materiais integrantes deste trabalho.

1.3. Eletrólitos Sólidos Poliméricos

1.3.1. Materiais constituintes

Os SPEs distinguem-se dos restantes eletrólitos poliméricos, anteriormente descritos, essencialmente pelo seu mecanismo de condução iónica. Nestes, a movimentação de longo alcance dos iões ocorre sem que se verifique a translação das moléculas do NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

solvente, ou seja, dos segmentos da cadeia polimérica que contêm grupos capazes de coordenar íons [43]. A constituição macromolecular da matriz polimérica dos SPEs provoca uma limitação de movimentação, não possibilitando a sua participação em migrações de longa distância. O processo dissociativo permite que os cátions se desloquem entre locais de coordenação da mesma molécula ou moléculas diferentes, desempenhando deste modo um papel relevante nas migrações de grande distância. No entanto, as migrações de curta distância das cadeias poliméricas são um passo determinante na movimentação iônica num eletrólito polimérico simples [5] na medida em que os locais ativos não se encontram em posições fixas, deslocando-se como resultado da movimentação das cadeias poliméricas.

Tal com anteriormente referido o reconhecimento dos SPEs como possíveis componentes constituintes de baterias secundárias foi efetuado por Armand e os seus colaboradores. A limitação resulta dos modestos valores de condutividade apresentados pelos SPEs quando comparados com os eletrólitos cerâmicos [4] no entanto, apresentam vantagens no que respeita às suas propriedades térmicas mecânicas e eletroquímicas.

As boas propriedades térmicas mecânicas e eletroquímicas apresentadas pelos SPEs são devidas a fatores como [42, 15]:

- **Concentração de grupos polares** com pares de eletrões disponíveis (tais como: -O, -NH, -CN, ...) colocados ao longo da cadeia polimérica e, capazes de coordenar mais facilmente os cátions dos sais adicionados;
- **Distância entre os grupos de coordenação** deve permitir a maximização da interação cátion-polímero;
- Utilização de **sais com baixa energia de reticulação** de modo a formar complexos polímero-sal;
- Capacidade do **polímero** adotar **configurações de baixa energia**, de modo a permitir a múltipla coordenação inter e ultra molecular.

Assim, a seleção dos componentes de um SPE mais apropriados, permite a construção de diferentes células adaptadas à aplicação em diferentes dispositivos eletroquímicos.

1.3.1.1. Polímeros Hospedeiros

O termo polímero serve para descrever materiais macromoleculares naturais ou sintéticos. Os critérios para seleção do polímero, a utilizar na preparação do SPE deve cumprir requisitos que permitam obter o filme de SPE desejado [15, 44]. Deste modo, o polímero idealmente selecionado deve apresentar propriedades amorfas e possuir grupos polares capazes de estabelecer ligações de coordenação com os cátions dos sais adicionados. Poliéteres, poliésteres, poliimidas ou politióis são exemplos de matrizes poliméricas, que pelo facto de apresentarem grupos que são coordenadores por excelência dissolvem facilmente os sais adicionados. A presença de átomos polares como o O, N, S..., nos grupos substituintes destes materiais promove a coordenação com os cátions adicionados, na medida em que possuem pares de eletrões não ligantes, no entanto a facilidade de formar complexos aumenta com a capacidade de cada um desses átomos doar esses mesmos eletrões, assim, o azoto (N) forma complexos com maior facilidade do que o oxigénio (O), por exemplo.

De entre os grupos de coordenação mais estudados destaca-se o dos oxialcanos, cujas unidades de repetição $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ e $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ são as mais envolvidas na estrutura construtiva de homopolímeros e copolímeros.

De entre os requisitos associados à facilidade de formar ligações de coordenação também a forma como os grupos coordenadores se ligam entre si é um critério a considerar. A distância entre os grupos de coordenação deve permitir a interação cátion-polímero, facilitando a mobilidade iónica. Para além deste fator, também a arquitetura do polímero depende das ligações entre os grupos coordenantes, e influência de forma direta as propriedades macroscópicas, físicas e químicas do material. A configuração do polímero hospedeiro, deve permitir à cadeia possuir mobilidade e flexibilidade de forma a facilitar a transição dos iões de um local de coordenação para outro.

Desde que o conceito de eletrólito polimérico foi introduzido, a maior parte dos estudos de investigação desenvolvidos têm sido baseados na aplicação do poli (óxido de etileno) (do inglês PEO, poly(ethylene oxide)), como matriz polimérica hospedeira [31]. O PEO cuja unidade de repetição é $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}-$, é um polímero linear cuja NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

regularidade das unidades repetitivas lhe confere um elevado grau de cristalinidade, envolvendo entre 70 a 85% da sua massa. Apesar de muitos outros compostos terem sido alvo de estudo, numa tentativa de superar as limitações do PEO, sobretudo no que respeita à sua tendência para cristalizar, o PEO continua a ser o polímero hospedeiro mais frequentemente utilizado. Contudo, diversas outras estruturas incorporando o PEO como componente coordenante, foram sintetizadas com o intuito de melhorar as propriedades dos materiais baseados apenas em PEO.

O PEO de elevada massa molecular pode ser obtido comercialmente, com uma massa molecular de cerca de 5×10^5 g/mol. Este possui no entanto antioxidantes, estabilizantes e impurezas não reportadas pelo fornecedor. A matriz polimérica de PEO apresenta uma condutividade da ordem dos 10^{-9} S.cm⁻¹, atribuída a resíduos catalíticos de Mg²⁺ e Ca²⁺, presentes no polímero comercial [31]. O PEO comercial é obtido pela polimerização catalítica com a abertura do anel de óxido de etileno, figura 2. A ação de iniciadores catiónicos e aniónicos de diferentes graus de eficácia permite obter produtos com massas moleculares muito distintas que variam entre 200 e 8×10^6 g/mol [5, 19]. Tal como anteriormente referido, trata-se de um polímero de elevado grau de cristalinidade, cuja temperatura de fusão da fase cristalina é de $T_f=65^\circ\text{C}$ e a sua transição vítrea é $T_g=-60^\circ\text{C}$. É um polímero estável em termos químicos, apresentando uma degradação lenta quando exposto à atmosfera, reduzindo a sua massa molar essencialmente devido à formação de peróxidos e à divagem por ação da radiação UV [19]. O PEO, tal como todos os éteres, é um composto pouco reativo na medida em que a ligação C-O presente na sua constituição é bastante estável perante bases, agentes redutores e oxidantes [46].

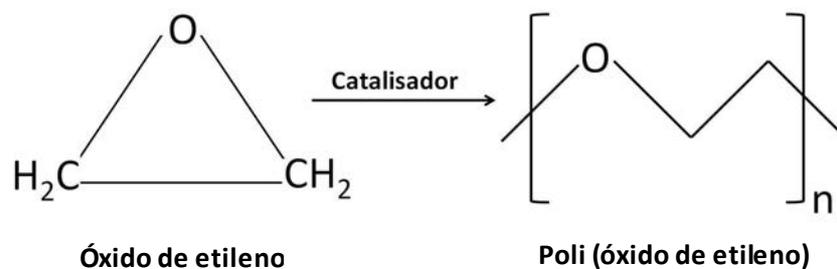


Figura 2- Esquema de síntese da matriz polimérica de poli (óxido de etileno).

A estrutura do PEO foi proposta por Takahashi et al [45] a partir de dados de difração de raio-X, como sendo de 7 unidades de óxido de etileno em duas voltas de hélice,

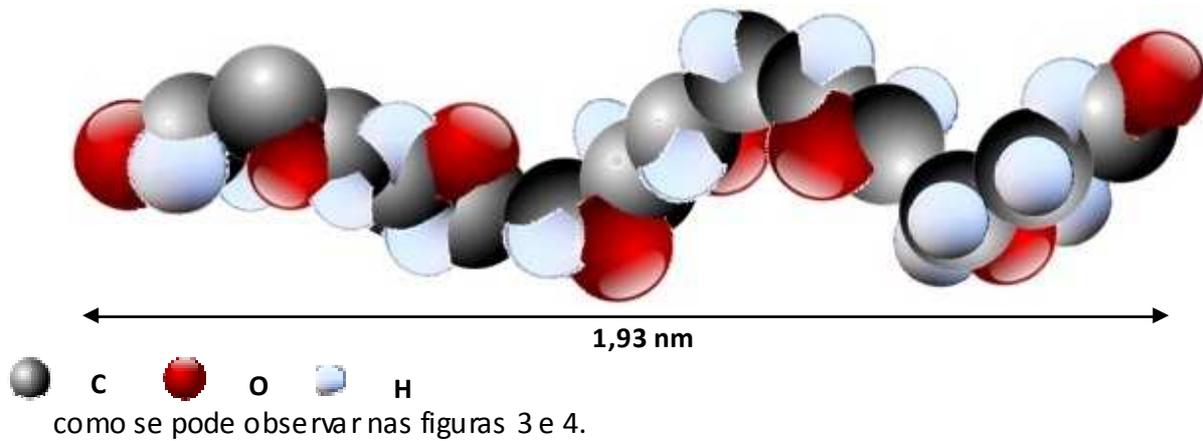


Figura 3- Estrutura do PEO

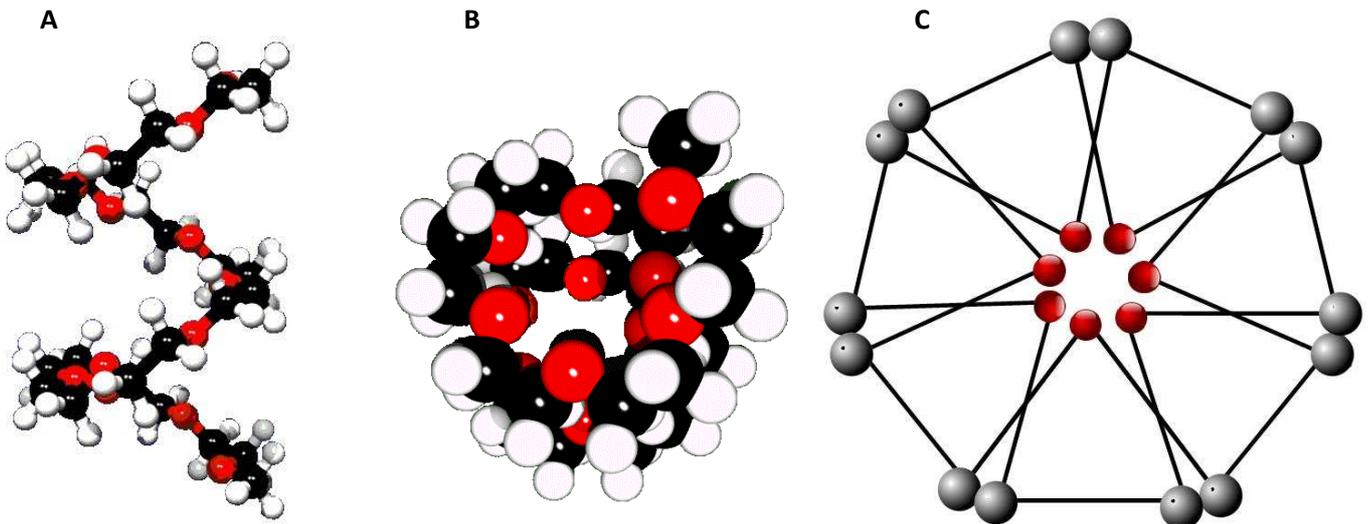


Figura 4- Estrutura do PEO: A- vista paralela ao eixo da hélice [47]; B - vista axial [47]; C- esquema de apenas uma espira da vista axial.

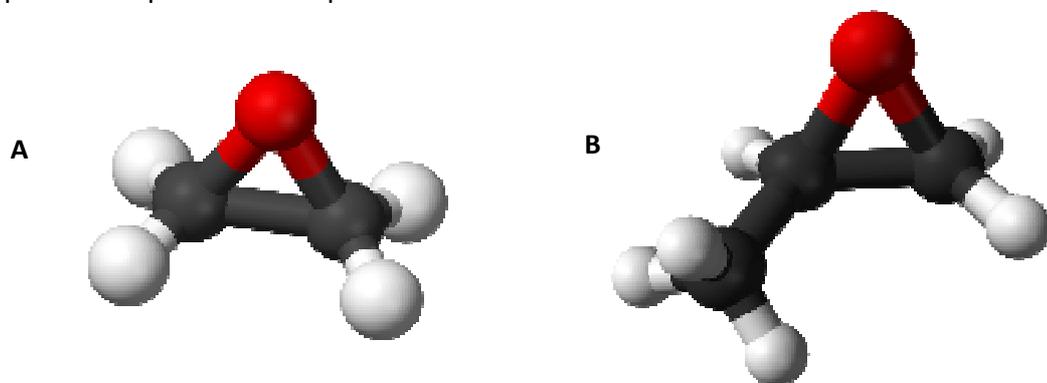


Figura 5- Estrutura 3D das moléculas [53, 54]: A- Óxido de etileno, B- Óxido de propileno.

O PEO é compatível com uma vasta gama de solventes de entre os quais a água, o acetonitrilo, o tetrahidrofurano, o didorometano, o benzeno e o tetradoreto de carbono. Demonstrando também compatibilidade com variados plastificantes (compostos de baixa massa molecular) e outros polímeros [31, 5].

A estrutura do PEO possui um átomo de oxigénio no seu grupo funcional (éter), que lhe confere uma extraordinária capacidade para coordenar catiões, por possuir dois pares de eletrões não ligantes capazes de cooperar na coordenação do catião. Neste polímero, a distância entre os oxigénios do grupo éter é a ideal para estabelecer ligações de coordenação oxigénio-catião, o que possibilita a solubilização de uma vasta gama de sais, gerando SPEs com elevada estabilidade térmica e eletroquímica.

Contudo, o PEO apresenta valores de condutividade iónica, à temperatura ambiente, bastante modestos, fenómeno explicado por Berthier [48], que demonstra que o transporte resulta da movimentação segmental das cadeias de polímero, na zona amorfa. Deste modo, como o PEO a temperaturas inferiores à temperatura de fusão da fase cristalina, apresenta grande parte da sua massa sob a forma ordenada, a condutividade é reduzida. A estas temperaturas para além da existência de zonas cristalinas no polímero poderá também verificar-se, na presença de sal, uma tendência para formar complexos cristalinos [49] pela forte interação existente entre os grupos coordenantes e o sal adicionado.

Tendo em conta a sua semelhança estrutural com o PEO, o PPO (poli(óxido de propileno)) é também um polímero frequentemente estudado. A sua unidade de repetição $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, possui um carbono assimétrico que lhe permite obter um configuração atáctica. O arranjo conferido pelo grupo metilo extra no seu monómero, é aleatório, inibindo a cristalização do polímero, proporcionando-lhe propriedades amorfas. Contudo, solvata apenas sais de lítio e sódio.

Embora confira amorficidade, o grupo metilo lateral provoca um impedimento estérico que dificulta a coordenação catiónica, pela limitação da movimentação segmental das cadeias. Este fator proporciona um menor poder de solvatação, por superar o efeito dador dos átomos de oxigénio ligados ao carbono secundário. Uma vez que é reduzido o poder de solvatação, verifica-se uma diminuição da intensidade da interação

polímero-sal que a temperaturas elevadas podem levar à precipitação do sal [5, 13, 50]. A temperaturas superiores a 60-66°C, os sistemas PPO_nsal, não apresentam valores de condutividade comparáveis com os obtidos para os sistemas PEO_nsal [5, 50]. O PPO apresenta poucas vantagens comparativamente ao PEO, no entanto tem sido estudado em situações que requerem uma macromolécula hospedeira simples e amorfa.

Os sistemas baseados em PEO continuam deste modo a ser preferidos, assim várias propostas têm vindo a ser aplicadas com o intuito de aumentar a amorficidade dos polímeros e conseqüentemente a sua condutividade, reduzindo a cristalinidade na gama de temperaturas estudadas.

Uma das propostas consiste na modificação das matrizes através da formação de cadeias entrelaçadas e copolímeros lineares ou ramificados [51]. Como por exemplo, a incorporação de PEG (polietileno glicol), poliéter de massa molecular baixa ($M < 10\,000$ g/mol) em matrizes de elevada massa molecular onde atuam como locais de coordenação de iões, permitindo a produção de sistemas com arquiteturas e propriedades inovadoras [31]. Outra das estratégias aplicadas é a adição de plastificantes [52] à matriz polimérica, contudo pode alterar significativamente as propriedades mecânicas do material, podendo mesmo gerar um eletrólito gel. É ainda testada também a hipótese da síntese de novos sais capazes de inibir a cristalização do polímero.

Uma das estratégias seguidas por alguns grupos de investigação consistiu na incorporação de unidades de PEG na cadeia principal, de modo a quebrar a regularidade da hélice de PEO. Esta reação foi inicialmente reportada por Nicholas et al [55] e consiste numa reação de Williamson na qual se fez reagir poliglicóis de baixa massa molecular (PEG) com didorometano. O produto desta reação é um polímero hospedeiro amorfo à temperatura ambiente, o poli(oximetilenoetileno) designado por POMOE ou a-pEO, cuja unidade de repetição é $-\text{[OCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{]-}$, onde m indica o comprimento das cadeias oxietilénicas. Os grupos oximetilénicos são responsáveis pela amorficidade do material uma vez que quebram a regularidade da estrutura helicoidal do PEO. Os valores de condutividade iónica reportados por alguns

investigadores que doparam a matriz de POMOE com LiClO_4 , LiCF_3SO_3 e LiTFSI encontram-se compreendidos entre 10^{-5} e $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, sendo que o sistema dopado com LiTFSI , como esperado, é o que apresenta valores mais elevados de condutividade, cerca de $1,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, à temperatura ambiente [56-61].

Nesta dissertação serão descritos resultados obtidos pela preparação da matriz polimérica de a-PEO recorrendo ao método de preparação proposto por Nicholas [55, 57], no qual foram incluídas algumas modificações no que concerne à purificação do polímero sintetizado.

No seguimento dos estudos conducentes à otimização das características da matriz hospedeira dos SPEs surgiu nas últimas décadas a preparação das matrizes híbridas orgânicas-inorgânicas, designadas genericamente por ORMOCERS (Organically Modified Ceramics) de entre os quais se destacam os ORMOLYTES (Organically Modified Electrolytes). Estes eletrólitos, posteriormente descritos em maior pormenor no capítulo 2, são sólidos, termicamente estáveis até cerca de 200°C e são facilmente produzidos sob a forma de filme. São produzidos recorrendo a um processo de policondensação à temperatura ambiente em solventes orgânicos ou em solução aquosa, processo sol-gel. Este método tem como vantagem o facto de permitir preparar materiais de elevada pureza e homogeneidade a temperaturas relativamente baixas [62]. Permite ainda, a produção de nano-redes orgânico-inorgânicas capazes de conjugar a capacidade do PEO para dissolver sais com a estabilidade mecânica e térmica da rede inorgânica [63], para além de geralmente apresentarem propriedades amorfas.

Um outro polímero que tem vindo a ser estudado na incorporação de SPEs, no laboratório de Eletrólitos Poliméricos da Universidade do Minho, é o poli(carbonato de trimetileno) (do inglês pTMC, poly(trimethylene carbonate)) [64-68]. Este polímero sintetizado pela empresa Shell International tem como unidade repetitiva, $-\text{[COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O]-}$, e resulta da divagem da ligação COO do monómero carbonato de trimetileno. O pTMC é um elastómero amorfo de elevado peso molecular ($3 \times 10^5 \text{ g/mol}$), com um T_g próximo de -18°C . Embora as propriedades mecânicas apresentadas por estes materiais sejam bastantes promissoras, no que respeita à

condutividade iônica, os resultados são inferiores ou semelhantes aos obtidos para os sistemas baseados em PEO [66-68].

Foram variadas as matrizes hospedeiras estudadas ao longo dos anos no intuito de procurar reduzir a cristalinidade do PEO e melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos SPEs produzidos. Assim na tabela 2, encontram-se referenciadas algumas das macromoléculas implementadas na preparação de SPEs.

Tabela 2- Materiais poliméricos utilizados na síntese de SPEs.

Polímeros	Observações	Referências
PEO/PPO	-menor tendência para cristalizar que o PEO -condutividades, à temperatura ambiente, superiores às apresentadas pelo PEO	[69-71]
P(EO/MEEGE)	-menor tendência para cristalizar, com o aumento da proporção de MEEGE e íons lítio -dopado com LiTFSI apresenta condutividade da ordem dos 10^{-4}S.cm^{-1} , a 30°C e 10^{-3}S.cm^{-1} , a 80°C	[72]
PEI	- $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_n$ - -polímero linear com átomos de azoto -semi-cristalino -temperatura de fusão ligeiramente inferior à do PEO (60°C) -dificuldade de solvatação (efeito quaternização do azoto) -reduz a cristalinidade quando dopado com sais de lítio, especialmente LiCF_3SO_3	[49, 73, 74]
MEEP	-condutividade à temperatura ambiente na ordem 10^{-5}S.cm^{-1} -propriedades amorfas ($T_g=-83^{\circ}\text{C}$)	[15, 75-80]

- líquido de elevada viscosidade à temperatura ambiente
- estrutura flexível
- preparação complexa, não comercial
- propriedades mecânicas desfavoráveis a aplicações comerciais
- a substituição dos grupos terminais e interligação das cadeias pode melhorar as propriedades mecânicas

DMS $-\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{SiO]}_n-$
 -impossível dissolver sais de lítio
 -forma complexos polímero-sal
 -cadeia flexível [15, 81,82]
 -excelentes propriedades térmicas e eletroquímicas
 $-T_f = -40^\circ\text{C}$
 $-T_g = -127^\circ\text{C}$

DMS-nEO $-\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{SiO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)]}_n-$
 -dopado com LiClO_4 apresenta condutividade de $7 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, a 25°C quando dopado com LiClO_4 .
 -ligação Si-O-C hidrolisável, degrada na presença de atmosfera exterior (oxidante). [5, 82-85]
 -ligação Si-C estável, possibilita a preparação de SPEs com matrizes com esta configuração

Poli[bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)propil siloxano]
 -condutividade elevada à temperatura ambiente, quando dopada com LiTFSI apresenta $4,54 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$
 -boas propriedades térmicas [86]
 -dificuldades de aplicação em células primárias e secundárias, pois embora com viscosidade elevada não assume uma natureza sólida.

PEO-PPO-PEO -copolímero amorfo [87]

<p>SBS-PEO</p>	<p>-inclusão de segmentos PEO ao copolímero SBS (buta dieno-estireno) -dopado com LiCF_3SO_3 apresenta boas propriedades mecânicas -condutividade na ordem dos 10^{-5}S.cm^{-1} dopado com LiCF_3SO_3, à temperatura ambiente (para $T=30^\circ\text{C}$, $\sigma=7,9 \times 10^{-5}\text{S.cm}^{-1}$ valor estimado)</p>	<p>[88,89]</p>
<p>PEO-PPO-PMMA</p>	<p>-dopado com LiCF_3SO_3 apresenta o máximo de condutividade igual a $3 \times 10^{-5}\text{S.cm}^{-1}$, para concentrações baixas de PMMA, à temperatura ambiente. -quanto maior a percentagem de PMMA no copolímero menor a condutividade e maior o T_g registados</p>	<p>[90]</p>
<p>Hidroxietilcelulose</p>	<p>-T_g na ordem dos -70°C -condutividade a 60°C cerca de $3 \times 10^{-4}\text{S.cm}^{-1}$</p>	<p>[91]</p>
<p>Quitosano poli[β-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose]</p>	<p>-cristalinidade reduzida -condutividade à temperatura ambiente $9,5 \times 10^{-4}\text{S.cm}^{-1}$ -condutividade a 80°C igual a $2,5 \times 10^{-3}\text{S.cm}^{-1}$ -$T_g=-87^\circ\text{C}$</p>	<p>[92-95]</p>
<p>Agar-agar</p>	<p>- mistura complexa de polissacarídeos composto por duas frações principais: a agarose, um polímero neutro, e a agaropectina, um polímero sulfatado com carga. -boas propriedades térmicas e mecânicas -SPEs muito transparentes -condutividade à temperatura ambiente $1,1 \times 10^{-4}\text{S.cm}^{-1}$ -condutividade a 80°C igual a $9,6 \times 10^{-4}\text{S.cm}^{-1}$</p>	<p>[96, 97]</p>

- hidrocólóide de origem proteica, possui caráter anfotérico, associado à presença de grupos amina e carboxílicos nos aminoácidos.

Gelatina - boas propriedades térmicas e mecânicas [98-100]
 -condutividade à temperatura ambiente, dopada com LiClO_4 , $1,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$
 -condutividade a 80°C igual a $4,95 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$

DNA -boas propriedades térmicas e mecânicas
 -condutividade à temperatura ambiente, dopada com LiClO_4 , [101, 102]
 na ordem dos 10^{-5} - $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$
 -condutividade a 82°C igual a $8,7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$

1.3.1.2. Sais

A formação de soluções poliméricas (complexos polímero-ião estáveis) é possível apenas quando as condições termodinâmicas são favoráveis [4, 5]. Para que um sal se dissolva num solvente (sólido ou líquido) deve ser acompanhada de uma variação negativa da energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G < 0$), considerando a temperatura e pressão constantes. Assim, deverão ocorrer variações a nível da entalpia e entropia do sistema que conduzam a essa variação, equação 1.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 1}$$

Em que ΔH corresponde à variação de entalpia, ΔS à variação de entropia e T à temperatura do sistema.

A interação entre as espécies iônicas e os grupos coordenantes da cadeia polimérica têm que compensar a perda de energia de rede do sal [103].

A entropia do sistema é dependente de dois fatores essenciais [4, 5]:

- Aumento da desordem dos iões devido à quebra da ligação ião-ião na rede cristalina ($\Delta S > 0$);
- Aumento da rigidez das cadeias poliméricas pela coordenação de cátions ($\Delta S < 0$).

Com a gama de variação possível, a dissolução de um sal num polímero pode proporcionar uma variação de entropia positiva ou negativa. Contudo, na preparação de SPEs a diminuição de entropia devida ao ordenamento das cadeias de polímero é geralmente superior ao aumento devido à maior desordem dos iões, o que não se verifica na utilização de solventes líquidos. Tendo em consideração a equação 1 e visto que na preparação de SPEs se obtém uma $\Delta S < 0$, podemos verificar que a dissolução do sal apenas ocorre quando $\Delta H > T \Delta S$. Assumindo a ΔS uma relevância acrescida à medida que a temperatura aumenta, sendo possível prever a temperatura a que $\Delta G > 0$, ou seja, a que se inicia a precipitação do sal. A temperatura limitante foi alvo de estudo por diversos autores [4, 5].

A dissolução de um sal numa macromolécula hospedeira é influenciada por um conjunto de fatores relacionados quer com o sal, quer com a matriz polimérica, um dos quais se relaciona com a energia de rede cristalina ($\Delta H > 0$). A energia de rede cristalina depende do sal escolhido para a formação do complexo polímero-sal, e é tanto maior quanto maior for a carga do ião e menor o seu raio [5]. Embora de modo menos relevante, também a energia de solvatação do cátion pelas cadeias de polímero ($\Delta H < 0$) influencia a variação de entalpia do sistema. Quando a solvatação ocorre em solventes apróticos, os aniões encontram-se pouco solvatados contrariamente ao que acontece com a água ou outros solventes nos quais se formam ligações de hidrogénio. No caso dos SPEs, os aniões são essencialmente estabilizados por ação da atração dos cátions. Assim, a entalpia de solvatação de um sal num polímero depende da intensidade da interação estabelecida entre os cátions e os grupos de coordenação do polímero [4, 5]. Uma vez que o processo de dissolução de um sal num polímero ocorre num meio aprótico, as interações eletrostáticas entre cátions e aniões poderão persistir após a dissolução, levando à formação de aglomerados de pares iónicos, ou seja conjuntos de pares iónicos.

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de compreender as interações entre o cátion e o anião, como também entre o sal e as cadeias de polímero com o objetivo de determinar a sua influência na mobilidade iônica das cadeias poliméricas e no transporte iônico de um SPE [104-108].

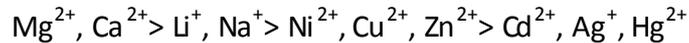
Tal como foi anteriormente referido a entalpia de solvatação do sal depende da interação cátion-polímero, podendo ser interpretada de acordo com a teoria ácido-base (do inglês HSAC, Hard Soft Acid Base). Segundo esta teoria são caracterizados cátion e solvente como duro e macio, permitindo assim prever a estabilidade da solução polímero-sal, ou seja, dos complexos formados por ácidos e bases de Lewis [109].

Na tabela 3 encontram-se as correspondências entre o tipo de molécula e a classificação ácido-base de acordo com a teoria HSAB.

Tabela 3- Classificação das substâncias de acordo com a teoria HSAB [5, 15, 31].

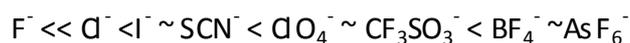
Classificação	Descrição
Ácidos duros	Ca tiões sem eletrões de valência, com baixa polarizabilidade; Por exemplo, ca tiões de metais alcalinos e alcalinoterrosos.
Ácidos macios	Ca tiões de grande raio atômico com alguns eletrões na camada de valência, podendo ser eventualmente removidos; Ca tiões com nuvens eletrônicas deformáveis, ou seja, facilmente polarizáveis; Por exemplo Hg^{2+} .
Bases duras	Moléculas que possuem átomos não polarizáveis, com grupos altamente eletronegativos, como o oxigênio dos éteres; Por exemplo, o PEI e o PEO.
Bases macias	Moléculas que possuem átomos polarizáveis, como os enxofre dos tioéteres.

Estudos realizados revelam que a formação de complexos mais estáveis resulta de reações entre ácidos duros e bases duras ou ácidos macios e bases macias [5]. Os poliéteres são os solventes mais utilizados na preparação de eletrólitos poliméricos, como se tratam de bases duras, a interação será mais forte com cátions como o Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} . Tendo em conta a sua dureza os cátions podem ser ordenados [15]:



O PEO consegue solvatar a maioria dos cátions metálicos, incluindo metais alcalinos, alcalinoterrosos e de transição, lantanídeos e terras raras. O seu poder solvatante é semelhante ao da água, o que se deve à semelhança existente entre o grupo dador dos éteres e o da água. Apesar da dissolução de ácidos duros em PEO ser favorável, a estabilidade do complexo formado pode ser de tal modo elevada que resulte na baixa mobilidade dos cátions no solvente polimérico e conseqüente reduzida condutividade iónica. Estudos relativos ao número de transferência reportam que cátions de magnésio (Mg^{2+}) quando complexados com PEO são praticamente imóveis contrariamente ao cátions de mercúrio (Hg^{2+}) [31].

Os éteres contrariamente à água são incapazes de solvatar aniões, desempenhando estes, um papel fundamental na formação de SPEs baseados em poliéteres [42]. Os aniões desestabilizam-se facilmente quando alteram o seu meio de um prótico para um pouco polar, como é o caso dos solventes poliméricos, deste modo, a sua estabilização depende essencialmente da sua capacidade de dispersar a sua carga. Assim, quanto maior for o anião maior será a sua deslocalização de carga, necessitando de uma menor solvatação para atingir estabilidade. Os aniões podem então ser ordenados de acordo com a sua capacidade de deslocalizar a carga e conseqüentemente atingir estabilidade [15]:



Esta é também a ordem crescente da energia reticular dos sais formados por cada um destes aniões e um determinado cátion. Considerando o que foi anteriormente referido acerca da estabilidade das ligações polímero-cátion, pode conduzir-se que sais constituídos por cátions monovalentes poliatômicos são facilmente dissolvidos em

poliéteres, na medida em que possuem reduzidas energias de rede cristalina. Sais formados por aniões monoatômicos podem também ser solubilizados em poliéteres se estes forem volumosos e polarizáveis, como o I^- e o Br^- . No entanto, os fluoretos (F^-) são insolúveis em poliéteres. Sais formados por catiões e aniões macios, como o AgI , não são complexados pelo oxigênio do grupo éter, não sendo portanto solúveis em poliéteres. Nos sais constituídos por um catião macio, como o Ag^+ , e um anião duro, como o $CF_3SO_3^-$, verifica-se a existência de uma competição entre o anião e os oxigénios do grupo éter pelo catião [5]. Um fator a considerar na dissolução de sais é que quando são constituídos por aniões monovalentes volumosos, possuem energias de reticulação reduzidas, sendo mais facilmente solvatados pelas cadeias de polímero [31].

Ao longo dos anos, foram estudados vários aniões, alguns dos quais foram incorporados na dopagem de SPEs, tais como: ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)N^-$, BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- e SCN^- [56-86].

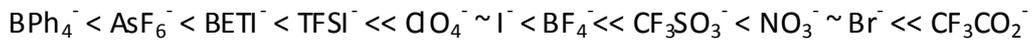
Embora difícil de prever qual o sal mais adequado à preparação de SPEs, a teoria "HSAB" permite obter uma boa indicação da estabilidade do complexo formado. No entanto, as considerações exclusivamente químicas não são suficientes para considerar um determinado sal apto para incorporar SPEs com aplicação em dispositivos comerciais. Existem perigos associados a determinados aniões que restringem a sua aplicação comercial, como o ClO_4^- e o AsF_6^- por exemplo que podem ser tóxicos ou explosivos por si só, ou produzir produtos de redução com toxicidade considerável [5,31].

Estas considerações práticas levaram ao desenvolvimento de uma nova gama de aniões não coordenantes com extensa deslocalização de carga, que aumentem a condutividade iónica e apresentem uma boa estabilidade térmica e eletroquímica. Um dos aniões propostos neste contexto foi o TFSI⁻ (bis(trifluorometoxisulfonyl)imida, $(CF_3SO_2)N^-$). As moléculas deste anião são mecanicamente flexíveis, possuem elevada eletronegatividade e uma boa estabilização de carga. Além do anteriormente referido, o anião TFSI possui um efeito plastificante nos SPEs que resulta da facilidade com que ocorre a rotação em torno das ligações C-N centrais. Contudo, o TFSI⁻ quando

combinado com Li^+ , em eletrólitos líquidos provoca a corrosão dos coletores de corrente de alumínio [110]. Neste sentido a sua substituição pela imida análoga de maior volume, BETI^- ($[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$), resulta numa menor reatividade com o alumínio [111- 113]. As estruturas de ambos os aniões são semelhantes demonstrando a mesma flexibilidade e efeito plastificante nos SPEs.

A inclusão de sais plastificantes nas matrizes poliméricas conduz ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente a diminuição da T_g bem como o aumento da condutividade iónica [31].

Tendo em conta a intensidade com que os aniões interagem ionicamente, estes podem ser ordenados de forma crescente, de acordo com [114]:

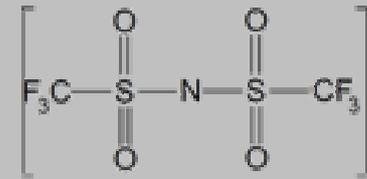
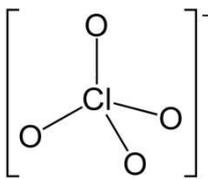
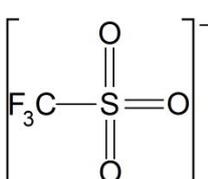
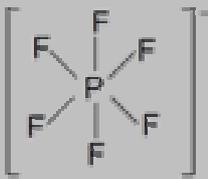


Existe um elevado número de sais usualmente utilizados na dopagem de SPEs e alguns dos seus aniões encontram-se na tabela 4, sendo indicadas algumas das suas características quando incorporados em sais de lítio, catião estudado nesta dissertação.

Tabela 4- Aniões utilizados na dopagem de sais de lítio e suas características quando combinados com o catião Li^+ [115-123].

Anião	Estrutura	Características incorporado num sal de lítio
AsF_6^-		<ul style="list-style-type: none"> • $M=195,9$ g/mol • $T_f > 350^\circ\text{C}$ • Excelente estabilidade anódica • Custo moderado • Tóxico
BETI^-		<ul style="list-style-type: none"> • $M=387$ g/mol • $T_f=340^\circ\text{C}$ • Elevada estabilidade térmica e

eletrólitos

<p>TFSI⁻</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Não tóxico • Não reativo com coletor de alumínio • M=286,9 g/mol • T_f=234°C • Elevada estabilidade térmica e eletroquímica • Não tóxico • Preço moderado • Reativo com coletor de alumínio
<p>ClO₄⁻</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • M=106,4 g/mol • T_f=236°C • Comercialmente acessível • Boa estabilidade anódica • Explosivo e tóxico
<p>BF₄⁻</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • M=93,8 g/mol • T_f=293-300°C • Custo elevado • Boa estabilidade térmica
<p>CF₃SO₃⁻</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • M=156,0 g/mol • T_f>300°C • Preço moderado • Boa estabilidade térmica • Não tóxico • Reativo com coletor de alumínio
<p>PF₆⁻</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • M=151,9g/mol • T_f=200°C • Boa estabilidade anódica • Muito higroscópico

- Termicamente instável
- Preço elevado

1.3.1.3. Líquidos Iônicos

Recentemente alguns grupos de investigação, com o objetivo de melhorar os valores de condutividade obtidos para os SPEs, têm estudado a incorporação de líquidos iônicos. Líquidos iônicos (ILs) são tipicamente sais fundidos à temperatura ambiente constituídos por cátions orgânicos e aniões inorgânicos volumosos. Algumas das propriedades dos ILs consistem na sua elevada condutividade iônica ($\sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), apresentam-se em fase líquida numa vasta gama de temperaturas (-100 a 400°C), larga janela de estabilidade eletroquímica (~ 4 a 6 V), reduzida volatilidade, inflamabilidade ou toxicidade, permitindo a preparação de eletrólitos com reduzido impacto ambiental para diversos dispositivos eletroquímicos [124, 125]. Desde a sua descoberta em 1914 têm despertado interesse em vários tipos de aplicações [126], pois para além das vantagens anteriormente citadas estes materiais são ainda eletroquímica e termicamente estáveis [127, 128]. Webber e Blomgren [127] enumeraram as vantagens dos ILs para sistemas baseados em baterias de íão lítio. Também significativa, foi a observação de que a combinação de alguns ILs com certos cátions e aniões produz combinações estáveis na presença de lítio metálico [129].

O primeiro sal fundido à temperatura ambiente, nitrato de etil-amónio, cuja temperatura de fusão é 14°C, foi reportado por Waden em 1914 [130] tendo posteriormente sido reportados outros sais como os de piperidina [131-133], piperidina [131] e imidazóis multissubstituídos [134-135]. Mais recentemente, os estudos têm-se baseado no estudo de misturas eutéicas de cloreto de alumínio com outros sais [136-137]. Os cátions mais estudados incluem derivados de dialquil-imidazol e piridina com aniões volumosos e macios como $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ e $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ [138-145].

Um número elevado de estudos tem reportado o uso de ILs como solventes para eletrólitos para aplicação em baterias de íões lítio e outros dispositivos eletroquímicos do estado sólido, como os supercapacitadores, células de combustível, de entre outros

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

[146- 150]. Contudo existem diferentes modos de obter eletrólitos poliméricos contendo incluindo a sua copolimerização [141, 151, 152], a inclusão de diferentes polímeros nos IIs [142, 153], sistemas eletrólito polimérico-IL [151, 154] e eletrólitos gel contendo IIs hidrofóbicos e hidrofílicos [153, 155], que apresentam valores de condutividade adequados à aplicação em dispositivos futuramente comercializáveis. Os IIs podem por si só ser condutores iônicos, deste modo polieletrólitos contendo IIs, preparados sob a forma de filmes podem ser materiais interessantes para a aplicação comercial. Singh e Sekhon estudaram a combinação de PEO, polímero semicristalino ou PVdF-HFP (Poli(vinilideno fluoreto-co-hexafluoropropeno)), copolímero amorfo, com o IL DMOImTf (trifluorometanosulfonato de dimetil-1-octilimidazol), aos quais foi também adicionado o sal triflato de lítio. O eletrólito polimérico constituído por PEO e DMOImTf, em iguais proporções, apresenta valores de condutividade de $7,25 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ a 30°C [129], valor que decresce à medida que se aumenta a quantidade de polímero, de modo semelhante ao verificado para outros IIs [153, 155, 156]. Adicionando triflato de lítio ao sistema verifica-se um acréscimo no valor da condutividade, sendo que para 0,5M de sal a condutividade à temperatura ambiente atinge os $1,4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. O sal adicionado desempenha duas funções, aumenta o número de iões livres e funciona como plastificante devido ao elevado volume do seu anião. Verifica-se assim que a adição de triflato de lítio produz um aumento da amorficidade da amostra, devido efeito plastificante resultante da adição do sal. Os mesmos autores testaram também a inclusão de propilenocarbonato (PC) nas amostras preparadas verificando ainda um acréscimo na condutividade registada, no entanto a instabilidade mecânica do material com a temperatura dificulta sua aplicação. Esta alteração pode ser minimizada pela inclusão de nanopartículas de sílica ao sistema [129]. No que respeita ao sistema preparado com PVdF-HFP e DMOImTf, em iguais proporções verificaram que apresentava valores de condutividade bastante superiores aos anteriormente apresentados para o sistema no qual incorporaram PEO, $1,68 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, a 20°C e $2,12 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ a 130°C [129]. Os filmes preparados com PVdF-HFP contrariamente aos preparados com PEO são totalmente amorfos [129]. Os valores de condutividade apresentados para este sistema são da mesma ordem de grandeza dos apresentados pelos eletrólitos poliméricos gel, com a vantagem de

possuírem propriedades mecânicas muito mais adequadas à aplicação em dispositivos do estado sólido.

Os eletrólitos incorporando IIs, mais estudados, são os eletrólitos poliméricos em gel, encontrando-se na tabela 5 [129] as condutividades de alguns destes materiais.

Tabela 5- propriedades de alguns eletrólitos poliméricos incorporando IIs [129].

Eletrólitos poliméricos baseados em IIs	Condutividade iónica (S.cm ⁻¹)	Temperatura (°C)
PVdF-HFP-EMITf/ EMIBF ₄	~5x10 ⁻³	TA
PVdF-HFP-EMIBETI/ LiBETI	~10 ⁻³	TA
PVdF-HFP-DMOImTf/ LiCF ₃ SO ₃	~10 ⁻⁴	TA
PVdF-HFP-DMPI-Im-TFA	~2x10 ⁻³	TA
PVdF-HFP-EMITf Zn(Tf) ₂	~1x10 ⁻³	25
PVdF-HFP-BMMITFSI LiTFSI	~3x10 ⁻³	TA
PVdF-HFP-ElmTFSI-HTFSI	~10 ⁻²	140
PVdF-HFP-PYR ₁₃ TFSI- LiTFSI	~10 ⁻³	TA
PVdF-HFP-P ₁₃ TFSI- LiTFSI	~3x10 ⁻⁴	TA
PVdF-HFP-PMP/DMP- HTFSI	-	-
PEO/PVdF-HFP-MMPIBF ₄ /MMPIPF ₆ -LiBF ₄ /LiPF ₆	-	-
PVdF-HFP-ElmTFSI/MImTFSI/MPyTFSI	-	-
PVdF-HFP-PY ₂₄ TFSI-LiTFSI-EC-PC	~10 ⁻²	110
PEO-BMITFSI-LiTFSI	~3,2x10 ⁻⁴	25
PYR ₁₃ TFSI-P(EO) ₂₀ LiTFSI	~3x10 ⁻⁴	20
PEO-LITFSI-PYR _{1A} TFSI	>10 ⁻⁴	20
P(EO) ₂₀ LiTFSI-BMPyTFSI	~7x10 ⁻⁴	40
PVdF-HFP/EMITf-Mg(Tf) ₂	~4,8x10 ⁻³	20
PVdF-HFP/EMITf-NaTf	~5,7x10 ⁻³	27

Deste modo, a inclusão de líquidos iónicos em matrizes poliméricas é um campo em que investigações são ainda preliminares, no entanto as perspectivas para o seu

desenvolvimento são extensas. Os materiais preparados pela inclusão de IIs em matrizes poliméricas extensamente estudadas pode levar à preparação de SPEs com valores de condutividade iônica à temperatura ambiente superiores aos até hoje reportados [125-132].

1.3.2. Estrutura e morfologia

A estrutura de um polímero é mais complexa do que a de um qualquer outro material constituído por moléculas pequenas, uma vez que se trata de uma macromolécula de dimensão superior. Existe atualmente um número variado de técnicas que permitem correlacionar as propriedades do material com a sua estrutura. Num sistema polimérico podemos deparar-nos com um conjunto múltiplo de fases: a fase cristalina, na qual as cadeias poliméricas se encontram orientadas de forma regular (cristais) ou se verifica a existência de complexos de estequiometria fixa, e a fase amorfa, na qual se verifica uma organização aleatória das cadeias poliméricas.

No que respeita aos polímeros, os materiais conhecidos apresentam uma natureza semicristalina, com um determinado grau de cristalinidade que pode ser determinado experimentalmente. As diferentes micro-regiões, tal como também as temperaturas de transição de fase e o grau de cristalinidade podem ser caracterizadas por análises térmicas ou difração de raios-X, que podem levar à construção de pseudo-diagramas de fases para muitos dos SPEs estudados. A difração de raios-X permite a observação de zonas de padrões regulares e bem definidos, característicos de estruturas cristalinas, lado a lado, com padrões pouco definidos, típicos de estruturas amorfas [157], que não permite deliberar com exatidão a sua estrutura. A determinação de uma estrutura é mais dificultada na zona amorfa do que na cristalina, no entanto a estrutura de espécies solvatadas nesta região tem sido frequentemente observada por espectroscopia vibracional [158], difração de raios-X [159, 160] e RMN [161] para diferentes sistemas. Existem outras técnicas que permitem caracterizar a morfologia, como o DSC e a microscopia ótica, estas permitem identificar e quantificar as temperaturas dos efeitos térmicos, no entanto não revelam a natureza do processo.

Os SPEs baseados em PEO ou outro polímero semicristalino possuem, como já foi referido, uma fase cristalina, na qual as entidades morfológicas são estruturas regulares de simetria circular e lamelas fibrilares [31], designadas por esferulites. A estrutura química do polímero é muito importante para determinar a extensão das regiões cristalinas, mas o processo de formação das próprias esferulites também o é. Uma vez que a cristalização é um processo relativamente lento, um polímero que seja arrefecido muito rapidamente, apresentará, geralmente, um baixo grau de cristalinidade, pois não permite o alinhamento necessário às cadeias de polímero. Este facto levou vários grupos a estudar a mesma composição de SPEs sujeita a diferentes tratamentos térmicos, verificando que as suas propriedades físicas dependem, em grande parte, da história térmica dos mesmos [162-164].

A formação de cristais em polímeros semicristalinos depende de diferentes fatores relacionados com a natureza do solvente, a velocidade de remoção do mesmo e a presença de quantidades residuais de solvente que poderão atuar como plastificante ou centro de nucleação [31, 165]. Assim, o método utilizado na preparação de SPEs deve ser consistente de modo a permitir a reprodutibilidade quer dos materiais preparados como das suas propriedades.

O método mais utilizado na preparação de SPEs é o método de deposição, que tal como referenciado posteriormente em pormenor envolve a utilização de solvente. De modo a eliminar os efeitos do solvente na formação dos cristais, Gray et al [31] desenvolveu o método de prensagem, no qual se verificava a existência de dificuldades de homogeneização e condutividade mais reduzida pela redução do volume livre entre as moléculas de polímero. De acordo com Wright et al [165,166] a influência do solvente ocorre predominantemente na fase em que solvente e polímero competem pelo sal. Outro dos fatores que pode influenciar a morfologia do sistema é a presença de impurezas, que pode manifestar-se na alteração da distribuição do material entre a fase cristalina e a fase amorfa, refletindo-se esta mudança nos valores de condutividade iónica obtidos [31]. A incorporação de plastificantes nos SPEs desempenha uma função semelhante influenciando a distribuição de material entre a fase cristalina e a fase amorfa.

O efeito da presença de água nas propriedades dos SPEs foi estudado por diversos grupos de investigação [167-172]. Esta contaminação é difícil de evitar especialmente, quando se utilizam materiais com propriedades higroscópicas, na medida em que os processos de remoção de água destas espécies podem ser pouco eficientes. Nos sistemas contaminados pela presença de água verifica-se, na maior parte dos casos, um acréscimo da amorficidade do sistema e conseqüente aumento da condutividade. As moléculas de água podem provocar uma diminuição de intensidade da interação entre o cátion e o oxigénio da cadeia polimérica e um aumento da dissociação do sal, aumentando o número de espécies iónicas, contribuindo assim para um aumento da condutividade. A diminuição da cristalinidade encontra-se relacionada com o facto de o ião hidratado possuir maior capacidade de coordenação com os oxigénios dos grupos de coordenação, favorecendo o movimento dos iões que ocorre preferencialmente nas zonas amorfas. No entanto, não existem conclusões consensuais no que respeita à influência dos solventes nas propriedades dos SPEs. Na medida em que Clarke e Armstrong [169] verificaram um decréscimo da condutividade de SPEs quando expostos a uma atmosfera húmida. Este efeito deve-se à competição entre as moléculas de água e os centros de coordenação do polímero para formar complexos com o cátion, ou ainda à formação de ligações de hidrogénio entre o anião e o oxigénio dos grupos éter, diminuindo assim a mobilidade e o número de transportadores de carga. A presença de água é deste modo uma situação complexa com muitas interações e influências a ter em conta no mecanismo de condução iónica.

1.3.3. Propriedades dos SPEs

1.3.3.1. Condutividade iónica

Uma das propriedades mais estudadas nos SPEs é a sua condutividade iónica. Esta depende de fatores variados tal como, a natureza (raio iónico e polarizabilidade dos iões) e concentração do sal, a temperatura, as propriedades da matriz polimérica (massa molecular, tipo de grupos de coordenação e grau de cristalinidade) e da pressão aplicada ao eletrólito.

A condutividade pode ser calculada pelo somatório do produto da concentração de espécies iónicas carregadas com a sua mobilidade, de cada uma das espécies iónicas presentes na solução:

$$\sigma_{total} = \sum_i n_i Z_i \mu_i \quad \text{Equação 2}$$

em que n representa o número de transportadores de carga, Z a sua carga iónica e μ a sua mobilidade. Analisando a equação 2 podemos concluir que para obter condutividades elevadas temos que ter elevada mobilidade iónica e concentração das espécies iónicas carregadas. A mobilidade iónica de um complexo polímero-sal pode ser aumentada pela adição de uma substância aprótica polar de baixa massa molecular e elevada constante dielétrica, um plastificante, sendo que é esta espécie que essencialmente controla a mobilidade das espécies iónicas.

Numa primeira aproximação, o mecanismo de condução de um SPE é considerado análogo ao encontrado em soluções líquidas equivalentes. No entanto, nos SPEs o solvente utilizado é o próprio polímero, residindo a principal diferença no facto de num SPE o solvente polimérico ser imóvel [173].

Os diversos modelos explicativos do transporte iónico nos SPEs resultam, em primeira análise da interpretação de modelos macroscópicos. No início da investigação dos SPEs e após ser conhecido o carácter semicristalino do PEO, surgiram propostas de modelos que de forma simples pretendiam explicar o mecanismo de condução de iões nos SPEs. Armand et al sugeriram que o mecanismo de movimentação dos cationes resultava de saltos entre os locais ativos vazios no interior dos túneis formados pela dupla hélice do PEO, de modo semelhante ao mecanismo conhecido para os eletrólitos sólidos cristalinos conhecidos na época [17,18]. Estudos de RMN, realizados por Berthier et al demonstraram que a temperaturas superiores ao ponto de fusão da fase cristalina do PEO, existe um equilíbrio entre a fase cristalina e a fase amorfa, sendo que o aumento da temperatura leva a uma fusão gradual da fase cristalina na fase amorfa [48] levando a um aumento na condutividade com o aumento da temperatura, mesmo a temperaturas bastante superiores à temperatura de fusão da fase cristalina. Esta observação demonstrou que o mecanismo proposto, no qual os cationes se deslocavam

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

no interior da dupla hélice de PEO, era incompatível com os resultados experimentais registados.

A dependência da condutividade dos SPEs com a temperatura tem sido extensamente estudada, e tem orientado a pesquisa e formulação dos modelos descritivos dos mecanismos de transporte dos iões. Armand et al [17] verificaram que a variação da condutividade iónica, σ , com a temperatura não obedece necessariamente a uma lei de Arrhenius, equação 3, como os eletrólitos sólidos amorfos, sendo por vezes mais corretamente representada por uma equação de Vogel – Tamman– Fulcher (VTF), equação 4:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\frac{-B}{(T-T_0)}\right] \quad \text{Equação 4}$$

Em que σ_0 e B são constantes, E_a é a energia de ativação 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 é uma relação fundamentalmente empírica, originalmente formulada para descrever as propriedades de líquidos super – arrefecidos [174]. Permite descrever a difusão de moléculas não carregadas através de meios desordenados como fluidos ou polímeros, em termos das “teorias do volume livre”. Esta teoria sugere que a movimentação segmental das cadeias poliméricas provocadas pela sua dinâmica rotacional e translacional possibilita a transição dos iões entre os centros de coordenação do polímero pela criação de volume livre para que os iões possam difundir por ação de um campo elétrico imposto [5].

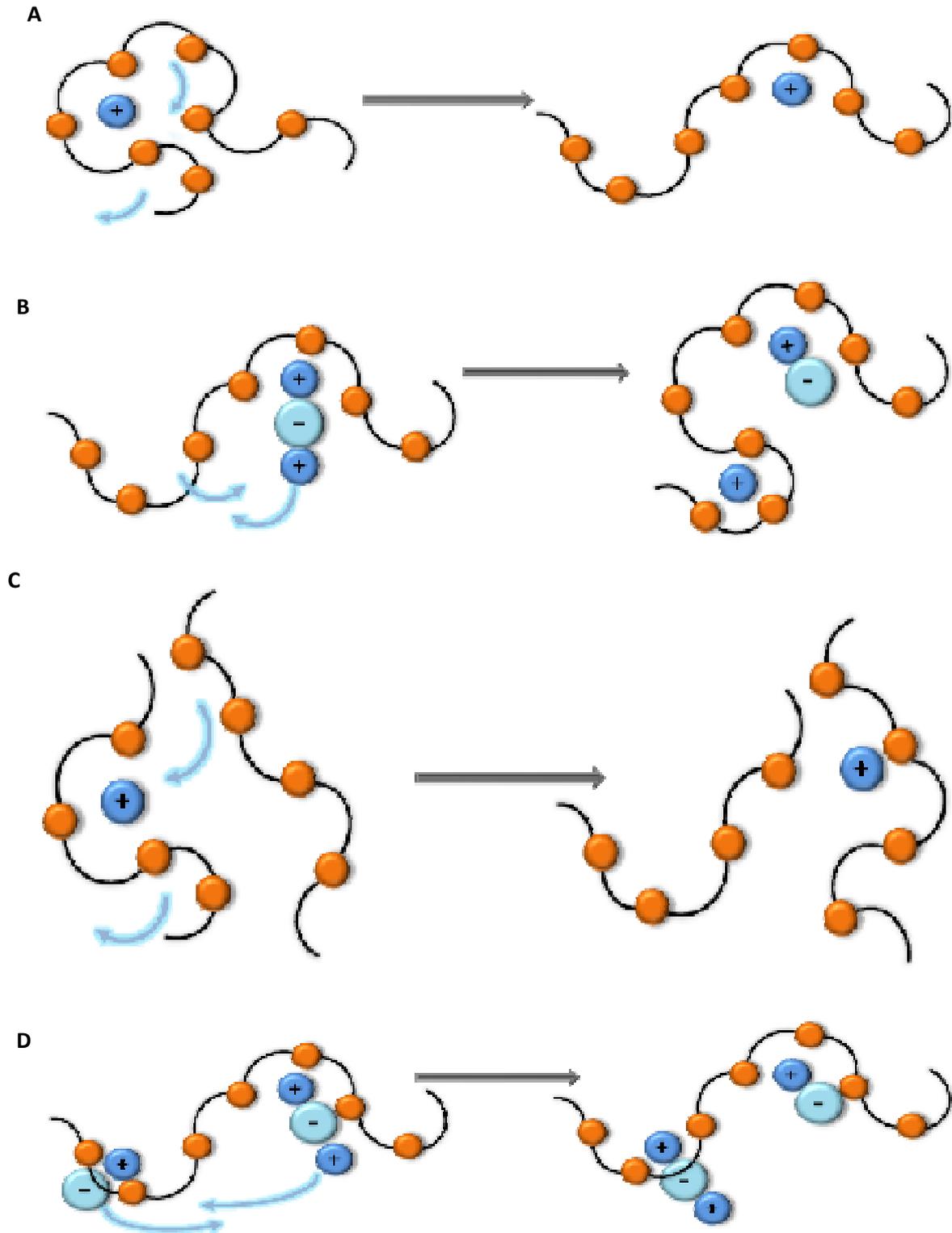


Figura 6- Representação da movimentação de um catião num SPE: (A) intracadeia, assistida apenas pela movimentação da cadeia polimérica; (B) intracadeia, tendo em conta as contribuições dos agregados iónicos; (C) intercadeias, assistida apenas pela movimentação da cadeia polimérica; (D) interagregados iónicos, adaptado de [5].

De uma forma mais genérica, é possível expressar qualquer processo de relaxamento através da equação de Williams Landel Ferry (WLF) (equação 5), que tem vindo a ser utilizada na explicação da dependência de determinadas propriedades dos polímeros (viscosidade, relaxação mecânica e constante dielétrica) com a temperatura. Quer o modelo VTF quer o WLF expressam uma correlação direta entre as propriedades mecânicas do polímero e a condutividade [15, 175].

$$\ln\left(\frac{\sigma(T)}{\sigma(T_0)}\right) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 - T - T_0} \quad \text{Equação 5}$$

De acordo com ambos os modelos, polímeros com baixos valores de T_g e, conseqüentemente, com cadeias poliméricas flexíveis contribuem para a preparação de SPEs com valores de condutividade iónica superiores. Além disso, e como a condutividade iónica ocorre preferencialmente na fase amorfa, a maioria dos grupos de investigação têm direcionado as suas pesquisas para preparação de eletrólitos poliméricos amorfos.

Apesar de permitirem explicar, em termos macroscópicos, alguns dos aspetos relativos ao mecanismo de condução iónica em SPEs, estes modelos são uma simplificação do contexto real do processo de condução iónica, dado que não consideram, por exemplo, os efeitos das interações ião-ião. Além disso, pelo facto de serem modelos macroscópicos, não conseguem relacionar a dependência da massa molecular das matrizes poliméricas com as propriedades de transporte ou descrever propriedades de transporte dependentes da variação da frequência da radiação, como a espectroscopia.

O modelo de transporte iónico atualmente aceite foi proposto por Ratner e Shriver [103, 174] sendo conhecido como a Teoria da Percolação por Dinâmica de Ligações (DBP, do inglês Dynamic Bond Percolation Theory). De acordo com este modelo, a condutividade é vista como uma combinação de movimentações cooperativas ião-polímero com a movimentação ocasional independente do ião. A movimentação de cationes e aniões é vista de forma diferenciada, enquanto os primeiros se movem através da formação e quebra de ligações coordenadas com os locais de hospedagem, conjugada com a própria dinâmica das cadeias do polímero, a movimentação dos

aniões resulta de saltos entre espaços vazios criados pela dinâmica natural das cadeias do polímero e com a capacidade para abranger o anião [5]. Este modelo sugere, que a movimentação segmental das cadeias do polímero fornece espaço vazio para que os cátions se possam difundir por ação de um campo elétrico imposto.

A mobilidade dos iões entre os locais de hospedagem pode ser traduzida pela equação 6:

$$P_i = \sum_j P_j W_{ji} - P_i W_{ij} \quad \text{Equação 6}$$

Onde, P_j representa a probabilidade de encontrar um ião num local de hospedagem ou posição j , e W_j a probabilidade, por unidade de tempo, de o ião se transferir no material da posição j para a posição i .

O modelo DBP, como já foi anteriormente referido, é o que de melhor modo consegue explicar o mecanismo de condução iónica nos SPEs [42]. Este facto decorre da conjugação de diversos fatores como indução dos efeitos da movimentação segmental das cadeias de polímero, consideração de diferentes partículas em solução (cátions e aniões) e de campos de força local resultantes de interação química. Apesar disso, este modelo apresenta limitações, o que toma ainda um desafio, para os investigadores da área, a compreensão do mecanismo de condução iónica pela conjugação dos diversos comportamentos e propriedades dos SPEs.

Mais recentemente, surgiram autores que defendem que a condutividade ocorre preferencialmente na fase cristalina [176, 177] contrariamente ao defendido pela maioria. Contudo, não permite explicar o facto de os SPEs baseados em PEO apresentarem um aumento de condutividade a temperaturas superiores à temperatura de fusão, onde deixam de existir zonas cristalinas. A condutividade obtida a temperaturas compreendidas entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, é bastante inferior. No entanto, estes sistemas apresentam condutividades, à temperatura ambiente, cerca de dez vezes superiores às apresentadas pelos seus análogos amorfos. Estas observações levantaram uma nova série de questões científicas no que respeita ao movimento dos iões em sistemas

semicristalinos, às quais a técnica de simulação computacional da dinâmica molecular pode ser fonte esclarecedora de informação [178].

1.3.3.2. Propriedades do transporte iónico

Os SPEs são materiais complexos, na medida em que os filmes preparados não são homogêneos, sendo constituídos por duas fases, uma amorfa e outra cristalina. Para além disso a distribuição do sal no material preparado pode ser heterogênea, ou seja, não apresenta a mesma concentração de sal em toda a extensão do material. Da mesma forma, os iões, espécies transportadoras de carga, podem não se encontrar completamente dissociados uns dos outros na solução, dificultando a sua livre migração, de um local para o outro, em toda a extensão do material, por ação de um campo elétrico ou de um gradiente de potencial químico.

Num eletrólito ideal o sal solvatado encontrar-se-ia totalmente dissociado nos seus iões, sendo o seu número de transporte definido como a razão existente entre a quantidade de carga que essa espécie transporta sobre a carga total que percorre o eletrólito durante uma electrólise [179]. O parâmetro passível de medição experimental é o número de transferência, na medida em que o transporte iónico resulta não só de iões simples, mas também de agregados iónicos carregados e não carregados [5].

Desta forma, de modo a compreender o mecanismo de condução iónica, temos que ter em linha de conta a natureza de todas as espécies iónicas envolvidas como também a sua contribuição na condutividade iónica do material.

1.3.3.2.1. Espécies iónicas

A dissolução de um sal (MX) numa matriz polimérica promove um acréscimo da condutividade do sistema, uma vez que se verifica um aumento do número de espécies iónicas carregadas em solução. Contudo, verifica-se que a condutividade aumenta com a concentração do sal até ser atingido um máximo, diminuindo de

seguida. Esta observação relaciona-se com o facto do aumento de concentração do sal promover alterações na natureza e mobilidade das espécies iónicas em solução [4] devido à possibilidade da formação de agregados iónicos na solução. A formação de pares iónicos do tipo $[MX]^0$ em solução, produz espécies de carga neutra, o que provoca uma redução da condutividade do material preparado. Da mesma forma, a formação de agregados do tipo $[M_2X]^+$ ou $[MX_2]^-$, produz espécies carregadas, no entanto devido ao seu extenso volume, possuem mobilidade reduzida quando comparados com os iões livres, o que provoca um decréscimo da condutividade.

A associação iónica depende essencialmente de dois fatores, da constante dielétrica do meio (ϵ) e da concentração dos iões em solução. Assim, quando a concentração aumenta, verifica-se uma diminuição da distância interiónica, o que favorece o acréscimo da interação interiónica [5]. No que respeita à constante dielétrica do meio verifica-se que a formação de agregados iónicos é favorecida na presença de meios de ϵ reduzida [180] ocorrendo a formação de agregados com 3 a 6 iões apenas em meios de ϵ muito reduzidas. Por exemplo, a água possui ϵ aproximadamente igual a 78, valor considerado elevado, o que faz com que o solvente seja bastante polarizável existindo um grande momento dipolar nas moléculas. Este fator, faz com que os dipolos orientados dos iões solvatados na água diminuam a interação entre si [4]. No caso dos poliéteres a ϵ é compreendida entre 5 e 10, valores considerados reduzidos, favorecendo as interações entre os iões, e a formação de agregados iónicos, mesmo a baixas concentrações de sal [181].

As técnicas mais privilegiadas no estudo da natureza e dos efeitos da associação iónica são a espectroscopia IV e Raman [105, 108, 182].

1.3.3.2.2. Mobilidade iónica

Tal como referido anteriormente, a condutividade aumenta pela adição de transportadores de carga. Em sistemas polímero-sal as espécies iónicas existentes são iões livres e pares iónicos, assim da dissociação de um sal, MX , podemos obter as espécies M^+ , X^- , $[MX]^0$, $[M_2X]^+$ ou $[MX_2]^-$ em solução. Em sistemas pouco concentrados

existem maioritariamente iões livres embora também possam existir agregados. As interações iões-polímero não afetam de forma significativa a movimentação de outros iões, ou seja, a mobilidade iónica pode ser independente da concentração de sal [15]. Em sistemas com concentrações reduzidas de sal o mecanismo de condução encontra-se intimamente ligado com a movimentação segmental das cadeias poliméricas. Contudo, a condutividade não aumenta indefinidamente com a concentração de sal, após atingir um máximo esta começa a decrescer à medida que a concentração aumenta para valores ainda superiores. Este decréscimo pode relacionar-se com a diminuição da movimentação segmental das cadeias de polímero, denotado pelo aumento da T_g , que resulta da ligação de espécies iónicas a cadeias adjacentes (“ionic crosslinking”) [5, 106]. Outro dos fatores capazes de justificar o decréscimo verificado na condutividade é a formação de agregados iónicos imóveis ou com mobilidade reduzida [5, 104-106].

As medições de condutividade fornecem informações relativas ao transporte de carga realizado devida à migração ou difusão de espécies iónicas, devido à ação de um campo elétrico ou um gradiente de potencial químico, respetivamente. Deste modo, é difícil estabelecer a fração de corrente transportada por espécies catiónicas e aniónicas.

O parâmetro transferência de carga pode ser medido experimentalmente, fornecendo informações sobre a mobilidade das diferentes espécies iónicas em solução. O número de transporte dos constituintes M e X de um sal pode ser calculado de acordo com a equação 7 (A e B) [4].

$$T_X = (t_{X^-} + 2t_{MX_2^-} - t_{M_2X^+}) \quad \text{Equação 7 A}$$

$$T_M = (t_{M^+} + 2t_{M_2X^+} - t_{MX_2^-}) \quad \text{Equação 7 B}$$

Em que,

$$T_X + T_M = 1 \quad \text{Equação 7 C}$$

Atualmente existem várias técnicas capazes de estudar as propriedades de transporte em eletrólitos poliméricos [106, 183], algumas das quais se encontra representadas na tabela 6.

Tabela 6- Grupos de técnicas utilizadas para medidas de transporte iônico em eletrólitos poliméricos [5].

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

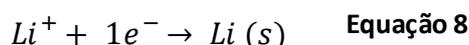
Se analisarmos espécies completamente dissociadas todas as técnicas mencionadas na tabela apresentam o mesmo valor de T_i . No entanto, quando caracterizamos SPEs com espécies iônicas agregadas qualquer das técnicas de um dos três grupos deverão apresentar valores semelhantes de T_i entre si, mas valores diferentes quando comparados com os diferentes grupos, uma vez que cada um das técnicas possui limitações e é influenciada de forma diferente por cada uma das espécies iônicas presentes na solução em estudo.

Apesar das discrepâncias entre os diferentes métodos no que respeita aos valores obtidos para os números de transporte em eletrólitos poliméricos, podem contudo retirar-se algumas conclusões [15]. Valores de $t_+ = 1$, correspondem a materiais onde o anião está covalentemente ligado à cadeia polimérica, como no caso dos polieletrólitos. Valores de $t_+ = 1$ ou próximos da unidade ocorrem em sistemas onde o cátion estabelece interações fortes com os centros coordenadores da cadeia polimérica. Por fim, os valores de t_- são normalmente superiores a t_+ , confirmando a ideia de que a mobilidade dos aniões é superior à dos cátions, dado que apenas os últimos interagem com a cadeia polimérica.

1.3.3.3. Estabilidade eletroquímica

Um dos principais requisitos que limitam a aplicação dos SPEs em dispositivos comerciais é a sua estabilidade eletroquímica. Em baterias de lítio, os SPEs situam os seus limites de potencial, superior (oxidação) e inferior (redução), nos elétrodos positivo e negativo, respetivamente. Para grande parte dos eletrólitos estudados o limite catódico é aproximadamente 4,5V enquanto o anódico é cerca de 0V versus Li/Li^+ , para valores não compreendidos neste intervalo verifica-se a ocorrência de decomposição (electrólise) [184]. A electrólise pode levar à existência de reações laterais indesejadas que podem resultar na condução eletrónica e aumento da resistência interna do eletrólito, na degradação do ciclo de performance de SPE, de entre outros [184]. Deste modo, para suprimir as necessidades comerciais os SPEs devem exibir uma janela eletroquímica alargada, na qual não se verifique a ocorrência de qualquer processo oxi-redutivo.

A técnica utilizada no estudo da janela eletroquímica dos SPEs é a voltametria cíclica [184]. Vários autores têm investigado a estabilidade de SPEs baseados em poliéteres, uma vez que a ligação C-O do grupo éter, é bastante estável (360kJ/mol) o que confere aos poliéteres elevada estabilidade [31, 185-187]. A estabilidade catódica é, em termos de potencial elétrico, limitada por dois fatores, a redução do anião mas essencialmente pela redução do catião Li^+ descrita na equação química seguinte, equação 8.



O processo de redução do lítio é muito complexo na medida em que possibilita a passivação da superfície metálica, alterando o comportamento eletroquímico do eletrodo. Contudo, não só consequências negativas resultam da passivação da superfície metálica, esta promove um aumento do tempo de armazenamento da corrente elétrica (“shelf life”) [31]. No que respeita à estabilidade anódica, esta é limitada pela oxidação irreversível do anião, na medida em que ocorre a formação de produtos responsáveis pela degradação do polímero hospedeiro.

Os SPEs baseados em PEO apresentam estabilidade catódica até potenciais de aproximadamente 4V [19]. Armand et al [187] estudaram a estabilidade de SPEs baseados em PEO dopados com sais de metais alcalinos, concluindo que a inclusão de aniões poliatômicos, de elevada eletronegatividade, proporciona uma elevada estabilidade anódica. Verificaram ainda, SPE dopados com triflato de lítio (LiCF_3SO_3) e perclorato de lítio (LiClO_4) apresentavam picos de oxidação a potenciais compreendidos entre 4 e 4,5V, confirmando a previsão para o limite catódico dos poliéteres anteriormente reportada.

Com o intuito de produzir o SPE com a melhor viabilidade de aplicação comercial têm vindo a ser produzidos materiais com condutividades superiores, mas também elevada estabilidade mecânica e eletroquímica ao longo do tempo e numa vasta gama de temperaturas.

1.3.3.4. Estabilidade térmica

Outro dos fatores que influencia a escolha de SPEs para aplicação em dispositivos comerciais é a estabilidade térmica dos materiais. Existem diversos estudos que relacionam a temperatura de degradação com a estrutura e composição das matrizes poliméricas hospedeiras, o sal adicionado e a atmosfera envolvente [188- 194].

A degradação térmica de complexos de PEO dopados com sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos em atmosfera inerte ou oxidante foi estudada por L. Costa et al [188, 190- 193]. Os estudos realizados permitiram concluir que em presença de atmosfera inerte a inclusão de sal provocava um efeito desestabilizador na matriz polimérica ocorrendo o oposto quando a adição se verifica em atmosfera oxidante. O efeito estabilizador do sal nestas circunstâncias foi verificado pelo estudo das temperaturas de degradação de ambas as amostras dopada e não dopada em atmosfera oxidante, sendo que a temperatura de degradação superior foi obtida para o complexo polímero-sal. A explicação deste fenómeno deve-se à interação entre o cátion metálico e o oxigénio do polímero e à natureza do anião que constitui o sal. O efeito estabilizador em atmosfera oxidante e desestabilizador em atmosfera inerte é tanto

maior quanto mais polarizável for o cátion. Assim, quanto maior for a intensidade da interação de coordenação do cátion com o grupo coordenante do polímero, menor será a força da ligação C-O, e como tal menor a energia necessária para rompê-la sendo inferior a peroxidação das ligações C-H adjacentes. No processo de degradação, o anião desempenha dois papéis, um dos quais se relaciona com a proteção do cátion, e outro com a intervenção nas reações de degradação, induzindo a degradação dos materiais [188, 190, 191, 193].

No entanto, não só a inclusão de diferentes sais provoca alterações na temperatura de degradação dos materiais, também a utilização de polímeros com diferentes massas moleculares influencia a estabilidade térmica. G. K. Jones [189] estudou matrizes de PEO com diferentes massas moleculares, fornecidas por diversos fabricantes sob atmosfera oxidante e inerte e também complexos de PEO de elevada massa molecular dopados com cátions divalentes. Os autores verificaram que de todas as amostras de polímeros analisadas a de PEO de elevada massa molecular era termicamente mais estável em atmosfera inerte e menos estável em atmosfera oxidante. Concluindo que o processo de decomposição depende para além da massa molar dos polímeros, do modo como são preparados e dos aditivos utilizados pelos fabricantes.

1.4. Aplicações

Os SPEs têm ao longo dos tempos vindo a melhorar as suas propriedades, possibilitando a sua aplicação numa gama de dispositivos eletroquímicos o que permitiu alcançar vantagens com a substituição dos eletrólitos líquidos e sólidos convencionais. As aplicações que atraíram grande parte das atenções da comunidade científica foram as baterias secundárias, as células de combustível, os sensores/actuadores, os super e ultracapacitores, os dispositivos eletrocromáticos e as células fotoeletroquímicas [195]. A aplicação dos SPE, nestes dispositivos implica o desempenho de várias funções, como a separação de eléctrodos, isolador eletrónico e promotor de movimento iónico rápido e seletivo, ou seja ser eletrólito. Contudo a aplicação dos SPE encontra-se sujeita a três requisitos fundamentais, relacionados com o seu desempenho, o seu custo e a sua durabilidade.

- Desempenho

No que respeita ao desempenho este encontra-se essencialmente relacionada com a condutividade iónica do eletrólito, que deve ser o mais elevado possível. No entanto, a valorização deste parâmetro pode ser reduzida se o SPE for obtido sob a forma de um filme fino de elevada condutividade [196]. Quando um SPE é utilizado como componente de um dispositivo eletroquímico define a sua potência máxima, que é tanto maior quanto maior for a sua condutividade [197]. Assim, quanto mais elevada for a condutividade apresentada pelo SPE mais intensa será a resposta disponibilizada pelo dispositivo. Existe outra limitação à aplicação dos SPE, a sua estabilidade eletroquímica. O SPE deve possuir uma janela de estabilidade o mais alargada possível de modo a permitir a sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia como os supercapacitores [198]. No caso dos sensores e actuadores o mecanismo de transporte iónico deve ser seletivo, conduzindo apenas o ião capaz de provocar um sinal mensurável ou uma resposta do material [199,200].

- Custo

O custo associado à inclusão de um SPE na montagem de um dispositivo, não deve ser elevado a ponto de impedir a sua comercialização. O aumento do custo é geralmente devido à necessidade de utilizar materiais com abundância limitada como é o caso do Li ou Pd [201,202], à exigência de uma atmosfera inerte, e consequentemente, equipamentos de custos elevados, de modo a explorar a totalidade das potencialidades dos materiais aplicados a baterias e supercapacitores [3], por exemplo, e à utilização de procedimentos complexos para a preparação de intermediários instáveis (perfluoratos, etc) [203,204].

- Durabilidade

Um SPE quando induído num dispositivo eletroquímico deve ser capaz de manter o seu desempenho durante um tempo de operação adequado à aplicação em causa. Neste sentido, um dos requisitos mais importantes é o facto de o SPE conseguir suportar as condições típicas de operação do dispositivo, incluindo temperatura, presença de contaminantes no meio e potencial eletroquímico [197,199, 205]. Os SPEs

devem ainda demonstrar compatibilidade com os restantes componentes do dispositivo, particularmente os elétrodos.

1.4.1. Baterias

O papel desempenhado pelos eletrólitos poliméricos nas baterias primárias e secundárias é permitir a migração de cátions metálicos alcalinos ou alcalinoterrosos do ânodo para o cátodo durante o processo de descarga do dispositivo e no sentido inverso quando a bateria é recarregada, nas baterias secundárias [205]. Apesar de grande parte da investigação ter decorrido no sentido de preparar eletrólitos poliméricos capazes de mover íons de lítio existem outros estudos importantes nos quais se verificou o transporte de outros íons metálicos alcalinos ou alcalinoterrosos como o sódio, magnésio e potássio [207-209]. Existem dois tipos de eletrólito polimérico adequados à aplicação em baterias secundárias, os eletrólitos sólidos poliméricos (SPEs) e eletrólitos gel polímero (GPES) [197]. As vantagens decorrentes da utilização de SPEs residem na grande capacidade de tolerar choques, vibrações e deformações mecânicas, nos excecionais “shelf-life”, na vasta gama de temperaturas de operação e na flexibilidade dos formatos obtidos [5], argumentos que vocacionaram grande parte da investigação em SPEs para a aplicação neste tipo de dispositivos eletroquímicos. A possibilidade de construir células primárias e secundárias com arquiteturas inovadoras e elevada capacidade energética é extremamente atrativa em termos comerciais, uma vez que possibilita a aplicação em diversos dispositivos portáteis. Os SPEs aplicados nas baterias secundárias consistem numa matriz de óxido de polietileno ou polipropileno na qual se encontram dissolvidos sais caracterizados por uma baixa energia de rede ou outros mais recentes, como em LiBOB (bis(oxalato borato) de lítio) [210].

Ao longo das últimas décadas tem existido um vasto número de projetos de investigação e desenvolvimento de protótipos de LBPs (do inglês lithium polymer batteries) para aplicação em veículos elétricos [7, 211, 212]. De entre esses é possível destacar a União Europeia com os projetos AEA Technology e a Danionics, a USABC (United States of America Batteries Consortium) com o IREQ-3M-ANL e a LiBES NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

(Japanese Lithium Battery Energy Storage Technology Research Association) com o YUASA e alguns programas governamentais. Atualmente, as baterias secundárias construídas incorporando SPEs apresentam uma potência energética na ordem do 10^3W.kg^{-1} e uma densidade energética entre $130\text{-}200 \text{Wh.kg}^{-1}$ suportando em média entre 1000 e 3000 ciclos de carga/descarga. Recentemente tem vindo a ser testada a incorporação de IIs em SPEs como meio de condução iónica [196, 213]. Este eletrólitos poliméricos, em gel, possuem uma maior condutividade à temperatura ambiente 10^{-2}S.cm^{-1} que contrasta com os 10^{-4}S.cm^{-1} apresentadas pelos SPEs. Contudo, os eletrólitos gel despertam preocupações significativas associadas ao vazamento do eletrólito em utilizações a longo prazo. Este efeito pode levar ao acumular descontrolado da pressão no interior da célula [196, 213]. A opção pelos IIs, que são caracterizados por possuírem uma insignificante pressão de vapor até aos 100°C , pode solucionar este problema, no entanto devido à sua viscosidade elevada apresentam ainda condutividades inferiores às dos eletrólitos líquidos convencionais [196].

A SANYO Electric Co., Ltd. (SANYO), tem vindo a ocupar um espaço cada vez maior no mercado comercial das baterias recarregáveis, tem vindo a desenvolver baterias para veículos ecoamigos cujo mercado está a emergir. Atualmente fornece baterias de níquel-hidreto metálico (NiMH) para aplicação em veículos híbridos da Ford, Honda e Volkswagen, e em colaboração com o grupo Volkswagen encontra-se a desenvolver uma bateria de iões de lítio que será também usada em veículos da Suzuki. A construção da nova fábrica da SANYO vai permitir à companhia produzir no ano de 2012, baterias de ião lítio para aplicação em veículos elétricos, com o objetivo de até 2020 assumir o abastecimento de 40% do mercado das baterias recarregáveis [206].

Existe já no mercado um grande número de veículos elétricos a preços competitivos, como é o caso do Nissan Leaf. Considerado Carro do Ano 2011, distinguido com o prémio 5 Estrelas Euro NCAP, foi o primeiro veículo elétrico económico comercializado em massa para o mercado global, sendo também o primeiro veículo elétrico distinguido. Este carro veio provar, segundo o Secretário Geral do Grupo Euro NCAP, que os veículos elétricos podem alcançar os mesmos níveis de segurança que os tradicionais [214]. Este veículo incorpora uma bateria de iões de lítio com estrutura

laminada o que lhe permite efetuar cerca de 175km por carga e atingir uma velocidade de 145km/h.



Figura 7. Células lítio e polímero - lítio desenvolvidas pela SANYO Electric Co. [206]



Figura 8. Nissan Leaf, veículo elétrico, considerado Carro do Ano 2011 [214].



Figura 9. Bateria de íões Lítio incorporada no veículo elétrico Nissan Leaf [214].

1.4.2. Células de combustível

A construção de células de combustível representa outra das possíveis aplicações dos eletrólitos poliméricos. O funcionamento destes dispositivos eletroquímicos, consiste na conversão direta de energia química em energia elétrica e calor. A sua reação global envolve a combinação de hidrogénio (H_2) e oxigénio (O_2) originando água (H_2O), o que torna estes materiais vantajosos uma vez que para além de possuírem elevada eficiência são também pouco poluentes. Este tipo de dispositivos pode ser a solução a adotar para a instalação de sistemas de emergência em locais sem acesso à rede elétrica, sendo também possível a sua incorporação em dispositivos portáteis e veículos [195].

Existem vários tipos de células de combustível, cuja designação deriva do nome do eletrólito que incorporam, figura 10 [215]:

- De Óxido Sólido ou SOFC (do inglês Solid Oxide Fuel Cells);
- De Carbonatos fundidos ou MCFC (do inglês Molten Carbonate Fuel Cells);
- De Ácido fosfórico ou PAFC (do inglês Phosphoric Acid Fuel Cells);
- De Eletrólito Polimérico ou PEMFC (do inglês Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells), SPEFC (do inglês Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells) ou SPEM (do inglês Solid Proton Exchange Membrane);
- Alcalinas ou AFC (do inglês Alkaline Fuel Cells).

Na construção de algumas classes de células de combustível são utilizados eletrólitos poliméricos capazes de transportar iões de H^+ , produzidos pela oxidação do combustível, do ânodo para o cátodo [216]. Atualmente, as membranas utilizadas na construção destes dispositivos eletroquímicos são ionómeros perfluorados, com o Nafion[®], e as produzidas pela 3M e Aquivion[®], entre outras empresas, todas elas operacionais a temperaturas inferiores a cerca de 120°C [204]. No entanto, algumas pesquisas têm-se voltado para a sua substituição por membranas à base de hidrocarbonetos que reduzem significativamente o custo de produção da célula de combustível e reduzem o “crossover” dos reagentes [217]. Outra das estratégias implementadas na preparação da membrana consiste no desenvolvimento de um

polímero básico como a poli benimidazole impregnada de ácido fosfórico [218]. Estes sistemas são vantajosos na medida em que permitem o funcionamento a temperaturas superiores a 150°C, solucionando problemas de engenharia decorrentes a operação a temperaturas mais baixas, como é o caso do Nafion[®] que opera a 80-90°C, de modo a evitar a sua deterioração [218]. Os avanços mais recentes no desenvolvimento de eletrólitos para células a combustível de polímero induzem [195]:

(a) a substituição de um líquido iónico condutor de prótons (PCL) por a água como meio de transporte de prótons [219- 222];

(b) o desenvolvimento de uma membrana de polieletrólito capaz de transportar aniões OH⁻ do cátodo para o ânodo, o que conduz a sistemas capazes de operar eficazmente, mesmo na ausência de electrocatalíticos à base de metais do grupo da platina (PGM) [223].

O nível de desempenho mínimo necessário à aplicação de PEMFCs na indústria automóvel foi definido pelo departamento de Energia dos EUA [224]. As membranas em funcionamento a 120°C e na ausência de humidade externa devem superar os seguintes mínimos:

- Condutividade: 0,1 S.cm⁻¹;
- Durabilidade: 5000 h, no entanto, para aplicações de operação estacionária o fator durabilidade deverá crescer para 40 000h [225].

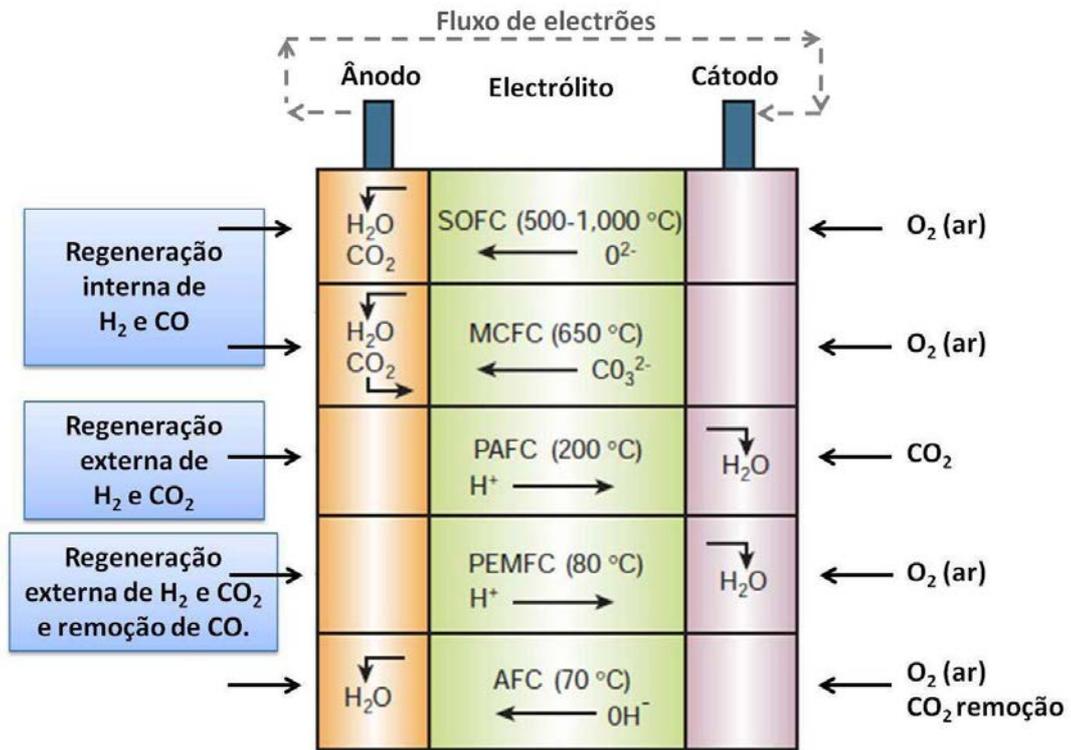


Figura 10. Resumo dos tipos de células de combustível adaptado de [215].



Figura 11-Lançamento do Endeavour, a torre móvel incorporando uma célula de combustível fornece energia extra durante o lançamento [224].

Ao longo das últimas décadas as propriedades dos eletrólitos constituintes da membrana da célula de combustível têm vindo a adaptar-se às necessidades requeridas pelas aplicações, possibilitando deste modo o alargamento do número de dispositivos em que se realiza a aplicação pela melhoria das condições de operação.

1.4.3. Sensores

A utilização de eletrólitos poliméricos em dispositivos de “estímulo-resposta” tem sido possível devido a medições de impedância eletroquímica, que consistem na medição da corrente elétrica gerada pela aplicação de um estímulo à célula eletroquímica. A potencialidade de aplicação destes materiais reside no facto de possuírem a capacidade de sofrer uma mudança reversível após exposição a um estímulo externo, como temperatura, gradiente químico ou iónico [226]. O transporte destes estímulos é controlado por difusão o que reduz a velocidade de resposta dos eletrólitos poliméricos usados em sensores [227]. O desenvolvimento destes dispositivos cresceu significativamente quando foi verificado que introdução de um eletrólito entre dois eletrodos dava origem a um actuador [226]. A aplicação de um campo elétrico, magnético, sónico ou eletromagnético acelera significativamente a rapidez de resposta do dispositivo, na medida em que todo o material ativo experimenta o estímulo simultaneamente [226]. A utilização de eletrólitos poliméricos gel [228], e eletrólitos poliméricos plastificados [213] têm despertado maior interesse na comunidade dos sensores, uma que a condutividade iónica apresentada por estes materiais é significativamente superior à apresentada pelos SPEs convencionais, totalmente sólidos e obtidos sob a forma de filme.

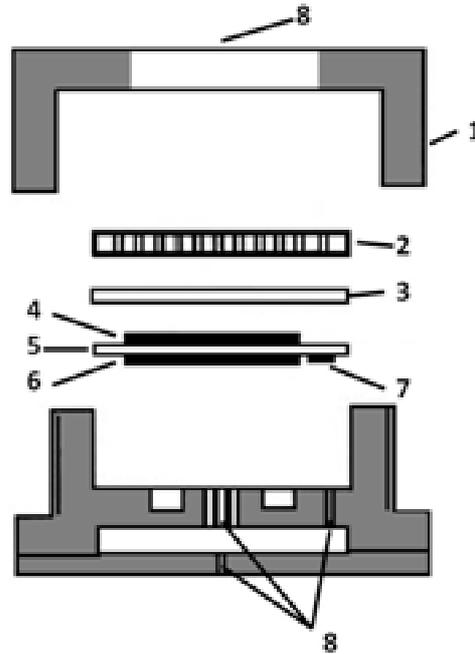


Figura 12- Representação esquemática de um sensor de H_2S baseado num SPE; Legenda: 1- Invólucro superior, 2- Invólucro inferior de Teflon perfurado, 3- folha de Teflon porosa permeável ao gás, 4- eletrodo de trabalho, 5- Membrana de Nafion, 6- contra-eletródo, 7- eletrodo de referência, 8- entrada de amostras de gás [227].

Os líquidos iônicos também têm ultimamente sido incorporados na preparação de sensores [229], sendo imobilizados numa matriz polimérica. Os eletrólitos preparados pela incorporação de IL apresentam maior durabilidade e capacidade de suportar pressões superiores a 0,85MPa, máximo suportado pelo músculo humano [230], para além de possibilitarem a obtenção de elevada condutividade. A gama de aplicações disponíveis para os eletrólitos poliméricos é extensa, sendo cada uma delas, caracterizada por diferentes requisitos. É ainda de ter em conta que para ser aplicável como componente de um actuador, deve possibilitar na ordem dos 10^6 ciclos de “estímulo-resposta” [229]. Os SPEs têm sido vulgarmente utilizados como componente de sensores de gases como o NO_2 [231, 232], etanol [233], O_2 [234], H_2S [227] (figura 12) e CO_2 [235], com estabilidades superiores aos sensores baseados em eletrólitos líquidos.

1.4.4. Supercapacitores e ultracapacitores

Os supercapacitores são dispositivos eletroquímicos capazes de armazenar a carga elétrica electrostaticamente, com recurso à absorção reversível dos iões efetuada do eletrólito para o eléctrodo que possui uma elevada estabilidade eletroquímica e larga gama de área superficial específica (do inglês SSA, Specific Surface Area) [198]. Os avanços mais recentes nesta área induzem o desenvolvimento de materiais de eléctrodo com porosidade controlada, que permite controlar a passagem dos iões transportadores de carga, assim como a incorporação de eletrólitos não aquosos capazes de suportar grandes diferenças de potencial sem degradar [195]. Deste modo os eletrólitos poliméricos são adequados à aplicação em supercapacitores [236] e têm sido vários os tipos de eletrólitos testados, desde os SPEs [237], os eletrólitos poliméricos em gel [238], os eletrólitos poliméricos sólidos [239] e os materiais híbridos poliméricos [240]. Tal como já referido para as células de combustível, também na preparação de supercapacitores a incorporação de líquidos iónicos pode trazer vantagens devido à sua elevada estabilidade térmica e eletroquímica [226, 241]. Os eletrólitos poliméricos de modo a ser adequados à aplicação em supercapacitores devem possuir uma condutividade, à temperatura ambiente, na ordem dos $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e suportar cerca de 10^5 - 10^6 ciclos de carga/descarga [226].

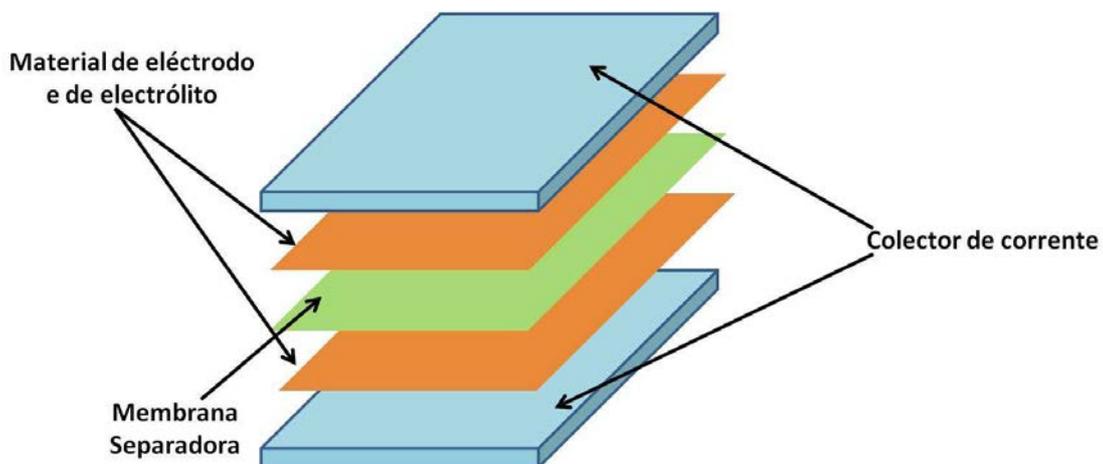


Figura 13- Representação esquemática da construção típica de uma célula de um supercapacitor adaptado de [236].

1.4.5. Dispositivos electrocrómicos

Os dispositivos eletro-óticos têm sido incorporados em ramos completamente distintos da indústria, desde o ramo automóvel, do qual se destacam os vidros e espelhos de reflectância ajustáveis, da indústria da embalagem, com os dispositivos de informação (mostradores, moduladores óticos, papel electrónico) da indústria aeroespacial, com os visores e janelas para controlo da transmissão e no ramo arquitetónico com as janelas inteligentes (controlam a transferência de energia em edifícios) [242-245], figura 13.

Os dispositivos electrocrómicos (ECD) são sistemas constituídos por camadas múltiplas onde pelos menos um dos componentes sofre uma alteração de cor por aplicação de uma corrente ou potencial eléctrico [247]. Nestes, o componente ativo, normalmente transparente, altera a sua cor após redução ou oxidação, os iões positivos ou negativos são introduzidos no componente ativo de modo a compensar a diferença de potencial aplicada ao dispositivo. A figura 14, ilustra a configuração de um dispositivo electrocrómico, onde as diferentes camadas são depositadas em substratos transparentes que podem ser constituídos por vidros [248], nos dispositivos convencionais, ou por materiais poliméricos [249] ou papel [250] em dispositivos flexíveis.



Figura 13- Algumas aplicações de dispositivos electrocrómicos: a) Janelas inteligentes [243] b) Dispositivo de informação da empresa Siemens [246] c) Espelhos retrovisoresGentex® [244]; d) Livro eletrónico (“E-book”) da empresa Ntera – NanoChromicsTM Technology [242]; e) Janelas Inteligentes ALTEA [160]; f) Visores de capacetes para motociclista [243]; g) embalagem inteligente produzida pela empresa NTERA – NanoChromicsTM Technology [242].

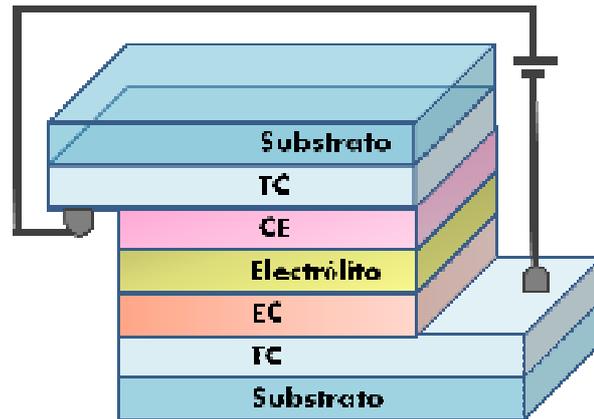
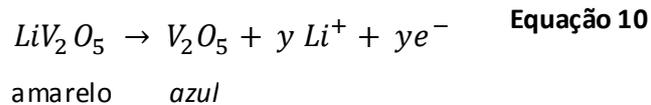
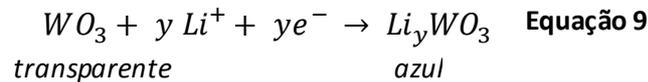


Figura 14- Representação esquemática da configuração de um dispositivo electrocrómico em que TC representa a duas camadas condutoras transparentes, CE representa o contraelétrodo ou coletor iónico, eletrólito representa o condutor iónico, como por exemplo o eletrólito polimérico e EC corresponde à camada onde se encontra o material electrocrómico.

Os eletrólitos poliméricos são sistemas particularmente atraentes para a aplicação em ECD, porque podem ser facilmente processados sob a forma de filmes de baixa espessura que têm pequenas perdas óhmicas. A maioria dos eletrólitos poliméricos descritos anteriormente, podem ser usados em ECD, incluindo os eletrólitos sólidos poliméricos [251], os eletrólitos poliméricos em gel [252] e os eletrólitos híbridos poliméricos [253]. Recentemente, a introdução de líquidos iónicos mobilizados em polímeros foi proposta para melhorar o desempenho de ECD, particularmente em termos de tempo de troca de cor e ciclabilidade [254, 255]. As vantagens decorrentes da utilização dos SPEs em dispositivos ECD relacionam-se com a sua processabilidade, associada ao seu fácil manuseamento e capacidade adesiva e selante, uma vez que elimina problemas associados à utilização de eletrólitos líquidos ou sólidos não poliméricos. Vantajoso é também facto de serem flexíveis e poderem desempenhar funções adesivas e selantes o que permite obter bom contacto entre materiais adjacentes. Os eletrólitos poliméricos para aplicação em ECDs devem possuir uma condutividade iónica, à temperatura ambiente, maior ou igual a $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, e permitir entre 10^6 - 10^7 ciclos de coloração/descoloração [247].

Outro dos materiais essenciais na configuração de um ECD é o material electrocrómico. Existem dois tipos de electrocromismo, dependentes do tipo de mecanismo adotado [256], 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 extração de iões, sendo característico em materiais como os óxidos de níquel crómio, ferro, cobalto, etc [256]. O material electrocrómico permite assim a alteração de cor do dispositivo pela inserção ou remoção de iões na sua estrutura. As reações típicas para um material com coloração catódica (equação 9) ou com coloração anódica (equação 10), utilizando lítio como ião de coloração são:



Para que um dispositivo electrocrómico exiba uma alteração de transmitância que potencie a sua aplicação comercial, é necessário que apresente [257]:

i) elevada eficiência electrocrómica, relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida, sendo que, quanto maior a razão entre a variação ótica e a variação de carga melhor a eficiência electrocrómica do sistema [258]:

$$CE(c.d.o.) = \frac{\Delta DO(c.d.o.)}{Q} cm^2C^{-1} \quad \text{Equação 11}$$

$$\Delta DO = \log \left(\frac{T_0(c.d.o.)}{T(c.d.o.)} \right) \quad \text{Equação 12}$$

onde $\Delta DO(c.d.o.)$ é o valor da variação da densidade ótica para um determinado comprimento de onda (550nm, comprimento de onda correspondente à região visível

para a qual o olho humano possui maior sensibilidade) e Q a densidade de carga que atravessa o dispositivo electrocrômico, T_0 e T representam os valores das transmitâncias nos estados, transparente e colorido, respetivamente, para um determinado comprimento de onda;

ii) efeito memória, associado à persistência de coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico;

iii) tempo de resposta curto, ou seja, o tempo que o material demora para alterar a sua coloração em resposta a o estímulo elétrico;

iv) boa estabilidade e durabilidade.

A inclusão de SPEs na construção de ECDs é como foi anteriormente evidenciado promissora, na medida em que possibilita a obtenção de um vasto leque de aplicações tecnológicas em diferentes campos comerciais. O fenómeno electrocrômico associado a dispositivos completamente sólidos favorece a sua durabilidade e estabilidade, o que permite a sua aplicação massiva com diversas finalidades, arquitetónicas, médicas e estéticas, por exemplo.

1.4.6. Células fotoelectroquímicas

As células fotoelectroquímicas são dispositivos fotovoltaicos baseados na associação de dois eléctrodos separados por um eletrólito contendo um par redox, como $I^-/I^3-/I_2$ ou $S^{2-}/S_x^{2-}/S_{x+1}^{2-}$ [5]. O eletrólito *standard* (referência) para aplicação nestes dispositivos é um líquido (por exemplo, acetonitrilo) capaz de dissolver o par redox I^-/I^3- , necessário para regenerar o estado fundamental do corante após a fotoexcitação [241]. No entanto, essa configuração sofre de graves deficiências em termos de durabilidade, como o vazamento fácil de eletrólito líquido a partir do DSSC (do inglês “Dye-sensitized solar cells”), o que leva a um colapso no seu desempenho.

Estes sistemas são constituídos por um eléctrodo transparente, o fotoeléctrodo, cujo material base é um semicondutor de tipo-n que, quando iluminado estimula a

oxidação da forma reduzida presente no eletrólito. Ao mesmo tempo, que no contraeléctrodo ocorre a redução da forma oxidante conjugada, sendo o eletrólito o meio que permite a difusão das espécies envolvidas no processo electroquímico cíclico [5]. Os contraeléctrodos normalmente utilizados são constituídos por ITO (InSnO, Óxido de Índio Estanho) pelo facto de serem materiais de fácil preparação, transparentes, electroquimicamente estáveis e que possuem boa condução electrónica.

Tal como referido anteriormente, os eletrólitos vulgarmente utilizados na construção deste tipo de dispositivos reduzem a sua durabilidade, neste sentido, a sua substituição por um eletrólito polimérico é vantajosa. A incorporação de eletrólitos poliméricos elimina problemas associados à fotocorrosão e reacções químicas adversas na interface do semiconductor envolvendo o eletrólito. Para além disso, a introdução de eletrólitos poliméricos nestes dispositivos permite também o aumento da estabilidade dos eléctrodos e da transparência do dispositivo, bem como a redução do volume ocupado pelo eletrólito. Os eletrólitos poliméricos, incluindo os sólidos [259], os géis [260] e os eletrólitos híbridos poliméricos [261], podem ser utilizados na montagem destes dispositivos. Apesar dos SPEs serem caracterizadas por uma condutividade relativamente baixa à temperatura ambiente (10^{-5} a 10^{-4} S.cm⁻¹) [241] podem ser produzidos como filmes finos elevando a condutividade do eletrólito para um nível aceitável.

Uma maior condutividade e durabilidade podem ser alcançadas através da utilização de líquidos iónicos, incorporados em matrizes poliméricas ou polimerizados para produzir eletrólitos poliméricos de líquido iónico [262]. A viabilização da aplicação dos SPEs em dispositivos fotoelectroquímicos, depende da condutividade iónica apresentada à temperatura ambiente, que deve ser superior a 10^{-3} Scm⁻¹ [262].

No ano de 1991, surgiu no laboratório de M. Gratzel em Lausanne, Suíça, uma configuração alterada dos dispositivos fotoelectroquímicos [263, 264]. A substituição do eléctrodo planar constituído por um semiconductor por material poroso nano-estruturado, produziu nesta célula um aumento de uma ordem de magnitude na conversão eficiente da energia solar, tomando-as suficientemente eficientes e estáveis possibilitando a sua aplicação comercial na conversão de energia. A célula fotovoltaica

de Grätzel [263, 264] (também designadas de DSSC) (Figura 15)) é constituída principalmente por moléculas de um corante (“dye”), um semiconductor nanocristalino (TiO_2 , dióxido de titânio), um eletrólito (solução de Iodo), dois elétrodos de vidro com uma camada condutora, transparente (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, favorecendo a sua comercialização. Contudo, esta célula possui um eletrólito líquido, que limita a sua durabilidade, neste sentido vários grupos de investigação têm testado a sua substituição por um SPE. A substituição por um SPE baseado em poli(epidiorohydrin-co óxido de etileno), $\text{P(EO-EPI)}_{84:16}$, proposta por De Paoli e produzido pela empresa Daiso Co. Ltd., Osaka [259, 265, 241], obteve resultados promissores. Os melhores resultados de conversão de energia obtidos para esta célula $\text{N3 TiO}_2/\text{corante}$, com uma área ativa de 1cm^2 , foram $\eta_{\text{global}} = 2.6\%$ sob 10mW.cm^{-2} ($\eta_{\text{global}} = 1.6\%$ sob 100mW.cm^{-2}). A eficácia da DSSC diminui com o aumento da sua área ativa, uma vez que se verifica um aumento da sua resistência, sendo este facto ainda mais relevante quando se trata de SPEs uma vez que a sua eficácia é já inferior à observada para DSSC utilizando eletrólitos líquidos. Existem diferenças significativas entre a tecnologia DSSC e os semicondutores base dos dispositivos, pelo que se encontra ainda em desenvolvimento um procedimento que permita efetuar uma aferição exata dos níveis de durabilidade dos eletrólitos poliméricos para aplicação em DSSC, no entanto estima-se que deve ser de pelo menos alguns anos [266].

A empresa SONY já produz e comercializa alguns produtos baseados em DSSC, figura 16 [267]. O fabrico deste tipo de células solares é comercialmente viável devido ao seu processo de deposição simplificado, menor impacto ambiental devido ao menor número de matérias utilizados tal como também um menor custo energético inicial [267]. As DSSC têm a vantagem de proporcionar excelente produção de energia, especialmente em situações de reduzida luminosidade, como é o caso dos interiores. Dependendo da cor do corante a DSSC pode produzir variações de cor, sendo vistas como uma das tecnologias de células solares de próxima geração [267], com potencial aplicação em materiais decorativos como candeeiros, de entre outros.

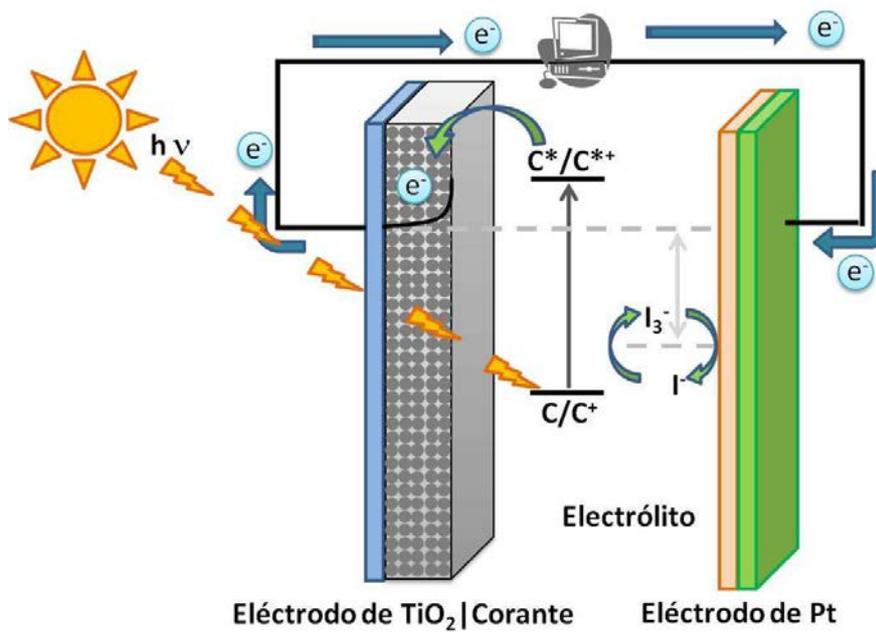


Figura 15- Representação esquemática de um DSSC adaptada de [241].



Figura 16- Dispositivos comercializados pela Sony. a) Carregador de Walkman® digital DSSC/Bateria híbrida de íões Li (dezembro 2009); b) Janela de Hana Akari de produção de energia na qual a energia da lâmpada faz mover uma hélice (dezembro 2009); c) Lanterna interior modelo de conceito "Hana-Akari" (dezembro de 2008) [267].

O número de aplicações propostas para estes materiais é tão elevado que nos últimos o número de avanços associados ao seu desenvolvimento tem sido crescente. Nas últimas décadas tem-se verificado um crescimento exponencial do número de artigos científicos associados ao estudo de SPEs, bem como à sua aplicação. Este crescimento releva também o crescimento da comunidade dos SPEs no mundo científico atual, evidenciado pelo número crescente de participante ao longo dos anos no congresso da especialidade ISPE realizado bi-anualmente.

1.5. Referências

- [1] W. S. Moore em *Physical Chemistry*, 5ª edição, Longmann Group Ltd. Londres, (1972).
- [2] J. Broadhead em *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, editado por David Linden, McGraw-Hill, 1984.
- [3] J. S. Redinha, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 7 (1989) 195.
- [4] P. G. Bruce em *Solid State Electrochemistry*, editado por P. G. Bruce, Cambridge University Press, Reino Unido, 1ª Edição, 1995, Cap. 1 a 6.
- [5] F. M. Gray em *Polymer Electrolytes*, The Royal Society Monographs, Reino Unido, 1ª Edição, 1997, Cap. 1, 2 e 4.
- [6] M. D. Ingram and C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, 26, (1984) 235.
- [7] B. Scrosati em *Modern Batteries*, editado por C. A. Vincent e B. Scrosati, John Wiley & Sons Inc, Londres, (1997), pág. 275-280.
- [8] J.M. Tarascon and M. Armand, em *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, *Nature* (2001) 414.
- [9] R. V. Kumar, *Ionics*, 3 (1997) 161.
- [10] C. C. Liang, A. V. Joshi, N. E. Hamilton, *Journal of Applied Electrochemistry*, 8, (1978), 445-454.
- [11] B. B. Owens em *Solid State Batteries*, editado por C. A. C. Sequeira e A. Hooper, (1985), pág. 389-390.
- [12] B. B. Owens, P. M. Skarstad, D. F. Untereker, em *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, editado por David Linden, McGraw-Hill, 1984.
- [13] D. Baril, C. Michot, M. Armand, *Solid State Ionics*, 94, (1997), 35.
- [14] M. M. Silva, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Portugal, 1999.

- [15] C. A. Vincent, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, ed. R. G. Linford, Elsevier, Londres, 1990, Cap. 2.
- [16] A.A. Blumberg, S.S. Pollack, and C.A.J. Hoeve, *J. Polym. Sci.*, 2 (1964) p.2499.
- [17] M.B. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Dudot. em *Proceedings of the Second International Conference on solid electrolytes*. 1978. St. Andrews.
- [18] M.B. Armand, J.M. Chabagno, and M.J. Dudot, em *Fast Ion Transport in Solids*, editado por P. Vashista, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy, Nova Iorque, 1979, pág. 131-136.
- [19] M. Armand, em *Polymer Electrolyte Reviews 1*, editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Londres, 1987.
- [20] G. C. Farrington, R. G. Linford em *Polymer Electrolyte Reviews 2*, editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Londres, 1989, pág. 255.
- [21] M. Armand, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88 (1989) 65.
- [22] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Riguard, *Solid State Ionics* (1990) 299.
- [23] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* 14 (1973) 589.
- [24] P. V. Wright, *Br. Polymer* 7 (1975) 319.
- [25] 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.
- [26] B. B. Owens, P. M. Skarstad, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 665.
- [27] D. Rani, em *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*, ed. M. Z. A. Munshi, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapura, 1995, Cap.5.
- [28] B. Scrosati, C. A. Vincent, *MRS Bulletin* 25 (2000) 28.
- [29] R. C. Agrawal, G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 223001.
- [30] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources* 88 (2000)169.

- [31] F. M. Gray, em *Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, Reino Unido, 1ª Edição, 1991, Cap. 2-4, 6 e 10.
- [32] L. Dominguez, W. H. Meyer, *Solid State Ionics* 29-30 (1988) 941.
- [33] G. Feuillade, 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] C.A. Vincent, em *Polymer Electrolytes, Chemistry in Britain*, 1989, p. 391-395.
- [ref4]
- [44]H. R. Allcock, M. E. Napricala, D. L. Olmeijer, C. G. Calmeron, S. E. Kuharcik, C. S. Reed and S. J. M. O’Connor, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1145.
- [45] Y. Takahashi and H. Takadoro, *Macromolecules* (1973) 6, pág. 672.
- [46] R. Morrison, R. Boyd, em *Organic Chemistry*, Prentice-Hall Inc., USA, 6ª Edição, 1992, Cap. 6.
- [47]PEO vistas <http://fy.chalmers.se/~jpa trik/ra ytra c.htm>

- [48] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* 11 (1983) 91-95.
- [49] J. M. G. Cowie, em *Polymer Electrolyte Reviews* 1, editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Londres, 1987.
- [50] M. Watanabe, N. Ogata, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R. MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 3.
- [51] M. Andrei, L. Marchese, A. Roggero, S. Passerini and B. Scrosati, em *Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati, Elsevier, Londres, 1990, 107.
- [52] H. S. Choe, J. Giaccai, M. Alanguir, K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, 40, 13-14 (1995) 2289.
- [53] Wikimedia Commons (2009) Ethylene Oxide e Propylene Oxide.
- [54] IARC (1994) Monograph, Volume 60, 1994.
- [55] J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, J. R. M. Giles, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 7 (1986) 81.
- [56] S. Nagaie, H. M. Nekoomanesh, C. Booth, *Solid State Ionics* 53 (1992) 1118.
- [57] C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth, J. R. M. Giles, *Brit. Polym. J.* 20 (1988) 289.
- [58] J. P. Lemmon, M. M. Lemer, *Macromolecules* 25 (1992) 2907.
- [59] F. M. Gray, *Solid State Ionics* 40-41 (1990) 637.
- [60] M. Cui, J. Guo, H. Xie, Z. Wu, S. Qiu, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 1739.
- [61] I. M. Ismail, J. R. Owen, *Solid State Ionics* 85 (1996) 163.
- [62] C. J. Brinker, G. W. Scherer, em *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.

- [63] S. M. G. Correia, V. d.Z. Bermudez, M. M. Silva, S. Barros, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, A. P. P. Almeida, M. J. Smith, *Electrochimica Acta* (2002) 47: pág. 2421-2428.
- [64] M. M. Silva, S. C. Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum, *Journal of Power Sources* (2002) 111, pág. 52-57.
- [65] M. M. Silva, S. C. Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum, *Electrochimica Acta* (2004) 49, pág. 1887-1891.
- [66] M. J. Smith, M. M. Silva, S. C. Barros, J. R. MacCallum, *Solid State Ionics* (2001) 140, pág. 345-351.
- [67] M. M. Silva, P. Barbosa, A. Evans, M. J. Smith, *Solid State Sciences* 8 (2006) pág. 1318–1321.
- [68] P. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, *Solid State Ionics*, 193 (2011) pág. 39–42.
- [69] X. Andrieu, J. F. Fauvarquet, A. Goux, T. Hamaide, R. M'Hamdi, T. Vicedo, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2295.
- [70] P. Passiniemi, S. Takkumaki, J. Kankare, M. Syrjama, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1001.
- [71] J. Pyluski, W. Wieczorek, Z. Florjanczik, W. Krawiec, *Second International Symposium on Polymer Electrolytes, 1989, Extended Abstracts*, pág. 56.
- [72] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 117.
- [73] R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Katoaka, S. Saito, *Macromolecules* 16 (1983)849.
- [74] C.K. Chiang, G.T. Davis, C.A. Harding, *Solid State Ionics* 18 & 19 (1986) 300.
- [75] P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin, H.R. Allcock, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) pág. 258.

- [76] P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. E. Austin, H. R. Allcock, *J. Am. Chem Soc.* 106 (1984) 6854.
- [77] H. Allcock, M. Napierala, D. Olmeijer, C. Cameron, S. Kuharik, C. Reed, S. O'Connor, *Electrochim. Acta* 43 (1998) pág. 1145.
- [78] H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky, D. F. Shriver, *Macromolecules* 19 (1986) 1508.
- [79] K. M. Abraham, M. Alamgir, *Chem Mater* 3 (1991) 339.
- [80] Y. W. Chen-Yang, J. J. Hwang, F. H. Chang, *Macromolecules* 30 (1997) 3825.
- [81] S. Kohjiya, T. Kawabata, S. Yamashita, Y. Shibata, *Second International Symposium on Polymer Electrolytes, 1989, Extended Abstracts*, pág. 75.
- [82] R. Spindler, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3036-3043.
- [83] K. Nagaoka, H. Nause, I. Shinohara, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. Polym. Let.* 22 (1984) 659.
- [84] S. Kohjiya, T. Kawabata, K. Maeda, S. Yamashita, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pág. 187.
- [85] I. M. Khan, Y. Yuan, D. Fish, E. Wu, J. Smid, *Macromolecules* 21 (1988) 2684-2689.
- [86] R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, R. West, *Macromolecules* 34 (2001) 931-936.
- [87] H. Cheradame, J. F. LeNest, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R. MacCallum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap.5.
- [88] F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent, J. R. M. Giles, *Macromolecules* 21 (1988) 392.
- [89] J.R.M. Giles, F.M. Gray, J.R. MacCallum, C.A. Vincent, *Polymer* 28 (1987) 1977.

- [90] W. Wieczorek and J. R. Stevens, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1529-1534.
- [91] C. Schoenenberger, J. F. Le Nest, A. Gandini, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2281.
- [92] A.K. Arof, S.R. Majid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 484 (2008) 473.
- [93] A. Pawlicka, M. Danczuk, W. Wieczorek, E. Zygadlo-Monikowska, *J. Phys. Chem. A* 112, (2008) 8888.
- [94] S. Fuentes, P.J. Retuert, G. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1417.
- [95] P. Velazquez-Morales, J.-F. Le Nest, A. Gandini, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1275.
- [96] E. Raphael, C. Avellaneda, B. Manzoni, A. Pawlicka, *Electrochim. Acta* 50 (2010) 1455-1459.
- [97] E. Lima, R. Mattos, F. Sentanin, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, R. A.S. Ferreira, L. D. Carlos, A. Pawlicka, *Materials Research Innovations*, 2011, 487-497.
- [98] C.O. Avellaneda, D.F. Vieira, A. Al-Kalhout, S. Heusing, E. Leite, A. Pawlicka, M. A. Aegerter, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 228-233.
- [99] D. Vieira, C. Avellaneda, A. Pawlicka, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1404-1408.
- [100] M.M. Silva, P.C. Barbosa, L.C. Rodrigues, A. Gonçalves, C. Costa, E. Fortunato, *Optical Materials* 32 (2010) 719–722.
- [101] Hiroyuki Ohno and Naomi Takizawa, *Chemistry Letters* (2000) 642.
- [102] A. Pawlicka, A. Firmino, D. Vieira, F. Sentanin, J. G. Grote, F. Kajzar, *Proc. of SPIE* vol 7487.
- [103] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Rev.* 88 (1988) 109-124.
- [104] B. L. Papke, R. Dupon, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Solid State Ionics* 5 (1981) 685.
- [105] B. L. Papke, M. A. Ratner, and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1434.
- NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

- [106] P. G. Bruce, C. A. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 (1993) 3187.
- [107] 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.
- [108] R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, and D. F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 6247.
- [109] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533.
- [110] W. K. Behl and E. J. Plichta, J. Power Sources, 72 (1998) 132.
- [111] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch and R. Atanasoski, J. Power Sources, 68 (1997), 320-325.
- [112] K. Naoi, M. Mori, Y. Naruoka, W. M. Lamanna and R. Atanasoski, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 462.
- [113] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, Electrochim. Acta, 47 (2002) 2787-2793.
- [114] W. A. Henderson, F. McKenna, M. A. Khan, N. R. Brooks, V. G. Young Jr., R. Frech, Chemistry of Materials, 17 (2005) 2284-2289.
- [115] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303.
- [116] Sigma-Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>, 2010.
- [117] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) 586.
- [118] A. Webber, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2586.
- [119] G. B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni, S. Passerini, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 1171.
- [120] L. A. Dominey, em Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives, Vol.5, ed. G. Pistoia, Elsevier Science, Amesterdã o, 1994, Cap. 4.

- [121] 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.
- [122] Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, O. R. Monteiro, I. G. Brown, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1310.
- [123] P. Villano, M. Carewska, G. B. Appetecchi, and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1282.
- [124] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *Chem. Phys. Chem.*, 5, 2004, 1106.
- [125] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature Materials*, 8 (2009), 621.
- [126] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic- Plenum Publishers, Nova Iorque, 1999.
- [127] A. Webber, G. E. Blomgren em *Advances in Lithium Ion Batteries* editado por W A van Schalkwijk and B Scrosati Kluwer Academic- Plenum Publishers, 2002, p 185.
- [128] R. D. Rogers and K. R. Seddon *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, 2002, p 1.
- [129] G. P. Pandley, Y. Kumar, H. A. Hashmi, *Ind. J. of Chem.*, 49A, 2010, 743-751.
- [130] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sc., St. Petersburg*, (1914) 1800.
- [131] H. Sakaebe, H. Matsumoto *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594.
- [132] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4164.
- [133] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) 97.
- [134] K. Hayashi, Y. Nemoto, K. Akuto, Y. Sakurai, *J. Power Sources* 146, 2005, 689.
- [135] T. E. Sutto, P. C. Trulove, H. C. De Long, *Molten Salts XIII* ed P C Trulove et al (Proc. Series PV19) (Pennington: The Electrochem. Soc.), 2002, p 134.
NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

- [136] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1263.
- [137] B. Singh, S. S. Sekhon, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 16539-16543.
- [138] A. Noda, K. Hayamizu, M. J. Watanabe, *Phys. Chem. B*, 105, (2001) 4603.
- [139] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, 5, (2003) 594.
- [140] B. Garcia, S. Lavalley, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta*, 49, (2004) 4583.
- [141] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta*, 50, (2004) 255.
- [142] A. Lewandowski, A. Swiderska, *Solid State Ionics*, 169, (2004)21.
- [143] M. Morita, T. Shirai, N. Yoshimoto, M. J. Ishikawa, *Power Sources*, 139, (2005)351.
- [144] Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, S. Panero, B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, (2005) 8.
- [145] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. J. Smyrl, *Electrochem. Soc.*, 151, (2004) 209.
- [146] T. Sato, G. Masuda K. Takagi *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3603.
- [147] S. S. Sekhon, B. S. Lalia, J. S. Park, C. S. Kim, K. Yamada *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2256.
- [148] S. Seki, Y. Mita, H. Tokuda, Y. Ohno, Y. Kobayashi, A. Usami, M. Watanabe, N. Terada, H. Miyashiroa, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) 237.
- [149] T. E. Sutto, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 101.
- [150] H. Ye, J. Huang, J. J. Xu, A. Khalfan S. G. Greenbaum, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 1048.
- [151] H. Ohno, *Electrochim. Acta*, 46, (2001) 1407.
- [152] Noda, A.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 1265.

- [153] J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.*, 459, (1998) 29.
- [154] J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ionics*, 147, (2002) 333.
- [155] Fuller, J.; Breda, A. C.; Carlin, R. T. *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997) L67.
- [156] M. Watanabe, T. Mizumura, *Solid State Ionics*, 86-88, (1996) 353.
- [157] J.M. Cowie, em *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Blackie Academic & Professional, Reino Unido, 2ª Edição, 1994.
- [158] R Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitemore, D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6247.
- [159] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, M. R. Worboys, *Solid State Ionics*, 9-10 (1983) 1107.
- [160] K. Andrews, M. Cole, R. J. Lantham, R. G. Linford, H. M. Williams, B. R. Dobson, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 929.
- [161] S. G. Greenbaum, *Solid State Ionics*, 15 (1985) 259.
- [162] L. Yang, A. Zhang, B. Qiu, J. Yin, Q. Liu, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1029.
- [163] J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 2 (1981) 347.
- [164] R. Neat, M. Glasse, R. Linford, *Solid State Ionics*, 18-19 (1986) 1088.
- [165] P. V. Wright in *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 2, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Londres, 1987, Cap. 3.
- [166] C. C. Lee, P. V. Wright, *Polymer*, 23 (1982) 281.
- [167] F. L. Tanzella, W. Bailey, D. Frydrych, G. C. Farrington, H. S. Story, *Solid State Ionics* 5 (1981) 681.
- [168] J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* 7 (1982) 81.

- [169] R. D. Armstrong, M. D. Clarke, *Solid State Ionics* 11 (1984) 305.
- [170] M. M. Nicholson, T. P. Weismuller, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 89.
- [171] F. M. Gray, *Eur. Polym. J.* 24 (1988) 1009.
- [172] A. Lauenstein, A. Johansson, J. Tegenfeldt, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1819.
- [173] M. Gauthier, A. Bélanger, P. Bouchard, B. Kapfer, S. Ricard, G. Vassort, M. Armand, J.Y. Sanchez, L. Krause, *J. Power Sources* 54 (1995) 163.
- [174] M. A. Ratner, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 7.
- [175] M. Armand, *Adv. Mater.* 2 (1990) 278.
- [176] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, P.G. Bruce, *Nature* 412 (2001) 520.
- [177] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4619.
- [178] Daniel Brandell, PhD Thesis, University of Uppsala, Suécia, 2005.
- [179] M. Spiro, em *Physical Methods of Chemistry*, editado por A. Weissberger e B. W. Rossiter, Willey-Interscience, 1970.
- [180] L. D. Petit, S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4783.
- [181] F. M. Gray, C. A. Vincent, M. Kent, *J. Polym. Sci. Polym. J.*, 22 (1989) 2011.
- [182] I. Rey, J. C. Lassègues, J. Grodin, L. Servant, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1505.
- [183] A. Ferry, M. M. Doeff, L. C. DeJonghe, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1387.
- [184] M. Wakihara, M. Nakayama, Y. Kato, em *Lithium Rechargeable Batteries, Materials, Technology and New Applications*, editado por K. Ozawa, Willey-VCH, Alemanha, 2009, cap. 9.

- [185] B. Scrosati, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, ed. J. R MacCullum e C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, 1987, Cap. 10.
- [186] D. Fauteux, J. Prud'homme, P. E. Harvey, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 923.
- [187] M. Armand, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 745.
- [188] 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.
- [189] 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.
- [190] L. Costa, A. L. Gad, G. Camino, *Macromolecules* 25 (1992) 5512.
- [191] P. Barbosa, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Portugal, 2010.
- [192] G. G. Cameron, M. D. Ingram, M. Y. Qureshi, H. M. Gearing, L. Costa, G. Camino, *Eur. Polym. J.* 25 (1989) 779.
- [193] L. Costa, G. Camino, M. P. Luda, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Polym. Degrad. Stabil.* 48 (1995) 325.
- [194] T. Shodai, B. B. Owens, H. Ohtsuka, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2978.
- [195] V. Di Noto, et al., *Polymer electrolytes: Present, past and future. Electrochim. Acta* (2011), doi:10.1016/j.electacta.2011.08.048.
- [196] C. Sequeira, D. Santos, em *Polymer Electrolytes – Fundamentals and Applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2010, Cap 1.
- [197] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2525.
- [198] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845.

- [199] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-I. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904.
- [200] L.V. Conzuelo, J. Arias-Pardilla, J.V. Cauch-Rodríguez, M.A. Smit, T.F. Otero, *Sensors* 10 (2010) 2638.
- [201] D.E. Garrett, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Academic Press, Oxford, 2004.
- [202] C. Jaffray, G. Hards, em *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, editado por W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, vol. 3, Wiley, Chichester, 2003, p. 509.
- [203] M. Doyle, G. Rajendran, em *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, editado por W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, 2003, p. 351.
- [204] W. Grot, *Fluorinated Ionomers*, William Andrew Inc., Norwich, 2008.
- [205] L. Ye, Z. Feng, em *Polymer Electrolytes – Fundamentals and Applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2010, cap. 14.
- [206] SANYO Completes New Factory for Li-ion Batteries for Ecofriendly Vehicles Expanding battery production capacity to meet the growing global demand for ecofriendly vehicles (acesso em 15-10-2011 <http://www.SANYO.com>)
- [207] V. Di Noto, M. Vittadello, *Solid State Ionics* 147 (2002) 309.
- [208] V. Di Noto, M. Vittadello, G. Pace, S. Biscazzo, S. Lavina, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1201.
- [209] D. Kumar, S.A. Hashmi, *J. Power Sources* 195 (2010) 5101.
- [210] J.W. Fergus, *J. Power Sources* 195 (2010) 4554.

- [211] F. R. Kalhammer, *Solid State Ionics* 135 (2000) 315.
- [212] R. C. Agrawal, G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 223001.
- [213] Y. Gao, S. Xu, R. Wu, J. Wang, J. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 391.
- [214] Nissan electric-vehides (acesso em 15-10-2011 http://www.nissan.pt/?cid=psgreenPT_ptgreenca rplancomgg&kw=hybridcars#vehides).
- [215] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *NATURE*, 414 (2001) 345.
- [216] J. Larminie, A. Dicks, em *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [217] K.D. Kreuer, Hydrocarbon membranes, em: *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, vol. 3, editado por W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, Chichester, 2003, 420.
- [218] J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, High-temperature membranes, em: *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, vol. 3, editado por W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, Chichester, 2003, 436.
- [219] V. Di Noto, E. Negro, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2183.
- [220] S. Thayumanasundaram, M. Piga, S. Lavina, E. Negro, M. Jeyapandian, L. Ghassemzadeh, K. Müller, V. Di Noto, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1355.
- [221] S.-Y. Lee, T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Power Sources* 195 (2010) 5909.
- [222] A. Femicola, S. Panero, B. Scrosati, M. Tamada, H. Ohno, *ChemPhysChem* 8 (2007) 1103.
- [223] E.E. Switzer, T.S. Olson, A.K. Datye, P. Atanassov, M.R. Hibbs, C. Fujimoto, C.J. Cornelius, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3404.
- [224] Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan Planned Program Activities for 2005–2015, US

Department of Energy: Energy Efficiency & Renewable Energy, 2005 (acesso em 25.05.11 <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>).

- [225] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 9.
- [226] D. Roy, J.N. Cambre, B.S. Sumerlin, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 278.
- [227] Y. Wang, H. Yan, E. Wang, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 87 (2002) 115.
- [228] S.J. Kim, H.I. Kim, S.R. Shin, S.I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 915.
- [229] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* 8 (2009) 621.
- [230] W. Lu, I.D. Norris, B.R. Mattes, *Aust. J. Chem.* 58 (2005) 263.
- [231] K. Nagashima, K. Meguro, T. Hobo, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 336 (1990) 571.
- [232] K. Nagashima, T. Hobo, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 480.
- [233] P. Millet, A. Michas, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 933.
- [234] H. Zhou, H. T. Sun, P. C. Hsi, US Patent 7258773, 2007.
- [235] Y. Wang, H. Yan, J. Liu, *Anal. Lett.* 38 (2005) 2057.
- [236] A.B. Samui, P. Sivaraman, em: *Polymer Electrolytes - Fundamentals and Applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2010, cap 17.
- [237] X. Liu, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3982.
- [238] X. Liu, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3066
- [239] P. Staiti, F. Lufrano, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A617.
- [240] P. Sivaraman, A. Thakur, R.K. Kushwaha, D. Ratna, A.B. Samui, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A435.

[241] J.N. De Freitas, J.E. Benedetti, F.S. Freitas, A.F. Nogueira, M.A. De Paoli, em: Polymer Electrolytes - Fundamentals and Applications, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2010, cap. 10.

[242] Ntera (acesso em 17-10-2011 <http://www.ntera.com>).

[243] Sustainability (acesso em 17-10-2011 <http://sustainability.formas.se/en/Issues/Issue-4-December2009/Content/Focus-artides/Pleasant-indoors-with-smart-windows>).

[244] gentex (acesso em 17-10-2011 <http://www.gentex.com>).

[245] icis (acesso em 17-10-2011 <http://www.icis.com>)

[246] The future of things (acesso em 17-10-2011 <http://thefutureofthings.com/artides/1000/the-future-of-electronic-paper.html>)

[247] X. Fu, em Polymer Electrolytes – Fundamentals and Applications, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2010, cap. 12.

[248] 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.

[249] 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.

[250] N. Correia, C. Costa, A. Gonçalves, S. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, Ciência & Tecnologia dos Materiais, 21 (2009) 2.

[251] L.L. Ionescu-Vasii, Y. Abu-Lebdeh, M. Armand, Solid State Ionics 176 (2005) 2769.

[252] N. Kobayashi, S. Miura, M. Nishimura, Y. Goh, Electrochim. Acta 53 (2007) 1643.

[253] P.C. Barbosa, M.M. Silva, M.J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, Electrochim. Acta 52 (2007) 2938.

[254] A. Brazier, G.B. Appetecchi, S. Passerini, A. Surca Vuk, B. Orel, F. Donsanti, F. Decker, Electrochim. Acta 52 (2007) 4792.

- [255] D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, S. Nagaraja Rao, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11449.
- [256] B. Scrosati, em *Applications of Electroactive Polymers*, editado por B. Scrosati, Chapman and Hall, Londres, 1993, Cap. 8.
- [257] 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.
- [258] K. H. Heckner, A. Kraft, Solid State Ionics 152– 153 (2002) 899.
- [259] A.F. Nogueira, J.R. Durrant, M.-A. De Paoli, Adv. Mater., 13 (2001) 826.
- [260] M.-S. Kang, K.-S. Ahn, J.-W. Lee, J. Power Sources 180 (2008) 896.
- [261] T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, Nano Lett. 2 (2002) 1259.
- [262] Y. Wang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (2009) 1167.
- [263] B. O'Regan, M. Gratzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [264] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Chem. Rev., 95 (1995) 49.
- [265] A.F. Nogueira, M.-A. De Paoli, I. Montanari, R. Monkhouse, J. Nelson, J.R. Durrant, J. Phys. Chem. B, 105, (2001) 7517.
- [266] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 110 (2010) 6595.
- [267] Sony Global (acesso em 17-10-2011 <http://www.sony.net/SonyInfo/csr/eco/>)

Capítulo 2

*Materiais Híbridos O-I obtidos pelo processo
sol-gel*

2.1. Introdução

A área de ciências dos materiais, tem ao longo das últimas décadas direcionado o seu estudo no intuito de proceder à preparação à escala nanométrica de propriedades orgânicas, inorgânicas e bioativas, num mesmo material [1, 2]. Muitos dos materiais conhecidos, tais como os metais, os cerâmicos ou os plásticos, não satisfazem os requisitos solicitados pelas aplicações tecnológicas e pelo desejo de suprimir o desejo de novas funcionalidades. A combinação de propriedades de diferentes materiais, fundamentalmente baseado no processo sol-gel, possibilita a obtenção de materiais multifuncionais e inovadores, cujas propriedades associadas ao seu caráter multidisciplinar permitem versatilidade e potencialidade de aplicações tecnológicas [2, 3, 4, 5], ou ainda por permitirem o controlo da introdução de unidades funcionais permitem a sua modelação para aplicações tecnológicas específicas. Assim a expansão desta área do conhecimento é indeterminada, devido ao grande número de possibilidades de combinação dos componentes e à potencialidade de aplicação em diversos domínios. O principal procedimento de síntese destes materiais é o método sol-gel.

Este capítulo surge com o objetivo de clarificar algumas noções simplificadas do processo sol-gel, uma vez que o conteúdo desta dissertação induz uma larga referência a materiais preparados recorrendo a este método. Os materiais produzidos apresentam propriedades elétricas e mecânicas apropriadas à inclusão na classe de SPEs e potenciam uma vasta gama de aplicações tecnológicas. Os resultados obtidos demonstram que a estratégia sol-gel aplicada à preparação de eletrólitos com estruturas híbridas tornam estes materiais únicos pela combinação de características de fases orgânicas e inorgânicas numa mesma matriz polimérica, o que cada vez mais evidencia a aplicação desta estratégia neste sub-domínio [6]. Assim neste capítulo, será realizada uma introdução breve ao processo sol-gel, referenciando os seus desenvolvimentos e as etapas relativas à preparação dos materiais, assim como também algumas das suas potenciais aplicações.

2.2. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Remonta à antiguidade a preparação dos materiais híbridos, embora apenas no final do século XX ocorra a referência ao termo: “Híbrido Orgânico-Inorgânico”[7] seguidamente designado por Híbrido O-I. Este termo, nas últimas décadas, encontra-se essencialmente relacionado com o desenvolvimento de “ORMOSILs”(ORganically MODified SILicates) ou “ORMOLYTES” (ORganically MODified ElectroLYTES) ou “CERAMERS”, silicatos organicamente modificados [8], ramo da pesquisa de novos materiais, onde se combinam as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos num único material.

As tintas são o exemplo mais comum deste tipo de materiais, na medida em que resultam da combinação de pigmentos orgânicos ou corantes, a misturas inorgânicas.

Uma das mais antigas referências remonta ao século VIII, quando painéis de frescos da cultura Maia, eram pintados utilizando predominantemente uma tonalidade azul intensa, designada Azul das Caraíbas, ou Azul Maia [9, 10]. A sua descoberta, em 1946, revelou um elevado grau de preservação, uma vez que as tonalidades vivas permaneciam intactas. O Azul Maia é um pigmento robusto que para além de resistir à biodegradabilidade, apresenta uma estabilidade sem precedentes quando exposto a ácidos, bases ou solventes orgânicos [10].

O Azul Maia é um material Híbrido O-I cujas moléculas de azul índigo, se encontram encapsuladas em canais de um mineral de argila designado por playgorskite [9], representando um exemplo por excelências da combinação num só material das propriedades orgânicas e inorgânicas.

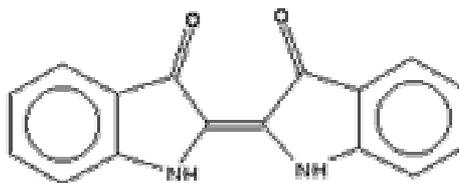


Figura 1- A- Fresco de Guerreiro Maia de Bonampak (o México) [10]; **B-** estrutura química do pigmento azul índigo [11]

Apesar da sua descoberta ser secular e ter resultado do acaso, a sua aplicação nas ciências dos materiais remonta a 2 séculos, resultado do refinamento das técnicas analíticas que permitiram compreender a verdadeira natureza destes materiais [9].

Os materiais híbrido O-I são definidos como nanocompositos orgânicos-inorgânicos intimamente ligados [9]. Estes resultam não de uma soma das propriedades de cada um dos seus componentes, mas sim de uma sinergia influenciada pela natureza química e tamanho dos segmentos orgânicos e inorgânicos incorporados. As diferentes combinações resultam na criação de um número elevado de materiais com um vasto espectro de potencialidades [1-6].

Na atualidade, os híbridos O-I sintetizados apresentam um vasto leque de vantagens relacionadas com a sua flexibilidade e pureza controlada, na medida em que partem de precursores de elevada pureza. Estes materiais são ainda facilmente modelados e apresentam boas propriedades mecânicas e qualidades óticas (permitem o encapsulamento de consideráveis quantidade de centros emissores, como corantes orgânicos ou cromóforos inorgânicos, protegidos pela matriz hospedeira).

No que respeita à categorização dos materiais híbridos existem várias formas de agrupamento. No entanto a que apresenta menor dificuldade de generalização, e como tal é a mais utilizada, relaciona-se com as interações que se estabelecem entre os componentes orgânico e inorgânico, segundo a qual se podem dividir em duas categorias distintas [9].

Materiais Híbridos O-I de **classe I**

Esta classe de materiais engloba todos os materiais híbridos cujos componentes orgânico e inorgânico, se encontrem ligados por ligações fracas, do tipo Van der Waals, ligações de hidrogênio, interações π - π ou forças eletrostáticas, figura 2 a).

Materiais Híbridos O-I de **classe II**

Os materiais híbridos de classe II incluem todas as estruturas híbridas cujos componentes orgânico e inorgânico, se encontrem fortemente ligados, através de ligações covalentes, iônico-covalentes ou ligações de Lewis ácido-base, figura 2 b).

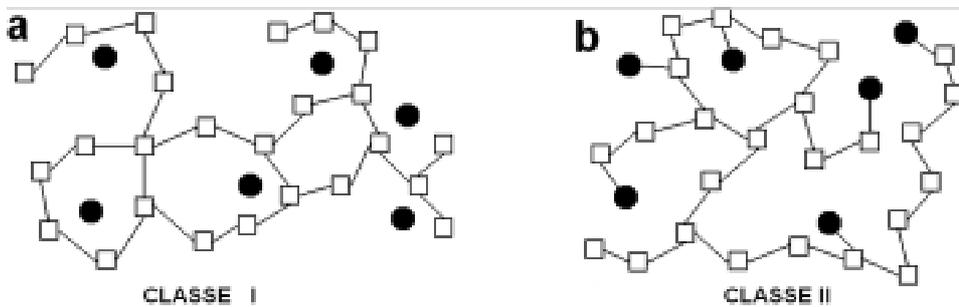


Figura 2 – Representação das classes dos materiais híbridos; Retirado de [12]

2.3. O processo Sol-Gel

O processo sol-gel é uma das técnicas mais promissoras atualmente empregues na síntese de materiais nanoestruturados. Este possui a particularidade de o seu processamento permitir a sua aplicabilidade em diversos domínios comerciais.

O método de síntese permite a obtenção de um material à temperatura ambiente, cuja estequiometria do precursor pode ser controlada tal como também a sua composição. Possibilita a indução de grupos funcionais ou elementos de encapsulamento e também a deposição em substratos de grandes dimensões. Para além dos aspetos vantajosos anteriormente citados é de notar ainda, que o equipamento utilizado na sua preparação é simples e de baixo custo.

O processo sol-gel relaciona-se com a ocorrência de reações inorgânicas de poli-condensação, nas quais moléculas pequenas formam estruturas poliméricas pela

perda de substituintes terminais. Este método envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol), que após o crescimento de polímeros (polimerização) conduz à produção de materiais inorgânicos dispersos num solvente [13]. O método de secagem do gel permite controlar a dimensão dos poros produzidos, se for lenta e à temperatura ambiente ocorre uma contração da rede, criando uma redução dos poros, xerogel. No entanto, se a secagem for supercrítica é produzido um material cuja porosidade é superior, aerogel.

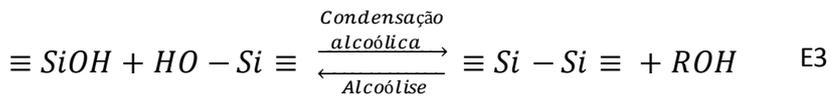
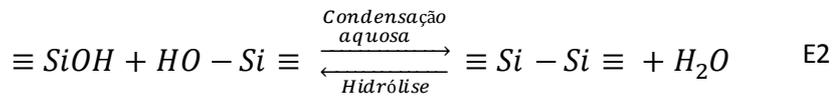
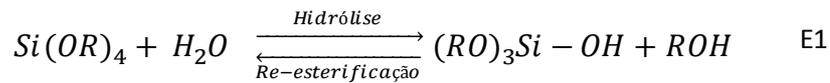
2.3.1. Etapas de hidrólise e condensação

O processo sol-gel envolvendo silício é provavelmente o mais investigado, assim as reações do seguidamente descritas basear-se-ão na química do silício. A reação química na qual se baseia o processo sol-gel inicia-se recorrendo a compostos usualmente designados por precursores. Estas substâncias são sais orgânicos em solução aquosa ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. Os solventes mais frequentemente utilizados são os alcóxidos de metais, $M(OR)_4$, em que M pode ser Al, Si, V, Cr, Mo, W..., etc e R um grupo orgânico C_nH_{2n+1} [7].

Devido à sua acentuada reatividade em água apresentada os alcóxidos metálicos, em particular os tetraetoxisilanos, são os precursores mais utilizados na técnica sol-gel. O ataque nucleofílico do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo da água a cada um dos grupos alcóxido (OR) do precursor (hidrólise) faz com que este seja substituído por um grupo silanol (Si-OH) instável, sendo em paralelo formado um álcool (equação E1) [13-15]. Uma vez que os alcóxidos e a água são imiscíveis é adicionado um agente homogeneizante, normalmente o etanol de modo a facilitar a hidrólise [13].

A reação química cujo produto de reação é a água designa-se por condensação aquosa. Através desta reação as espécies Si-OH formam entre si ligações siloxano (Si-O-Si), sendo os produtos formados dímeros, trímeros lineares, tetramonómeros cíclicos e espécies poliméricas tridimensionais (equação E2). No entanto, quando o produto de reação formado, é um álcool a reação que ocorre designa-se por condensação alcoólica (equação E3).

Esquema 1- Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel



As reações identificadas prosseguem sequencialmente originando moléculas metalo-orgânicas de grandes dimensões.

Recorrendo à análise das etapas responsáveis pelo processo sol-gel (hidrólise e condensação) é possível denotar que, maioritariamente, a reação de condensação se inicia antes de a de hidrólise estar completa. No entanto, existem fatores que permitem forçar a finalização da hidrólise antes de ser iniciada a condensação. Os fatores que permitem este controlo são, por exemplo, o pH, a razão molar (R_M) e o tipo de catalisador.

2.3.1.1. Fatores que influenciam as etapas de hidrólise e condensação

O processo sol-gel envolve um número de interveniente e processos reativos elevado o que resulta num grande número de variáveis que influenciam a velocidade dos processos de hidrólise e condensação tais como, o pH, a temperatura, tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração do catalisador, tipo de solvente, razão molar H_2O/Si (R_M), duração e temperaturas de envelhecimento e secagem. A variação destas condições afeta a microestrutura do material final.

O valor do pH do sistema reacional influencia significativamente a cinética das reações, uma vez que altera o momento da formação do gel, ponto gel ou de gelificação da reação sol-gel, que consiste no momento ao fim do qual se condui a última ligação da estrutura tridimensional preparada [13]. Quando a reação ocorre em meio muito

ácido, $\text{pH} \leq 2$, a velocidade da reação de condensação é proporcional à concentração de íons H^+ [16]. O grupo alcóxido é protonado rapidamente tomando o átomo de silício mais electrofílico promovendo o ataque pela água, o que resulta em reações de hidrólise rápidas. A reação de polimerização ocorre em cadeia, pois embora a formação do dímero inicial ocorra a uma velocidade reduzida este posteriormente reage com um monómero originando um trímero e assim sucessivamente, dando origem a macromoléculas lineares. O polímero obtido apresenta um aspeto fibroso sendo que as partículas obtidas em meio ácido não atingem dimensões superiores a 2-4nm [15]. Em meios de reação com pH superiores a 7, grupos nucleofílicos, como o OH^- , são repelidos pelo átomo de oxigénio do grupo alcóxido. Este promove a ocorrência de uma reação de hidrólise lenta, no entanto completa e irreversível. O átomo de silício é atacado por aniões nucleofílicos, hidroxilo, provenientes da dissociação da água. O processo de hidrólise do polímero é mais inibido do que a do monómero, promovendo deste modo o crescimento polimérico. A reação de condensação em meio básico é rápida sendo que a reação mais provável, envolve o ataque de um silanol nucleofílico desprotonado em consequência de um ácido de silício [17]. O material obtido apresenta um aspeto granuloso, muito denso e ramificado, uma vez que resulta da adição de monómeros a partículas com elevado grau de condensação. Deste modo a reação é favorecida pela elevada solubilidade do silício a pHs básicos (partículas pequenas) resultando na precipitação de partículas de tamanho maior.

O parâmetro razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (R_M) de acordo com Brinker et al [13] é um fator de elevada importância na definição das propriedades do material obtido pelo processo sol-gel. Os precursores alcóxido cuja hidrólise tem sido estudada são diversificados na medida em que se faz variar os valores de R_M entre 1 e 25, sendo obtidos produtos de tipos completamente distintos tais como géis, fibras ou partículas coloidais [1, 9, 13, 18]. Estudos efetuados por alguns autores [13] permitem denotar que o aumento do R promove a aceleração da reação de hidrólise (E1). Permite ainda verificar [19], tendo em conta as reações E2 e E3, que para razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ muito inferiores a 2 ($R_M \ll 2$) é favorecida a reação de condensação alcoólica, enquanto que para $R_M \geq 2$ é favorecida a condensação aquosa [19].

No que respeita à escolha do solvente utilizado no processo sol-gel, este deverá possuir duas características importantes para o método de síntese, que se encontram relacionadas com a sua polaridade e com a presença de protões lábeis [13]. A labilidade determina se existem catiões ou aniões fortemente solvatados e se o solvente participa ou não nas reações dissociativas como é o caso da hidrólise. A presença de catiões ou aniões fortemente solvatados influencia a atividade catalítica quer em condições ácidas quer em condições básicas uma vez que poderão formar ligações aos protões (H^+) ou aos iões hidroxilo (OH^-), respetivamente. A utilização de solventes apróticos, que não estabelecem ligações de hidrogénio com o ião hidroxilo, tornam-no mais nudeofílico, enquanto os solventes próticos, ou seja que formam ligações com o ião hidroxilo (pontes de hidrogénio), tomam os protões H^+ mais electrofílicos [13]. Assim pela interação do ião hidroxilo com os solventes, podemos conduir que solventes próticos retardam a condensação catalisada por base e promovem a catalisação assistida por ácidos. Outros estudos permitiram conduir que em pH neutro os solventes apróticos aumentam a velocidade de crescimentos dos produtos de reação. O tetrahidrofurano (THF) é um solvente aprótico frequentemente utilizado no processo sol-gel. Este é considerado um solvente inerte, na medida em que não participa formalmente na reação. Este solvente oferece ainda a vantagem de permitir solubilizar polímeros orgânicos sendo compatível com muitas reações do processo sol-gel, uma vez que não intervém efetivamente nas reações.

2.3.2. Gelificação e secagem

Na etapa de gelificação a alteração das propriedades físicas observadas ocorre de um modo menos pronunciado, no entanto é de ter conta que esta fase continua a ser dinâmica [9]. A gelificação pode ser de forma simples descrita como o processo este que conduz à produção de materiais inorgânicos dispersos num solvente, através do crescimento de polímeros oxo-metálicos [13]. O processo de gelificação e secagem empregue no gel, definem as propriedades dos produtos a dar origem, como pode ser observado na figura [20], uma vez que influenciam a sua natureza. Tal como anteriormente referido a secagem, a pressão e temperatura ambiente, promove uma

contração da rede gelificada produzindo um material que quando seco é designado por xerogel. Relativamente ao gel de partida, verifica-se uma contração de entre cinco e dez vezes, que envolve processos de deformação da rede e transporte do líquido através dos poros da estrutura. No entanto se a secagem for supercrítica é produzido um material designado aerogel, onde se verifica uma reduzida contração da rede gelificada. Quando a menor dimensão do gel for superior a alguns milímetros, o material será classificado de *monólito*. Se a gelificação ocorrer por evaporação rápida do solvente, produzi-r-se-ão filmes e fibras.

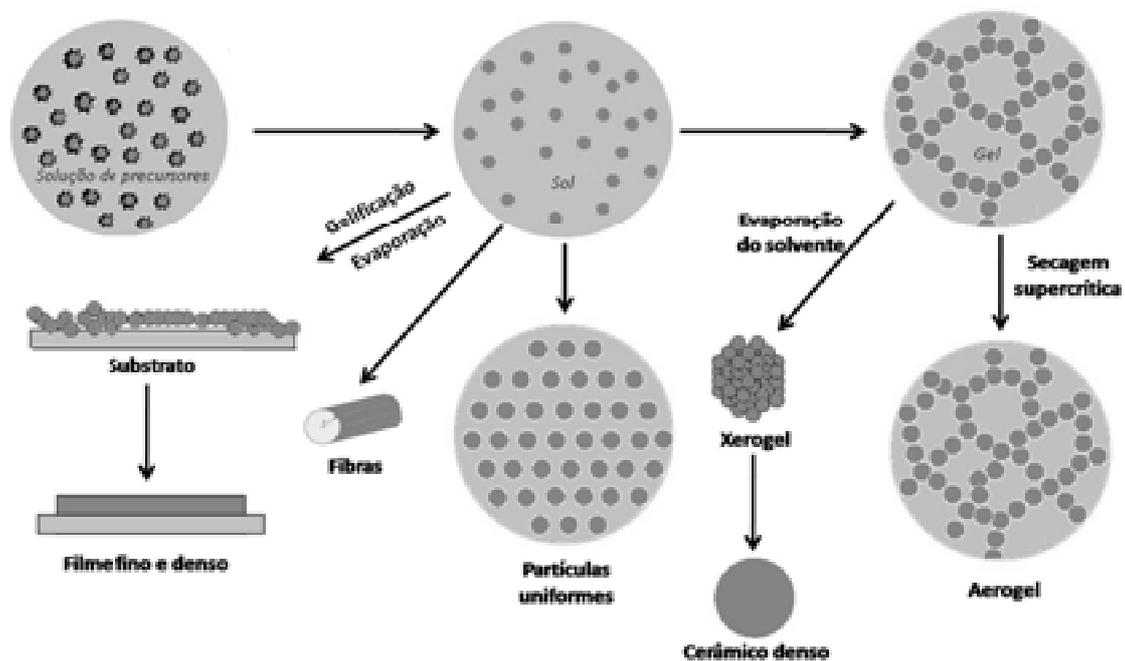


Figura 3 - Esquema do processo sol-gel, descreve a forma como diferentes processos de gelificação e secagem permitem a obtenção de distintos produtos.

2.4. Aplicações

As aplicações tecnológicas dos materiais obtidos pelo processo sol-gel são várias e encontram-se intrinsecamente relacionadas com os diferentes produtos decorrentes das condições de gelificação [13]. Deste modo, e tendo em conta as propriedades físicas dos materiais obtidos, encontram-se resumidas na tabela 1, algumas das possíveis aplicações dos materiais produzidos [13].

Tal como se pode observar na tabela os materiais híbridos O-I revelam propriedades que possibilitam um vasto role de aplicações possíveis. Uma das potenciais aplicações e já anteriormente referida, é a sua utilização como revestimentos de proteção ou decorativos. Para aplicações como revestimento os materiais deverão induir uma proteção efetiva contra a corrosão e abrasão, boa adesão entre o revestimento e a superfície (substrato), no caso de superfícies porosas deve permitir um bom preenchimento dos poros do material [21]. Os polímeros híbridos orgânicos-inorgânicos têm frequentemente sido aplicados como revestimento, existindo várias patentes que protegem a sua síntese. A Dupont introduziu no mercado o composto Generation 4[®] que consiste numa mistura complexa de dois polímeros híbridos reticulados simultaneamente durante a cura do polímero parcialmente ramificado e interpenetrado. Este tipo de revestimento consiste num núcleo polimérico de acrilato de elevada densidade de reticulação, modificado com grupos alcóxido e insaturações residuais, que conferem uma função antiabrasiva. Podendo ser vantajosamente utilizado na indústria automóvel, conferindo não apenas a cor mas também uma proteção contra os raios UV, ataque químico e condições ambientais.

Outra das aplicações na área dos revestimentos, encontra-se relacionada com finalidades decorativas, tais como vidros para embalagens, placas de vidro para mobiliário e aplicações sanitárias, vidros especializados para arquitetura, construção civil, indústria automóvel. Um revestimento que possui resistência à lavagem em máquinas de lavar, elevada reprodutibilidade da cor e acabamento segundo procedimentos convencionais de pintura húmida é o ORMOCER[®] sobre vidro DEKOSIL[®], revestimento este, que tem sido aplicado com sucesso em embalagens comercializáveis.

Tabela 1- Síntese das propriedades e aplicações de cada um dos diferentes tipos de material produzidos pelo método sol-gel [9, 13].

Material produzido	Características	Aplicações	Observações
Filmes finos	Transparência Natureza hidrofílica Porosidade controlada Resistência à corrosão Resistência à abrasão Boa aderência	Revestimentos óticos Revestimento de edifícios Aplicações e eletrônicas	Aplicação mais antiga Formados por têmpera sem fissuras, secagem homogênea Promove o aumento da robustez do material revestido Irox®, revestimento superficial de vidro de fachadas de edifícios permite reduzir o consumo energético para controlar a temperatura no interior
Monólitos	Géis de dimensão superior a 1mm Superfície sem fissuras ou falhas físicas	Indústria ótica (vidros de índice de refração variável) Lentes de contacto Pré-formas destinadas a fibras óticas	Permite obter formas complexas em condições pouco rigorosas
Pós	Tamanho controlado. Forma controlada. Homogeneidade à escala molecular Temperaturas de processamento reduzidas.	Catálise Pigmentos Abrasivos Dispositivos óticos e magnéticos	Ponto de partida para a obtenção de cerâmicos Custos elevados Tempos extensos de processamento
Fibras	Elevada robustez Rigidez Durabilidade química Densidade reduzida Elevada capacidade de compressão	Reforço de têxteis refratários Supercondutores a temperaturas elevadas	Obtidas através de sóis viscosos à temperatura ambiente ou pelo arrefecimento rápido de géis Apresentam maior capacidade de compressão do que as fibras de Kevlar e cerâmicas
Compósitos	Temperatura de processamento reduzida Combinação de diferentes fases à temperatura ambiente	Aplicações em ótica Catálise Sensores diversos	ORMOSILs e ORMOCERs são exemplos conhecidos da combinação de compósitos orgânicos-inorgânicos Incorporação de moléculas ou redes modificadas de metais ou compostos orgânicos em vidros ou cerâmicos IROX® combinação (TiO ₂ /Pd), 1ª aplicação em dispositivos comerciais Funcionalidades orgânicas variadas permitem obter grande número de sensores
Membranas	Grandes áreas de superfície Poros de pequenas dimensões Resistência à abrasão	Filtrações Separações Catálise Cromatografia	Podem ser operáveis e esterilizáveis a temperaturas elevadas Não dilatam e contraem em contacto com líquidos

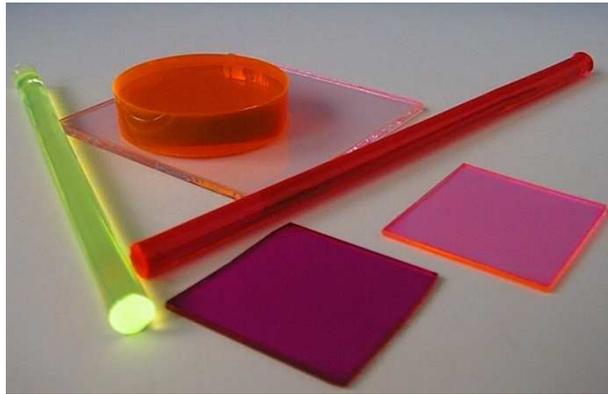


Figura 4 – Imagem retirada de Hybrid Materials (Images de la Physique (1998) 44-51, Revue VERRE Vol 6, 5 (2000) 22-26, CNRS info 391 (2001) 13).



Figura 5 – Garrafas de recidagem facilitadas pela incorporação de corantes orgânicos, adaptada de ref [25]

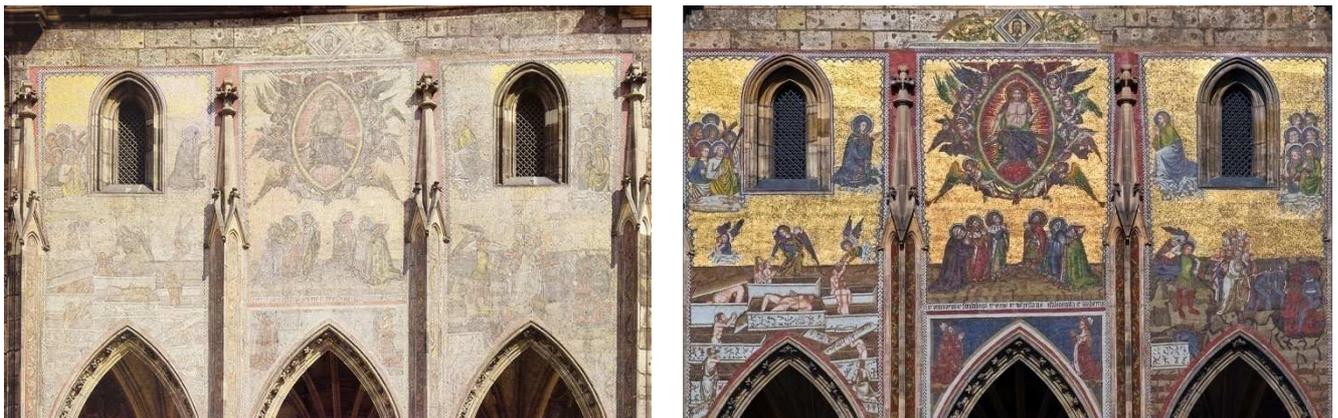


Figura 6 – Mosaico “Juízo Final” em Praga. Painel de grandes dimensões constituído por um milhão de mosaicos de vidros coloridos.

O maior número de desenvolvimentos na área do revestimento decorativo tem decorrido na Europa, USA e Japão, essencialmente na indústria da embalagem de vidro [22]. O método sol-gel possibilita a utilização de uma gama variada de cores como também de efeitos decorativos adicionais, tais como gradientes de cor ou coloração parcial. O processo permite o fabrico de embalagens mais apelativas ao consumidor bem como também melhorar as propriedades mecânicas das garrafas de vidro. Para além destas vantagens é ainda de destacar o facto de que a incorporação de corantes orgânicos no vidro permite a reciclagem das garrafas de modo semelhante às incolores, uma vez que a sua coloração não é devida à incorporação de metais de transição, como as convencionais, que são de remoção dificultada após reaquecimento [21, 23].

Para além dos efeitos decorativos em vidros anteriormente citados, os revestimentos dopados com corantes orgânicos têm também sido comercializados pela incorporação em ecrãs da Toshiba [25]. Estes são revestidos por um material híbrido constituído por uma matriz de sílica/zircónia incorporando o corante índigo [25].

Camadas de pigmentos orgânicos superfinais podem ser usados na preservação de monumentos e obras de arte, como é o caso de revestimentos de vidro laminado. Um exemplo vulgarmente citado deste tipo de proteção aplicada em mosaico é a recuperação da fachada da Catedral de St. Víтус, em Praga, datada do século XIV, figura 6, que inclui o mosaico "Juízo Final". Todos os polímeros convencionais aquosos e não aquosos, usados anteriormente possuíam uma durabilidade reduzida, fraca adesão ao vidro e grande coeficiente de difusão de SO_2 e água, o que o que limitava a sua função de proteção. No entanto, o revestimento híbrido orgânico-inorgânico constituiu uma barreira transparente e eficiente contra a corrosão muito superior à dos polímeros orgânicos anteriormente testados [26].

Um outro exemplo de revestimentos ORMOCER® são as lentes. Estas são substâncias incolores e de elevada transparência, o que possibilita a sua aplicação em lentes oftálmicas. Neste sentido também a empresa Essilor comercializa lentes revestidas por

polímeros à base de resinas híbridas em compostos de siloxano, incorporados com a função de resistir à abrasão.

A ótica é a área em que existe uma maior gama de aplicações dos materiais híbridos, uma vez que estes apresentam constante dielétrica apropriada, elevada transmissão ótica e propriedades de processamento adequadas. De entre as aplicações mais relevantes, é possível destacar como exemplo as aplicações fotocromicas [27-29], os sensores químicos [30-32], as células eletroquímicas, em que desempenham a função de condutor iónico, os revestimentos para conservação da energia solar [33, 34], as fibras óticas [35], e as guias de onda para ótica integrada [36].

Os sensores químicos permitem obter uma resposta a uma vasta gama de propriedades, tal como se encontra referido na tabela. Dependendo a finalidade do sensor é incorporado na matriz um determinado material, uma vez que estes sensores são produzidos pela incorporação de reagentes nos poros da matriz, por dopagem física, durante a gelificação [37].

Outra das aplicações, e das atualmente mais aliantes, ocorre em células de combustível (stacks) e baterias como também no design de dispositivos electrocromicos. Os condutores iónicos ou protónicos são aplicados em dispositivos eletroquímicos passando os ORMOCERs a ser designados por ORMOLYTES. O método sol-gel permite a combinação de boas propriedades eletroquímicas com elevada estabilidade térmica e mecânica. Os materiais são obtidos pela combinação de uma fase orgânica, como por exemplo, o (poli(etileno)glicol (PEG) ou Poli(propileno) glicol (PPG)), que funciona como um solvente "sólido" para iões lítio com uma estrutura siliciosa que reforça mecanicamente o material [38], cujas propriedades se encontram fortemente relacionadas com o tipo de ligação estabelecida entre as duas fases e com mobilidade da estrutura de rede e das espécies ativas.

As aplicações de eletrólitos sólidos em baterias e células de combustível envolvem especialmente condutores protónicos de sódio e lítio, e óxidos de metais electroactivos (óxidos de V, Ce, Ru, ou Ti) [9]. A produção de híbridos de classe II, nos quais se dispersam cerâmicos em matrizes poliméricas (PEG, Nafion...) frequentemente dopados com sais de lítio, foi em grande parte desenvolvida por

grupos como o de Popall e Poinignon [39, 40] ou Dahmouche e Judenstein [41, 42]. A produção de polímeros interpenetrados produziu um aumento da condutividade registada para polímeros em que a estrutura de sílica se encontrava covalentemente ligada à matriz orgânica (PEG, PPG...) [9]. L. Depre et al [40], pela indução de percentagens controladas de água nos híbridos produzidos permitiram obter um aumento da condutividade de $4.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para $1.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, tomando-os potenciais alternativas aos eletrólitos convencionais em células de combustível. Desde o aparecimento do primeiro polímero com características condutoras em 1992 [43], baseado em polianilina dopada com ácido dodecilbenzenosulfónico (surfactante aniónico), e atualmente comercializado e patenteado pela UNIAX Corporation (Finlândia), têm sido diversificados os avanços na pesquisa de novos produtos poliméricos com propriedades condutoras. Desde então tem sido desenvolvidos numerosos produtos poliméricos com capacidades condutoras, de acordo com as suas finalidades, para aplicações na área dos dispositivos fotovoltaicos e células solares [44- 46], LEDs [47] e baterias de lítio [48,49].

Para além do vasto leque de aplicações já referido, nas últimas décadas têm vindo a ser efetuadas incorporações de materiais orgânicos em estruturas inorgânicas com o intuito de produzir materiais bioativos. Os materiais bioativos também vulgarmente designados por biomateriais são utilizados na substituição de tecidos vivos, de forma apropriada, devendo apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com os tecidos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos [50]. Este tipo de materiais tem tomado possível o alargamento da área de aplicação do método a sub-domínios distintos das ciências dos materiais como é o caso da medicina. Tian et al. tal como Chang et al. apresentaram formulações poliméricas adequadas ao desenvolvimento de implantes ósseos e de cómea respetivamente [51- 53]. Estas baseavam-se na combinação de materiais biocompatíveis e biodegradáveis, o TEOS e a poli (ϵ -caprolactona) (PCL), no caso dos implantes ósseos e poli(2-hidroetilmetacrilato) (pHEMA) em membranas de silicone nos implantes de cómea. Para além destes existem outros implantes cirúrgicos constituídos por materiais bioativos como por exemplo os implantes mamários e ortopédicos e balões de angioplastia e intra-aórticos [54].

Para além da área médico-cirúrgica também a ortodontia tem beneficiado da aplicação destes materiais na restauração dentária como também na confecção de próteses [55, 56]. Os compósitos produzidos têm que para além de permitir uma aplicação facilitada, possuir propriedades semelhantes às dos dentes no que respeita à dureza, resistência e elasticidade. Os híbridos para aplicações dentárias devem então ser: resistentes, possuir elasticidade, endurecer rapidamente, apresentar uma contração reduzida após implante, ser transparente ao Raio-X, mas essencialmente não serem tóxicos, uma vez que têm como finalidade incorporar um organismo vivo. Deste modo apresentam vantagens significativas quando comparados com os compósitos plásticos tradicionais que apresentavam deficiências de adesão a longo prazo e reduções do grão de polimerização que geram fissuras.

2.5. Referências

- [1] V. Di Noto, E. Negro, S. Lavina, M. Vittadello, em *Polymer Electrolytes Fundamentals and applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing in Materials Limited, Oxford, 2010, Cap 6.
- [2] V. Di Noto, et al., *Polymer electrolytes: Present, past and future*. *Electrochim. Acta* (2011), doi:10.1016/j.electacta.2011.08.048.
- [3] T.-H. Huang, W.-T. Whang, J. Y. Shen, J. T. Lin, H. Zheng, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3233.
- [4] H. Zhang, Y. Sun, K. Ye, P. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3181.
- [5] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2985.
- [6] Pu-Wei, S. R. Holm, A. T. Duong, B. Dunn, R. B. Kaner, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1004.
- [7] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511.
- [8] Hu, Y. ; Chung, Y. J. ; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 6549.
- [9] *Functional Hybrid Materials* editado por P. Gomez-Romero, C. Sanchez, Wiley Interscience, Nova Iorque (2003).
- [10] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *New J. Chem.* 1 (2005) 57.
- [11] Caslab- Columbia Analytical Services (acesso em 25-10-2011: http://www.caslab.com/Indigo_blue_CAS_12626-73-2/)
- [12] E. V. Benvenuti , C. C. Moro, T. M. H. Costa, M. R. Gallas, *Quim. Nova* 32 (2009) 7.
- [13] C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc. Nova Iorque (1990).
- [14] C. J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solids* 100 (1988) 31.
- [15] K. C. Chen, K. J. Thome, A. Chemseddine, F. Babonneau, J. D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988) 571.

- [16] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, Nova Iorque, 1979.
- [17] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5705.
- [18] L. C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 227.
- [19] R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Crystalline Solids* 99 (1988) 359.
- [20] E. M. Rabinovich, em *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, ed. L. C. Klein, Kluwer Academic Publishers, USA, 1994, Cap.1.
- [21] T. Minami, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 18 (2000) 290.
- [22] Y. Akamatsu, K. Makita, H. Inaba, H. Nakazumki, T. Minami, *J. Sol-Gel Sci Techn.* 19 (2000) 387.
- [23] A. Shirakura, Research Laboratory for Packaging, presented at the 10th International Workshop on Glass and Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, Kirin, Yokohama, 20–24 September, 1999
- [24] G. Schottner, *Chem. Mater* 13 (2001) 3422.
- [25] T. Itou, S. Matsura, K. Shimizu, *Toshiba Rev.* 45 (1990) 831.
- [26] E. Bescher, F. Piqué, D. Stulik, J. D. Mackenzie Long-Term Protection of the Last Judgment Mosaic in Prague, *J. Sol-gel Sci Techn* 19 (2000) 215.
- [27] B. Schaudel, G. Guermeur, C. Sanchez, K. Nakatani, J. Delaire, *J. Mater Chem* 7 (1997) 61.
- [28] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 335 (1991) 737.
- [29] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269.
- [30] D. Avnir, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 328.
- [31] O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, L. Glezer, V. Sampath, S. Pankratov, I. Gun, *J. Anal. Chem.* 67 (1995) 22A.

- [32] C. Rottman, G. Grader, Y. DeHazan, S. Melchior, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8533.
- [33] T. Jin, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4054;
- [34] H. Li, S. Inoue, D. Ueda, K. Machida, G. Adachi, *Electrochem Solid State Lett.* 2 (1999) 354.
- [35] B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, J. Zyss, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1012.
- [36] D. M. Burland, R. D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* 94 (1994) 31.
- [37] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5956.
- [38] P. Judeinstein, J. Titman, M. Stamm, and H. Schmidt, *Chem. Mater.* 6, 127(1994).
- [39] I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, C. Poinignon, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1615.
- [40] L. Depre, M. Ingram, C. Poinignon, M. Popall, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1377.
- [41] K. Dahmouche, P. H. de Souza, T. J. Banagamba, H. Panepucci, P. Judeinstein, H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *J. of Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 909–913.
- [42] M. E. Brik, J. J. Titman, J. P. Bayle and P. Judeinstein, *J. of Polym. Sci.- Part B: Polym. Phys.* 34 (1996) 2533-2542.
- [43] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 48 (1992), 91.
- [44] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and R. Reynolds, *Adv. Mater.* 12 (2000), 481.
- [45] A. C. Arango, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, A. A. Carter, H. H. Höhrhold, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1689.
- [46] L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund, T. Nyberg, M. Sevansson, M. R. Anderson, J. C. Hummelen, *Adv. Mater.* 12 (2000) 189.

- [47] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1737.
- [48] K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.* 144. (1997) L173;
- [49] P. Novak, K. Mueller, K. S. V. Santhana m, O. Haas, *Chem. Rev.* 97 (1997) 207.
- [50] E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves, *Quim. Nova* 23 (2000) 518.
- [51] S. D. Lee, G. H. Hsiue, C. Y. Kao, P. C. T. Chang, *Biomaterials* 17 (1996) 587.
- [52] D. Tian, S. Blacher, R. Jerome, *Polymer* 40 (1999) 951.
- [53] D. Tian, S. Blacher, Ph. Dubois, R. Jérôme, *Polymer* 39 (1998) 855.
- [54] L.L. Hench, *Biomaterials* 19 (1998) 1419-1423.
- [55] D. Skrtic, J. M. Antonucci, E. D. Eanes, N. Eldelman, *Biomaterials* 25 (2004) 1141.
- [56] D. C. Jagger, A. Harrison, K. D. Jandt, *J. Oral Rehabilitation* 26 (1999) 185.

Capítulo 3

Descrição experimental

3.1. Introdução

Neste capítulo pretende-se fazer uma descrição de todos os procedimentos experimentais executados na síntese e caracterização dos SPE.

Inicialmente é induída uma sucinta descrição de cada um dos equipamentos necessários à preparação dos SPE, bem como dos reagentes necessários à sua preparação.

Os SPE preparados foram caracterizados recorrendo a um elevado número de técnicas experimentais, tendo algumas delas sido realizadas em colaboração com outras universidades. As técnicas de SEM, FTIR e Raio-X, foram realizadas na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. No que respeita à técnica de fotoluminescência foi realizada na Universidade de Aveiro enquanto, a de aplicação e caracterização de dispositivos electrocrómicos foi realizada na Universidade Nova de Lisboa. Todas elas se encontram descritas tendo em conta os seus fundamentos teóricos.

No que respeita às técnicas implementadas no laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho, são descritos os seus fundamentos teóricos, tal com o seu modo de operação e calibração.

3.2. Descrição do laboratório de eletrólitos poliméricos

O laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho apresenta uma característica evidente que o distingue de qualquer um dos outros laboratórios. Possui 3 câmaras de luvas com uma atmosfera de Árgon, ou seja inerte, e teor reduzido de água. Estas caixas têm por objetivo manter as condições necessárias à preparação, caracterização e armazenamento dos eletrólitos poliméricos preparados.



Figura 1- Vista geral do laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho.

Para além deste espaço o laboratório dispõe ainda de uma hotte na parte exterior. Esta é usada quer para a preparação de filmes pelo método de sol-gel, quer para outro tipo de procedimentos nos quais seja necessária a utilização de extração.

3.2.1. Câmaras de luvas

Os filmes de eletrólitos poliméricos preparados, tal como já foi referido anteriormente, foram armazenados e manipulados no interior da câmara de luvas de modo a manter a sua integridade. Uma vez que, estudos anteriores [1] revelaram que a presença de água poderá produzir alterações nos resultados experimentais dos materiais, quer no respeito à sua condutividade iónica quer nas suas propriedades térmicas, as câmaras de luvas têm que possuir um reduzido teor de água de modo a evitar contaminações.

Todos os materiais foram submetidos a um período de secagem não inferior a 48h, sob vácuo e temperatura, antes de entrarem em contacto com a atmosfera interior da câmara.

Existem três câmaras de luvas, cada uma delas, destinada à realização de uma tarefa, a de preparação, a de caracterização e a de armazenamento.

A câmara de preparação foi utilizada para a preparação de filmes pelo método de deposição (“solvent casting”), técnica que será posteriormente descrita na secção 3.5.1. Na câmara de caracterização, foram manipulados os componentes sólidos utilizados na preparação dos SPE (polímeros e sais) para além da preparação das amostras para a realização das análises térmicas e de condutividade. Também no seu interior foram realizadas as análises de condutividade, posteriormente descritas na secção 3.7.2, e armazenados os sais e polímeros após os respetivos procedimentos de secagem, descritos nas secções 3.4.1 e 3.4.2. Na câmara de armazenamento, foram conservados em condições os filmes de SPE produzidos, para além de nesta câmara terem também sido preparadas e realizadas as análises de estabilidade eletroquímica das amostras.

As câmaras de luvas são construídas em chapas de aço inox de 3mm de espessura e possuem no seu interior uma pressão atmosférica ligeiramente superior à exterior, reduzindo a contaminação do interior da câmara, pois a movimentação da atmosfera é realizada no sentido interior-exterior. Estas possuem um sistema que permite controlar automaticamente a sua pressão interna, regulada por um sensor de pressão ligado a um circuito eletrónico, um borbulhador de parafina e uma válvula de admissão de árgon. Este sistema tem como função manter a pressão da câmara constante quando possui ou não atividade a ser desenvolvida no seu interior. Quando a pressão é momentaneamente aumentada pela entrada na câmara de um volume, como por exemplo a introdução de um braço através da luva, a pressão no interior da câmara torna-se superior à desejada (35mm de H₂O). A coluna de parafina líquida borbulha permitindo a saída do gás e conseqüente redução da pressão, figura 3. Por outro lado, quando a pressão no interior da câmara é por algum motivo reduzida, o sensor de pressão permite a entrada de gás na caixa de forma a repor a pressão de referência.



Figura 2- Imagem das câmaras de luvas existentes no laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho.



Figura 3- Manómetro e borbulhador controlador de pressão.

A transferência de material para o interior da câmara de luvas foi um processo tido em conta no momento da conceção das câmaras de luvas. Na sua construção foi colocado um compartimento lateral em cada uma delas com portas a movíveis, uma permite o acesso do compartimento com o interior e a outra com o exterior da câmara de luvas. Os materiais foram assim colocados no compartimento através da porta exterior que posteriormente foi selada procedendo-se à purga do compartimento. Este procedimento de purificação e remoção de matérias contaminantes consistiu na evacuação da atmosfera do compartimento com o auxílio de uma bomba de vácuo durante alguns minutos, seguindo-se a admissão de Árgon até ser atingida a capacidade do compartimento. De modo, a minimizar a entrada de contaminantes

para o interior da câmara de luvas este procedimento foi repetido pelo menos três vezes.

No que respeita ao fornecimento de Árgon (Air Liquid, pureza 99,9999%), as câmaras de luvas encontravam-se ligadas por uma tubagem de aço inox a um cilindro de árgon, cujo teor em água é de aproximadamente 3 ppm. Entre o cilindro de árgon e a rede de fornecimento de árgon às câmaras existiu um sistema de secagem no qual o gás atravessou uma coluna de peneiros moleculares do tipo 4 A. Estas colunas de secagem foram periodicamente sujeitas a um procedimento de remoção da água retida nos peneiros moleculares. Esta operação designa-se por regeneração, e realizou-se apenas numa coluna de cada vez.

O procedimento de regeneração das colunas consistiu no isolamento da sua linha de abastecimento, removendo todo o gás do seu interior com recurso a uma bomba de vácuo. Recorrendo a um conjunto de resistências acopladas ao sistema de regeneração, foi realizada a elevação da temperatura do interior da coluna até aos 200°C. Após desligar o vácuo, fez-se atravessar a coluna por um fluxo de árgon no sentido oposto ao do funcionamento normal da coluna, por um período de 3 a 4 horas. Por fim, procedeu-se ao enchimento da coluna com árgon, mantendo-a isolada até esta adquirir novamente a temperatura ambiente.

Na tabela que se segue são apresentadas as principais características das câmaras de luvas presentes no laboratório [2].

Tabela 1- Descrição das Câmaras de Luvas do laboratório.

Câmara de luvas Características	Preparativa	Caracterização	Armazenamento
Volume (dm ³)	250	620	360

Principais operações	Manuseamento e armazenamento de materiais líquidos	Manuseamento dos componentes sólidos de preparação dos eletrólitos poliméricos	Armazenamento de filmes cujo estudo se encontra conduzido
	Preparação de filmes de eletrólitos poliméricos baseados no método de “solvent casting”	Preparação de amostras de TGA e DSC	Realização de medições de estabilidade eletroquímica
	\Prensagem de amostras para a realização de análise DSC	Realização de determinações de condutividade iónica	
Outras observações	Não possui sistema de recirculação da atmosfera	Possui sistema de recirculação da atmosfera	

A divisão das tarefas pelas diferentes câmaras de luvas foi devida a razões de natureza experimental, pois permitiu minimizar contaminações, na medida em que agrupou em cada uma das câmaras, os materiais base necessários à execução da sua função.

A câmara de luvas de preparação foi a que apresentou menores dimensões, e pelo facto de nesta se efetuar manipulação de solventes com componentes voláteis esta não possui sistema de recirculação da atmosfera interna. No entanto pretendeu-se que esta câmara possui-se também um baixo teor em água e, para o efeito foi colocada em permanência uma tina com pentóxido de fósforo (agente dessecante, extra puro, Merck) cujo conteúdo foi renovado com uma frequência bissemanal. Nesta

câmara foi realizada a preparação de filmes pela técnica de deposição (a ser descrita posteriormente), sendo realizada a homogeneização de polímero e sal num solvente orgânico e posterior deposição e evaporação lenta do solvente.

Os sistemas de suporte das restantes duas câmaras asseguraram a integridade das suas atmosferas internas mantendo um reduzido teor de água.

Na câmara de luvas de caracterização foram manipulados apenas componentes sólidos, quer sejam sal e polímero destinados à preparação do eletrólito polimérico quer sejam amostras dos filmes obtidos destinadas à realização de análises térmicas e de condutividade iónica, sendo que estas últimas são também efetuadas no interior desta câmara.

Na câmara de armazenamento foram armazenados os filmes cujo seu estudo se encontrasse em fase de condução. Foram ainda realizadas análises de estabilidade eletroquímica por voltametria das amostras de filmes de eletrólito.

3.2.2. Equipamentos necessários à preparação de filmes de SPE

Para a produção de filmes de eletrólitos poliméricos foram necessários outros equipamentos para além das câmaras de luvas, supra citadas.

No interior da câmara preparativa encontrava-se uma caixa metálica fechada com um volume de aproximadamente 1 dm^3 , ligada a uma bomba de diafragma que produz um fluxo de circulação da atmosfera no seu interior de cerca de $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, que percorreu uma coluna de peneiros moleculares antes de reentrar no compartimento de evaporação. Foi neste espaço e de acordo com a figura 4 que foram colocados, após homogeneização e deposição em anéis de vidro colocados sobre uma placa de Teflon[®], os filmes de SPE sintetizados pelo método de deposição. Os filmes permaneceram no interior da caixa de circulação por um período aproximado de 3 dias permitindo uma evaporação lenta do solvente.

Os filmes obtidos e apoiados em anéis de vidro foram posteriormente destacados da base de Teflon e transferidos para um forno de Buchi TO-51, onde são submetidos a um programa de secagem de modo a remover possíveis resíduos de solvente. Este forno de forma tubular permite efetuar um aumento gradual da temperatura no seu interior e simultaneamente remover a sua atmosfera uma vez que se encontra ligado a uma rede de vácuo e fornecimento de argón. Da mesma forma permite a indução de uma atmosfera inerte na secagem pois encontra-se também ligado à rede de abastecimento de argón do laboratório de eletrólitos poliméricos.

Estes fornos têm também como função a remoção do solvente residual proveniente dos filmes preparados pelo método sol-gel.

Estes filmes após preparação e deposição em moldes de teflon foram transferidos para uma estufa que se encontra na parte exterior do laboratório. Esta possui um sistema de autorrecirculação da atmosfera no seu interior, no qual o fluxo produzido atravessa uma coluna de peneiros moleculares que permite a secagem do ar no interior da estufa, figura 5 A. Este permite uma gelificação gradual a temperatura constante de 50°C. Os filmes permanecem na estufa por um período aproximado de 3 semanas, quando são destacados do molde e transferidos para o forno de Buchi TO-51, figura 5 B.



Figura 4 – caixa de recirculação onde permanecem os SPE para secagem.



Figura 5 A- Estufa com sistema de recirculação; **B-** Fomo de Buchi TO-51.

Para além de permitirem secagem dos filmes de eletrólito polimérico produzidos por ambos os métodos, os fomos de Buchi TO-51 possibilitaram também a secagem prévia de polímeros e sais a temperaturas adequadas às suas propriedades. Apenas após esta secagem os materiais foram transferidos para o interior da câmara de luvas e manipulados na preparação de eletrólitos poliméricos. Também os solventes utilizados são sujeitos a remoção de resíduos de água, para tal foi colocado no interior de cada um dos frascos de solvente uma quantidade de peneiros moleculares por um período não inferior a dois dias antes da utilização do referido solvente. Este procedimento foi realizado no interior da câmara de preparação, onde o solvente foi utilizado.

Os peneiros moleculares presentes na caixa de recirculação e na estufa exterior e nos solventes foram regenerados com frequência. Para tal, foram colocados no interior do fomo de Buchi TO-51 e sujeitos a aquecimento a 150°C, sob vácuo, por um período de 1 semana. Este tratamento teve como objetivo remover o solvente e água contidos no

reticulado dos peneiros moleculares e que contivessem dissolvidos alguns sais ou impurezas.

3.3. Preparação e purificação dos materiais necessários

3.3.1. Polímeros e outros reagentes utilizados

Para a preparação de filmes por qualquer um dos métodos foram necessários reagentes e solventes previamente secos e purificados. Na tabela que se segue são apresentados todas as matrizes poliméricas utilizadas na preparação dos eletrólitos poliméricos descritos nesta dissertação, tal como também os restantes reagentes utilizados nas sínteses dos SPE.

Tabela 2- Reagentes necessários à preparação de SPE, e pré-tratamento a que foram submetidos.

Reagente	Estrutura Química	M. M. (g/mol)	Procedimento preparativo
Tetrahidrofurano		72,11	Solvente fornecido pela Sigma Aldrich (anhydrous 99,9%) seco sob peneiros moleculares.
Acetonitrilo	CH ₃ CN	41,05	Solvente fornecido pela Sigma Aldrich (>99,9% HPLC grade) seco sob peneiros moleculares.
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	Solvente fornecido pela Merck seco sob peneiros moleculares.

<p>3- isocianatopropiltrióxido de silício (ICPTES)</p>	<p>$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-Si}$ $-(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$</p>	<p>247,37</p>	<p>Reagente comercial fornecido pela Sigma Aldrich, utilizado sem qualquer tratamento prévio.</p>
<p>Poli(ε-caprolactona) diol (PCL) (530) ($2n' = 3,7$)</p>		<p>530</p>	<p>Matriz polimérica comercial fornecido pela Sigma Aldrich. Utilizada sem qualquer tratamento prévio.</p>
<p>O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-blocopolietileno glicol)-bloco polipropileno glicol (Jeffamine ED-2001®)</p>		<p>2000</p>	<p>Matriz polimérica comercial fornecido pela Fluka, seca sob vácuo por um período de uma semana.</p>
<p>O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-blocopolietileno glicol)-bloco polipropileno glicol (Jeffamine ED-900®)</p>		<p>900</p>	<p>Matriz polimérica comercial fornecido pela Fluka. Utilizada sem qualquer tratamento prévio.</p>

<p>O,O'-bis(2-aminopropil) polipropileno glicol-blocopolietileno glicol-bloco polipropileno glicol (Jeffamine ED-600®)</p>		<p>600</p>	<p>Matriz polimérica comercial fornecido pela Fluka. Utilizada sem qualquer tratamento prévio.</p>
<p>Poli(carbonato de trimetileno) p(TMC)</p>	$-\text{[COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$	<p>3×10^5</p>	<p>Matriz polimérica cedida pela empresa “Shell Chemicals International” sob a forma de um bloco transparente e ligeiramente flexível. Após fracionamento sujeita a secagem a 60°C durante 1 semana.</p>
<p>Poli(óxido e etileno) p(EO)</p>	$-\text{[OCH}_2\text{CH}_2]_n-$	<p>$>5 \times 10^6$</p>	<p>Matriz polimérica comercial fornecido pela Sigma Aldrich. Sujeita a secagem a 50°C durante 1 semana sob vácuo.</p>
<p>Poli(oximetilenoetileno) a-pEO</p>	$-\text{[OCH}_2\text{(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_m]_n-$	<p>$1,16 \times 10^5$</p>	<p>Matriz polimérica sintetizada no laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho. (Descrição posterior)</p>
<p>Poli(etilenoglicol) PEG 400</p>		<p>400</p>	<p>Reagente fornecido pela Aldrich e utilizado sem qualquer tratamento prévio.</p>

Hidróxido de potássio	KOH	56,11	Reagente fomecido pela Panreac (90%, escamas) e utilizado sem qualquer tratamento prévio.
Diorometano	CH ₂ Cl ₂	84,93	Reagente fomecido pela Sigma Aldrich (CROMASOLV [®] Plus, for HPLC, ≥99,9%, contains 50-150ppm amylene as stabilizer) e utilizado sem qualquer tratamento prévio.
Tolueno		92,14	Reagente fomecido pela Acros Chemicals (water <30ppm) e utilizado sem qualquer tratamento prévio.
n-Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,18	Reagente fomecido pela Labsan (99% HPLC) e utilizado sem qualquer tratamento prévio.

3.3.2. Sais utilizados na dopagem das matrizes poliméricas

Todos os sais utilizados na dopagem das matrizes poliméricas foram adquiridos comercialmente, com uma elevado grau de pureza. O triflato de európio, sendo um sal bastante higroscópico, foi sujeito a uma secagem a 90°C sob vácuo durante uma semana.

Todos os sais utilizados encontram-se sumariados na tabela que se segue, tal como as suas principais características.

Tabela 3- Caracterização dos sais utilizados na dopagem de SPE.

Sal	Fórmula Química	M. M. (g/mol)	Características
Perclorato de Lítio	LiClO_4	106,39	Sigma Aldrich, 99,99%, total metallic impurities <100 ppm
Tetrafluoroborato de Lítio	LiBF_4	93,75	Sigma Aldrich, Anhydrous, 99,998% trace metal basis
Hexafluoroantimonato de Lítio	LiSbF_6	242,68	Alfa Aeser, 99%
Hexafluoroarsenato de Lítio	LiAsF_6	195,85	Sigma Aldrich, 98%
Bis(trifluorometano-sulfonimida) de lítio (LiTFSI)	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$	287,09	Sigma Aldrich, 99.95% trace metals basis
Trifluorometanosulfonato de európio	$\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	599.17	Sigma Aldrich, 98%

3.4. Preparação dos filmes de eletrólito polimérico

A preparação de filmes de eletrólito polimérico foi desenvolvida recorrendo a um de dois processos totalmente distintos: o método de deposição e o sol-gel. No que

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

respeita ao primeiro método referido, de deposição, ou “solvent casting” é o método mais comum sendo possível encontrar referências da sua utilização ao longo das várias décadas de estudos na área dos eletrólitos poliméricos. Este método permitiu a obtenção de um filme polimérico fino (cerca de 100 μm de espessura), no qual de um modo geral, as espécies iónicas se encontram uniformemente distribuídas [3]. O material foi maioritariamente obtido, sob a forma de um filme flexível e transparente, sendo a sua composição facilmente controlada pela adição de massas conhecidas de sal. Permitiu ainda obter formatos diversos, em função do molde de vidro utilizado na deposição, que possibilitou também controlar o sua dimensão e espessura. O método possuía no entanto, uma limitação, o facto de a solubilização do sal envolver uma gama reduzida de solventes. A seleção foi limitada pelas propriedades voláteis dos solventes, que permitiram a sua remoção, por evaporação, no final do processo de síntese.

O método sol-gel, conhecido há mais de um século, apenas há algumas décadas assumiu um papel relevante na preparação de SPE. Apresentou como principal vantagem o facto de permitir obter uma vasta gama de composições, na medida em que permite a solubilização de quantidades de sal superiores às obtidas pelo emprego de outros métodos. A rede siliciosa formada por esta técnica permite uma coordenação acessível dos oxigénios da rede com os cations do sal adicionado o que facilita a sua solubilização na matriz polimérica criada. No entanto, os filmes produzidos apresentavam uma espessura na ordem dos milímetros, o que proporcionou problemas de resistência mecânica, para além do seu processamento ser bastante moroso.

No entanto, ambos os métodos descritos, apresentaram vantagens relacionadas com a pureza do material obtido, essencialmente devida à do material de partida. Possibilitando também a sua implementação à temperatura ambiente.

3.4.1. Método de deposição

O processo de preparação de eletrólitos poliméricos pelo método de deposição foi adaptado do procedimento publicado por outros autores [4]. O método envolveu uma série sequencial de etapas que se iniciaram com a pesagem dos componentes sólidos que posteriormente produziram o filme. Esta primeira fase realizou-se alternadamente entre a câmara de caracterização e a balança analítica situada no exterior da câmara.

Inicialmente e, tendo em consideração a massa total do eletrólito polimérico a preparar, estabeleceu-se uma proporção molar entre o polímero e o sal. Deste modo, relacionando o tempo de evaporação do solvente necessário à dissolução e a quantidade de eletrólito necessário à sua caracterização, fixou-se a massa total de eletrólito a produzir, 0,7g.

Após determinar quais as quantidades de polímero e sal a pesar foram transferidos para o interior da câmara de luvas de preparação, um conjunto de frascos de vidro, previamente pesados e identificados. Colocou-se em cada um dos respetivos frascos, uma quantidade de polímero e sal. Estes foram retirados do interior da câmara para proceder à sua pesagem numa balança (Mettler Toledo, modelo AT 261 com precisão de 0,00001g) que se encontrava no exterior. Uma vez que a manipulação dos componentes sólidos apenas se realizou no interior da câmara este procedimento foi repetido até serem obtidas as massas de polímero e sal desejadas.

Após este procedimento o conjunto de frascos com polímero e sal foi transferido para a câmara de preparação na qual foram dissolvidos em 3-5mL de solvente num erlenmeyer de 25mL sob agitação. Esta mistura foi deixada a homogeneizar por um período não inferior a 48h, sendo posteriormente decantada para dois anéis de vidro dispostos sob uma base de teflon. O conjunto foi transferido para o interior da caixa de recirculação, anteriormente descrita, onde permaneceram por um período de 3 dias. Seguidamente os anéis com eletrólito foram destacados da placa de teflon e colocados a secar no interior do forno de Buchi TO-51 sob vácuo. Os filmes foram sujeitos a um programa de secagem que consistiu no aumento gradual de temperatura entre 30-

60°C durante 3 dias, de forma a remover possíveis resíduos de solvente contidos nos filmes produzidos.

Finalmente, os filmes foram transferidos para o interior da câmara de caracterização e armazenados em frascos previamente secos e etiquetados. A manipulação destes filmes foi realizada no interior desta câmara sendo nesta realizadas as respetivas preparações.



Figura 6-Balança analítica Mettler Toledo, AT 261.

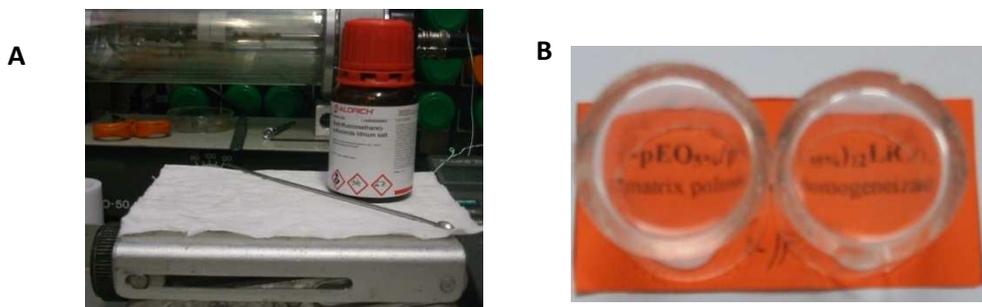


Figura 7 A- Imagem das condições de pesagem no interior de Câmara de luvas; **B**- Filmes de SPE obtidos pelo método de deposição.

3.4.2. Método sol-gel

O método sol-gel foi um processo rápido e barato que recorreu quimicamente a reações orgânicas de policondensação. Nestas, as moléculas de dimensões reduzidas e baixa massa molecular originaram estruturas poliméricas pela perda dos grupos

substituintes terminais, de modo a formar a ligação à cadeia polimérica. O método consistiu na formação de um sol e consequente polimerização, que resultou no crescimento da estrutura polimérica oxo-metálica do gel [5]. Este pôde ser modificado pela dopagem com diferentes sais permitindo obter materiais com propriedades distintas.

Este método possibilitou o controlo da estequiometria dos precursores, o que permitiu obter uma gama variada de composições.

Deste modo, e tal como no processo de síntese anterior, o primeiro passo da implementação do método consistiu na determinação de uma proporção molar entre os reagentes precursores e o sal dopante.

Este método de síntese não implicou o uso de uma atmosfera controlada, como se verificava no método anteriormente descrito, deste modo foi realizado na hotte situada no exterior do laboratório. Apesar deste facto, os sais utilizados na dopagem dos materiais eram extremamente higroscópios e como tal, a sua pesagem foi realizada de forma similar à descrita para as pesagens do método de deposição. Os frascos foram alternadamente colocados no interior da câmara de caracterização, onde lhes eram adicionadas ou retiradas pequenas quantidades de sal, e a balança analítica colocada no exterior, onde se efetuavam as pesagens.

Os híbridos di-ureasil e di-PCL/siloxano (d-PCL(530)/siloxano), que foram ser objeto de estudo neste trabalho, pertencem à Classe II que reúne todos os híbridos cujos componentes orgânico e inorgânico se encontram ligados por ligações químicas fortes (covalentes, iónico-covalentes ou ligações ácido-base).

3.4.2.1. Síntese da Matriz Híbrida di-Ureasil

A etapa inicial que consistiu na preparação da matriz híbrida di-ureasil, posteriormente designada por d-U(Y), onde Y representa a massa molecular do precursor orgânico utilizado. Esta envolveu a formação da ligação entre os componentes, orgânico e inorgânico através de um grupo ureia ($\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$). A sua constituição resultou da

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

reação entre o grupo terminal amina (NH_2) da Jeffamine e o grupo isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) do ICTES, que levaram à formação dos precursores d-UPTES(Y). Na etapa seguinte foram adicionados ao sistema reacional, de modo a promoverem a ocorrência de reações de hidrólise e condensação, água (H_2O) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Para a produção de um filme dopado, o sal foi adicionado simultaneamente aos promotores das reações de hidrólise e condensação.

1º Passo - Síntese do precursor híbrido

A utilização da di-amina, comercialmente designada por Jeffamine ED-Y (2000, 900, $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), a que correspondem respetivamente 40,5, 15,5 e 8,5 unidades de repetição (OCH_2CH_2), foi pesada na balança analítica. Após obter a quantidade pretendida, foi dissolvida na hotte em cerca de 10mL de THF a uma temperatura de $30\text{-}40^\circ\text{C}$, adicionando-se com auxílio de uma micropipeta o volume desejado de ICTES. O sistema reacional permaneceu sob agitação e aquecimento por um período de 24h, o que levou à formação do precursor d-UPTES(Y), sendo posteriormente removido o aquecimento e mantida a agitação. Por monitorização realizada através da técnica de FTIR é possível observar ao longo da reação anteriormente descrita o aparecimento de novas bandas localizadas na região $1800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ e simultaneamente o desaparecimento da banda característica do *stretching* do grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ do ICPTES, localizada a 2274 cm^{-1} [6].

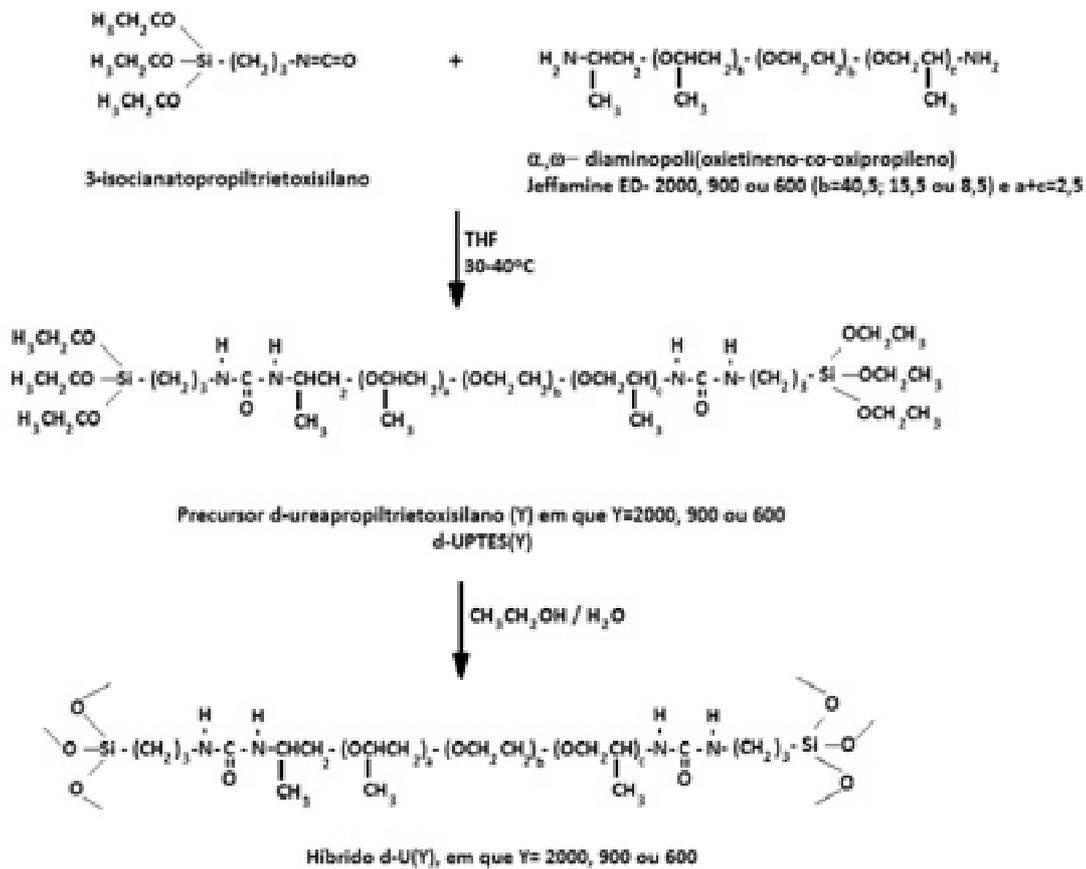
2º Passo - Síntese do d-U(Y)_nLiX em que X representa os aniões (SbF_6^- e AsF_6^-)

Na segunda etapa, e fase característica do processo sol-gel uma vez que envolve as reações de condensação e hidrólise, foi adicionado o etanol e a água à solução de d-UPTES(Y) tendo em conta as razões molares: ICPTES: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: H_2O = 1; 4; 1,5 respetivamente. As reações, cuja duração foi de aproximadamente 30 min, promoveram a transformação do precursor híbrido nos xerogéis finais. A mistura foi posteriormente transferida para um molde de Teflon® e coberta com Parafilme® perfurado com o objetivo de possibilitar a evaporação lenta do solvente e impedir possíveis contaminações externas. Após o processo de evaporação do solvente os NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

moldes foram transferidos para uma estufa à temperatura de 50°C, onde permaneceram por um período de três semanas. Os híbridos obtidos sob a forma de filmes, transparentes, flexíveis e com uma coloração amarelada, foram removidos do molde e colocados no forno de Buchi TO-51 onde permaneceram durante três dias a 80°C de modo a remover possíveis quantidades residuais de solvente.

Para que os materiais obtidos sejam dopados, a adição do sal, LiX, foi realizada após a adição do etanol e da água ao precursor. Os materiais dopados são designados por d-U(Y)_nLiX, em que n=[O]/[Li⁺], representa o número de átomos de oxigênio de tipo éter das cadeias poliméricas de PEO por catião Li.

Esquema 1- Síntese dos SPE híbridos di-uresils.



Para além dos sais reportados nesta dissertação foram ainda estudados outros sais de lítio não induídos no plano de trabalhos dos quais resultaram algumas publicações. [7-9]

3.4.2.2. Síntese da Matriz Híbrida di-PCL(530)/siloxano

A síntese da matriz híbrida d-PCL(530)/siloxano foi de forma genérica, semelhante à anteriormente apresentada para a matriz de d-Ureasils diferindo apenas no tipo de ligação formada entre os grupo orgânico e inorgânico que passa a ser uma ligação de uretano e não ureia.

Esta ligação forma-se por reação do grupo terminal hidroxilo (-OH) das cadeias de PCL(530) com o grupo $-N=C=O$ do ICPTES, que resultam na formação do precursor d-PCL(530)/siloxano. Tal como no caso anterior foi posteriormente adicionado ao precursor o etanol, a água e o sal de dopagem.

1º Passo -Síntese do precursor híbrido

O polímero comercialmente designado por Poli(ϵ -caprolactona) (530) e, vulgarmente designada por PCL(530) foi pesada na balança analítica, até ser obtida a massa desejada, de acordo com os cálculos estequiométricos previamente elaborados. Na hotte foi dissolvida em cerca de 10 mL de THF, sendo também adicionada a esta solução o volume desejado de ICPTES, medido com uma micropipeta (razão molar de PCL(530):ICPTES=1:2). A solução preparada permaneceu sob agitação por um período de 3 dias a uma temperatura de 70-80°C, até se formar o precursor d-PCL(530)/silixano, período após o qual foi removido o aquecimento. Por monitorização realizada através da técnica de FTIR foi possível observar ao longo da reação anteriormente descrita o aparecimento de novas bandas localizadas na região 1800-1500 cm^{-1} e simultaneamente o desaparecimento da banda característica do *stretching* do grupo $N=C=O$ do ICPTES, localizada a 2274 cm^{-1} , tal como na síntese da matriz híbrida anteriormente relatada [6].

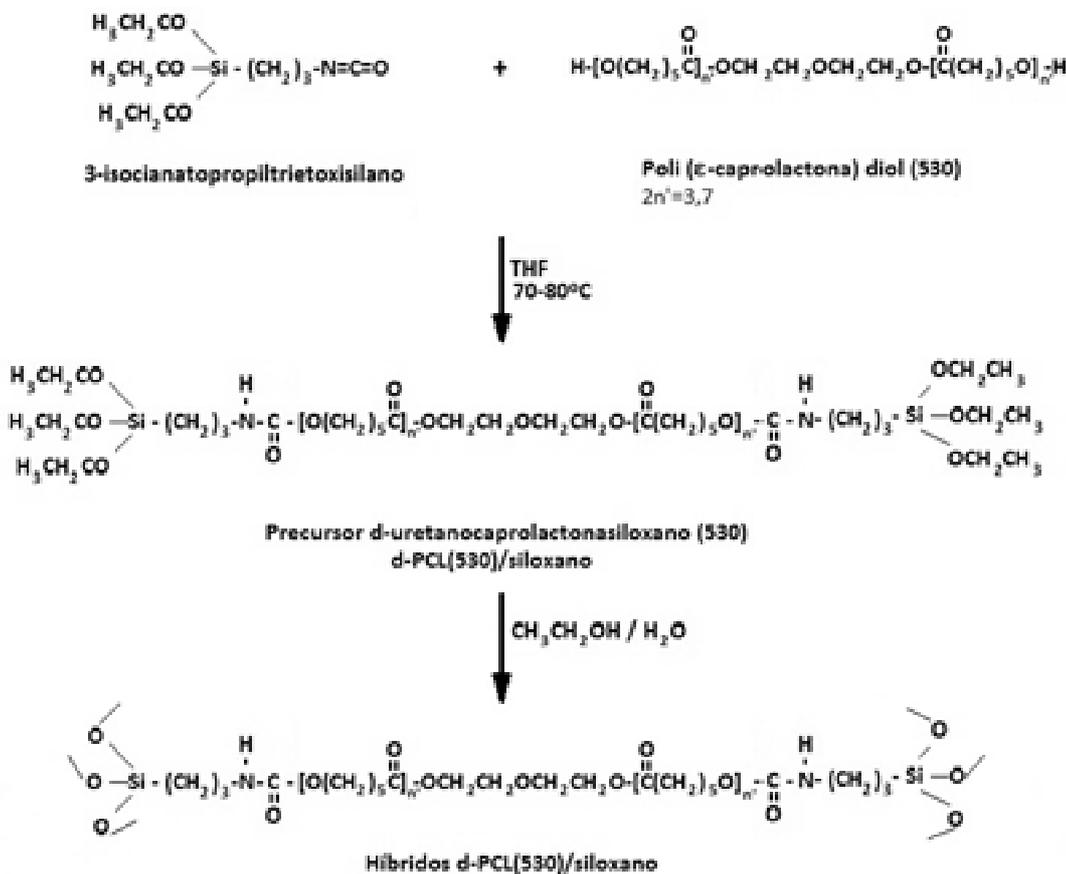
2º Passo -Síntese do d-PCL(530)_nLiX em que X representa os aniões (ClO_4^- , BF_4^- , TFSI)

O segundo passo da síntese é em tudo semelhante ao relatado para o d-U(Y)_nLiX.

De modo a promover as reações de condensação e hidrólise foi adicionado ao precursor formado na etapa anterior o etanol e a água em razão molar de ICPTES: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1; 4; 1,5$, sendo que em caso de dopagem também se adicionou a quantidade de sal desejada. A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente por um período de 30 min, e posteriormente transferida para moldes de Teflon®. Estes foram cobertos com parafilme de modo a permitir uma evaporação lenta do solvente e impedir possíveis contaminações externas. Os moldes foram por fim transferidos para a estufa de recirculação onde permaneceram por quatro semanas a 50°C . Após este período foram removidos dos moldes e transferidos para o forno de Buchi TO-51 onde permaneceram três dias a 90°C .

Os híbridos produzidos sob a forma de filmes transparentes e flexíveis foram identificados pela designação d-PCL(530)_nLiX, em que X representa os três aniões (ClO_4^- , BF_4^- , TFSI^-) e n indica o número de moles da unidade de repetição $(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{O}$ da PCL por íon Li^+ .

Esquema 2- Síntese dos SPE híbridos di-uretanesils.



nanet- novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

3.5. Síntese da matriz polimérica de poli(oximetilenoetileno) (a-PEO)

Desde as primeiras publicações de M. Armand [10] nas quais relatou a dopagem de polióxido de etileno (PEO) com sais de lítio diversos têm sido os grupos de investigação que enveredaram na aplicação deste polímero de elevada massa molecular. No entanto a condutividade iónica revelada por estes sistemas apresenta valores bastante modestos e impeditivos da sua aplicação em dispositivos comerciais ($\sigma < 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$) [1]. De modo a superar este obstáculo criado pelos valores de cristalinidade apresentados por este polímero, vários grupos de investigação têm optado pela utilização de polímeros com carácter amorfo de modo a aumentar a condutividade iónica e a estabilidade mecânica dos eletrólitos poliméricos produzidos.

Uma das propostas implementadas para a redução da cristalinidade foi a indução de unidades de oximetileno na cadeia de polióxido de etileno. A redução da regularidade da cadeia polimérica obtida por este procedimento aumentou a amorficidade da cadeia polimérica e conseqüentemente a sua condutividade iónica para além de proporcionar um acréscimo da estabilidade térmica, eletroquímica e mecânica.

Com este procedimento propôs-se a síntese de um polímero hospedeiro com carácter amorfo designado por: poli(oximetilenoetileno) (a-PEO), cuja unidade de repetição foi $-\text{[OCH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_m\text{-]}$, em que m representa o número de unidades oxietilénicas presentes na cadeia.

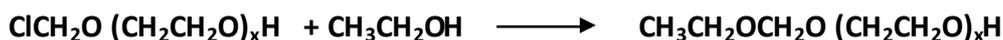
O procedimento proposto nesta dissertação foi semelhante ao descrito por Craven et al [11, 12]. A preparação da matriz polimérica de aPEO, consistiu na reação entre o polietilenoglicol de massa molecular 400 g.mol^{-1} (PEG400) com didorometano (CH_2Cl_2) na presença de hidróxido de potássio (KOH). O processo de síntese desenvolveu-se em duas etapas, cuja transição entre elas é muito rápida, sendo que a primeira consistiu na formação do doróeter (E1) e a segunda, na reação do doróeter intermediário obtido na primeira etapa com um outro grupo hidroxil de modo a formar uma ligação oxietilénica de modo a prolongar a cadeia (E2).

Esquema 3- Reações de preparação da cadeia poli(oxietilénica).

E1



E2



3.5.1. Preparação e purificação do polímero hospedeiro

A síntese da matriz hospedeira de aPEO foi bastante delicada no que respeita ao contacto com a humidade exterior e os contaminantes. Deste modo, e para assegurar a obtenção do polímero desejado todo o material de vidro necessário na operação de síntese foi lavado com água desionizada e colocado na estufa por 48 horas, a uma temperatura de aproximadamente 60°C. Antes de remover o material da estufa e proceder à sua montagem na hotte, trituraram-se cuidadosamente cerca de 40g de hidróxido de potássio (KOH) até se obter um pó finamente dividido, que foi guardado num recipiente fechado. De seguida procedeu-se à montagem do material de vidro, de acordo com a figura 8.

Transferiu-se rapidamente o KOH para o balão de fundo redondo com três tubuladuras nas quais se acoplaram um condensador, um agitador mecânico Heidolph, e um funil de adição cuja entrada permitiu o acoplamento do fluxo de árgon. Através do funil adicionaram-se 20 cm³ de didorometano (CH₂D₂) e procedeu-se ao início da agitação do sistema reacional. Após os 5 minutos iniciais da reação procedeu-se à adição de 20 cm³ de PEG400 sob intensa agitação. Verificou-se, quase instantaneamente, um brusco aumento da temperatura do sistema reacional, controlada por um termopar colocado na zona inferior do balão reacional, e uma alteração da coloração e viscosidade da mistura. A mistura apresentou nesta fase uma tonalidade amarelada tal como se pode observar na figura 9 A), sendo a sua viscosidade elevada. De modo a reduzi-la foram adicionados 5 cm³ de CH₂D₂ nos 30 min iniciais da reação.

Ao longo do tempo de reação verificou-se um escurecimento da mistura reacional até se obter a tonalidade cinzenta que se pode observar na figura 9 B).



Figura 8- Montagem da síntese.

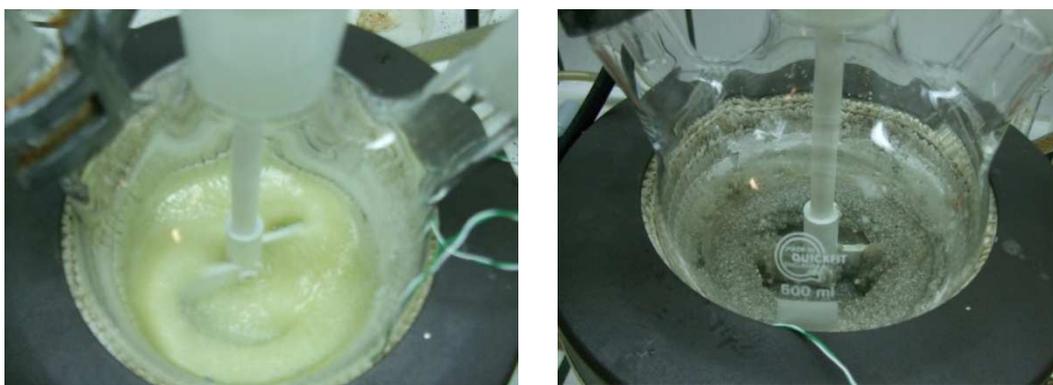


Figura 9- Visão da síntese do polímero a-PEO em diferentes fases. A- após a adição de PEG400; B- após algumas horas de agitação do sistema reacional.

A viscosidade da mistura reacional foi mantida aproximadamente constante ao longo do tempo, procedendo-se a pequenas adições de CH_2Cl_2 , em intervalos temporais entre os 15-40min tal como se pode observar no gráfico seguinte. Este descreve a variação da temperatura do sistema reacional em função do tempo de reação.

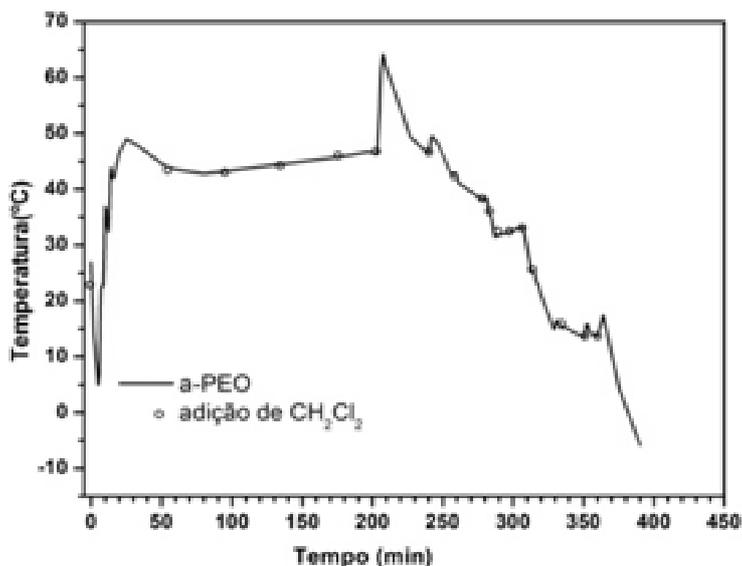


Figura 10- Representação gráfica da variação da temperatura ao longo da reação de síntese de a-PEO.

O controlo da temperatura do sistema reacional numa fase inicial, e o da sua viscosidade no decorrer da reação de polimerização são de extrema relevância na definição das propriedades do produto final. Na medida em que a manutenção da temperatura após a adição do PEG permite a superação da energia de ativação da reação de polimerização e consequente continuidade da reação. Do mesmo modo, a viscosidade desempenha também um papel significativo pois a manutenção de uma viscosidade demasiado elevada promove a obtenção de um polímero insolúvel e uma demasiado reduzida poderá produzir um polímero de baixa massa molecular.

Ao longo de toda a reação de polimerização, cerca de 5 horas, foram adicionados cerca de 100-150cm³ de CH₂Cl₂. Após este período de tempo foi adicionado cerca de 200-250cm³ de CH₂Cl₂, com o intuito de terminar a reação, mantendo-se o sistema em agitação durante 1 hora. Neste período verificou-se um decréscimo da temperatura do sistema reacional, sendo que após o período de agitação de 1 hora verificaram-se temperaturas de cerca de -5 a -10°C. Após o término da reação removeu-se a agitação e a mistura repousou durante a noite.

A fase seguinte deste processo consistiu na remoção do excesso de KOH do sistema reacional, para tal, procedeu-se a uma filtração por vácuo. Posteriormente, a fração

recolhida no balão de kitasato foi transferida para um balão de fundo redondo. Esta solução foi evaporada a 40°C de modo a remover o solvente presente (CH₂Cl₂), obtendo-se uma película de tonalidade amarelada nas paredes do balão. Esta foi removida e purificada, de modo a remover resíduos de polímero de massa molecular mais reduzida tal como frações insolúveis.

A purificação do produto obtido ocorreu de forma fracionada. Assim, dissolveram-se cerca de 5g do polímero preparado em 100 cm³ de tolueno sob agitação e aquecimento. Após homogeneização da solução removeu-se do aquecimento e adicionou-se 27 cm³ de hexano à temperatura ambiente. Verificou-se a formação de um depósito de cor branca que se precipitou para o fundo do balão. A solução foi novamente colocada sob aquecimento, a 80°C, e agitação até à sua solubilização. Removeu-se a solução do aquecimento e aguardou-se a redução da temperatura do sistema reacional e consequente reprecipitação do polímero de elevada massa molecular. As frações obtidas foram separadas por decantação, sendo que o polímero foi evaporado a 80°C sob vácuo de modo a remover resíduos de solvente que podessem estar presentes. Após evaporação foi transferido para um exsiccador, onde permaneceu por um mês sob vácuo e P₂O₅.

O polímero obtido nesta fase é ligeiramente translúcido, revelando uma tonalidade ligeiramente amarelada.

3.5.2. Purificação final do poli(oximetilenoxietileno) (a-PEO)

A etapa final da preparação da matriz polimérica de aPEO consistiu numa purificação por filtração, cujo intuito foi remover as espécies iónicas presentes, essencialmente devidas ao hidróxido, mas também vestígios de cadeias poliméricas de baixa massa molecular não removidas pela etapa de purificação anterior.

Esta purificação cujo processo se designa por “Tangential Flow Filtration”, recorrendo a uma membrana (OMEGA™ Filtron Technology Corp.), acoplada a uma bomba peristáltica (mini-Ultrasette). Esta técnica, permitiu a separação rápida e eficaz, através

de uma membrana semipermeável, de diferentes tipos de produtos separados de acordo com a sua massa molecular. Este processo é utilizado em diversos ramos da indústria química, abrangendo desde o setor farmacêutico ao alimentar passando também pela medicina e biotecnologia.

A membrana semipermeável utilizada na purificação implementada na matriz de aPEO, no laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho, permitiu uma remoção de contaminantes e cadeias de massa molecular inferior a $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, limite apresentado pela sua porosidade.

Tal como na purificação anteriormente implementada, também esta se realizou de forma fracionada. Foram dissolvidos sob agitação 5g do polímero preparado em 250 cm^3 de água desionizada. Após a homogeneização da solução a mistura foi transferida para um reservatório e diluída até perfazer um volume de 2000 cm^3 e recirculada através de uma membrana acoplada a uma bomba peristáltica. O fluxo de recirculação foi ajustado de forma a recolher através da saída Filtrate um volume de 150 cm^3 de solução por hora, sendo o volume da solução no reservatório mantido constante, pela adição de pequenas quantidades de solvente à solução contida no reservatório, durante as 5 horas de purificação. Após este período, secções da solução foram transferidas para um balão de fundo redondo e evaporadas sob vácuo a 80°C , de modo a remover o solvente (água desionizada) presente. Por fim, a película obtida no balão foi removida e transferida novamente para o exsicador onde permaneceu sob vácuo e P_2O_5 .



Figura 11- Polímero a-PEO obtido após purificação com tolueno e hexano.



Figura 12- Montagem utilizada na purificação da matriz de a-PEO por escoamento tangencial.



Figura 13- Matriz polimérica de a-PEO obtida.

O processo de purificação descrito permitiu obter uma matriz polimérica transparente de coloração amarelada, que apresenta boas propriedades mecânicas.

No que respeita à membrana, após a recirculação da solução procedeu-se à sua limpeza. Para tal, fez-se recircular uma solução de NaOH 1M, por um período de 2 horas no sentido oposto ao adotado para a recirculação da solução de polímero, sendo removido um volume de cerca de 300 cm³ por hora.

3.5.3. Caracterização da matriz de a-PEO por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)

A processabilidade e aplicações dos polímeros produzidos são fatores decisivos na produção polimérica. Estas propriedades são fortemente influenciadas pela massa molar apresentada pelo polímero, uma vez que determina as propriedades mecânicas, químicas e físicas apresentadas pelo polímero. De modo a fracionar as massas moleculares dos polímeros é utilizada a cromatografia de permeação de gel ou GPC (do inglês Gel Permeation Chromatography) também designada por cromatografia de exdução molecular (SEC), pois neste tipo de cromatografia a fase estacionária é um gel.

Deste modo, com o intuito de determinar este fator a matriz de a-PEO preparada foi analisada por GPC. Esta técnica é frequentemente utilizada no estudo de polímeros na medida em que permite efetuar a sua separação e determinar a sua distribuição de massa molecular. Em essência a técnica consiste na separação molecular com base no tamanho efetivo das moléculas em solução. Desta forma as moléculas de maior tamanho (superior ao tamanho médio apresentado pelos poros) não penetram no interior do suporte poroso (partículas porosas ou gel) movendo-se mais rapidamente ao longo da coluna emergindo primeiro, pois não sofre qualquer retenção, enquanto as moléculas de menor tamanho (inferior ao tamanho médio dos poros) vêm a sua velocidade de deslocamento retardada pelo facto de penetrarem no gel, emergindo mais tardiamente. As partículas de maior tamanho são deste modo as primeiras a ser eluídas enquanto, as de menor tamanho são as últimas [13, 14].

De modo a utilizar esta técnica como método de determinação de massas moleculares é necessário previamente construir uma curva de calibração, utilizando padrões de polímeros de massas moleculares conhecidas e propriedades semelhantes às do polímero a analisar dispersos em fases coloidais cujas partículas da fase dispersa são aproximadamente do mesmo tamanho.

3.5.3.1. Descrição do procedimento experimental

As determinações de distribuição de massa molecular da matriz de a-PEO produzidas foram efetuadas pela Smithers Rapra após envio das amostras.

Foram preparadas soluções incorporando 30 mg de a-PEO, dissolvidas em 15mL de N'N'-dimetilformamida, usado como eluente. A solução foi mantida sob aquecimento a 80°C, por um período de 90 min com agitação. Após diluição a solução foi filtrada utilizando filtros de vidro e transferida para o aparelho PS-AL-MT autosampler. Todos os dados foram recolhidos e analisados recorrendo ao software Polymer Laboratories "Cirrus". A curva de calibração foi construída para esta análise utilizando padrões de PEO calibrados. A escolha destes padrões recaiu no facto de este polímero se encontrar amplamente caracterizado pela técnica e apresentar características semelhantes à amostra a analisar. Na tabela que se segue encontram-se discriminados todos os detalhes das condições experimentais utilizadas.

Tabela 4- Condições experimentais da realização de Cromatografia Permeação de gel [15].

Equipamento	Polymer Laboratories PL-GPC 120 with PS-AL-MT autosampler
Colunas	PL PolarGel guard plus 2X PolarGel-M, 30cm, 8 µm
Solvente (eluente)	Solução de brometo de lítio 0,01M em N'N'-dimetilformamida
Taxa de fluxo	1,0mL/min (nominal)

Temperatura	PL-GPC 120:80°C (nominal) PS-AL-MT: 80°C (nominal)
Detetor	Índice de refração

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

Uma das técnicas mais importantes para a investigação a nível molecular é a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) esta, permite obter informação de diferentes estados da matéria através do estudo das propriedades magnéticas de núcleos atômicos. A espectroscopia de RMN encontra aplicações em diversas áreas científicas, como a indústria alimentar, biologia e medicina. Num contexto químico, esta é usualmente empregue no estudo da estrutura dos compostos usando técnicas uni ou bidimensionais simples, podendo em alguns casos substituir técnicas cristalográficas por raio-X. Esta técnica é uma forma de espectroscopia de absorção que envolve a colocação da amostra sob a ação de um campo magnético forte e a sua irradiação com uma radiação eletromagnética na zona das radiofrequências. A absorção desta energia permite a rotação dos núcleos gerando um momento magnético orientado segundo um eixo de spin, estas partículas carregadas funcionam deste modo como minúsculas barras magnéticas [16]. Os núcleos de átomos estudados mais frequentemente recorrendo a esta técnica espectroscópica são os de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , sendo que nesta dissertação apenas serão abordados estudos realizados com os núcleos de hidrogénio (protão) e isótopos de carbono 13. Quando estes núcleos absorvem a energia com que são irradiados esta é quantificada dando origem a um espectro, que caracteriza o composto estudado [17].

As frequências de ressonância nuclear não dependem apenas da natureza dos núcleos atômicos, mas também do ambiente químico que os rodeia, o que permitiu pela combinação com outras técnicas espectroscópicas revolucionar o método de identificação e caracterização de compostos.

3.5.4.1. Descrição do Procedimento Experimental

A caracterização da matriz a-PEO pela técnica de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C foi realizada pela aluna de Doutoramento do Departamento de Química da Universidade do Minho, a Dra. Marta Costa.

Os espectros de ^1H e ^{13}C foram obtidos em CDCl_3 , à temperatura ambiente, num espectrómetro Bruker Avance 3400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz). Os desvios químicos (δ) são indicados em ppm relativamente ao padrão TMS (padrão de referência, material quimicamente inertes, isotropicamente magnéticos e solúvel no mesmo solvente que o composto a analisar).

3.6. Técnicas de caracterização dos eletrólitos poliméricos

3.6.1. Espectroscopia de impedâncias

3.6.1.1. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedâncias

No estudo e caracterização de eletrólitos poliméricos a propriedade mais relevante é a sua condutividade total. Esta resulta da combinação das contribuições iónica e eletrónica. No entanto segundo o estudo apresentado por Skou et al. [18], a contribuição eletrónica é de tal modo reduzida que possibilita na maioria dos casos o seu desprezo. A distinção entre as duas contribuições, iónica e eletrónica pode ser realizada recorrendo a diferentes técnicas como as medições e.m.f., combinação das técnicas a.c./d.c. ou a polarização de Wagner. Por exemplo esta última, de entre outros autores, foi utilizada por Kreuer et al [19], na qual empregaram elétrodos bloqueadores iónicos, permitindo deste modo quantificar a contribuição eletrónica de compostos HUP e HUAs (sulfatos de lítio hidrazina). Permitindo assim verificar a reduzida contribuição desta componente para a condutividade total.

No que respeita à condutividade iónica esta pode ser influenciada por um elevado número de fatores, relacionados com o próprio eletrólito, designados internos, ou com a estrutura da célula eletroquímica, designados externos, e que se encontram sumariados na tabela que se segue.

Tabela 5- Fatores de que depende a condutividade iônica

Fatores internos	Fatores externos
Massa Molecular do Polímero	Temperatura
Tipo de grupos terminais do polímero	Pressão sobre a amostra
Grau de cristalinidade	Natureza dos elétrodos
Natureza e concentração de sal	Distância entre os elétrodos
Raios iônicos (iões constituintes do sal)	
Valência e polarizabilidade dos iões adicionados	

A condutividade iônica pode ser determinada por diversos métodos, sendo que a mais apropriada é a técnica das impedâncias [20].

Esta técnica consiste na aplicação de um potencial elétrico periódico de pequena intensidade e frequência variável, entre os dois elétrodos do sistema eletroquímico, sendo registrada à saída a intensidade de corrente elétrica que é produzida [21].

Sendo que o potencial aplicado pode ser representado por uma onda sinusoidal definida pela equação 1:

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad \text{Equação 1}$$

onde, U_0 representa a amplitude do sinal aplicado e ω a sua frequência angular.

A resposta de intensidade obtida poderá ser representada também por uma onda sinusoidal definida por:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad \text{Equação 2}$$

onde, I_0 representa a amplitude do sinal de corrente e ϕ o desfasamento existente entre os sinais de potencial aplicado e intensidade produzida.

Deste modo a razão existente entre o potencial aplicado na célula e a intensidade de sinal produzido permite obter a impedância do sinal (Z).

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \phi)} \quad \text{Equação 3}$$

Por razões de simplificação é aplicada a relação de Euler à função anterior, sendo obtida a impedância através da função complexa, equações 4 e 5:

$$Z(\omega) = Z_0 (\cos\phi + j\text{sen}\phi) \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad \text{Equação 4 e 5}$$

Analisando a função complexa é possível denotar que a impedância $Z(\omega)$ é composta por uma parte real e uma parte imaginária. Permitindo deste modo efetuar a sua representação sob a forma de um diagrama de Nyquist, no qual a impedância surgirá representada como um vetor no plano complexo. Tal como demonstrado na figura, um diagrama de Nyquist ideal possui na sua conformação um semicírculo na zona de elevadas frequências e uma variação linear na zona das médias e baixas frequências.

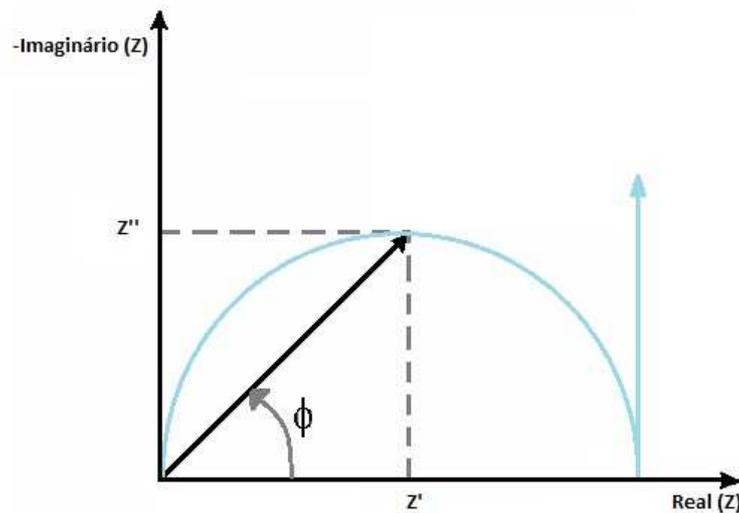


Figura 14- Representação da impedância no plano de Argand (diagrama de Nyquist)

A técnica de espectroscopia de impedâncias associada ao equipamento utilizado permite a obtenção da impedância num diagrama de fase em função da frequência, permitindo a análise de um vasto intervalo de frequências. O comprimento do vetor

obtido corresponde ao valor da impedância e o ângulo formado entre este e o eixo das abcissas (ϕ) corresponde à diferença de fase verificada entre o potencial aplicado e a intensidade de corrente produzida.

De modo a analisar um sistema eletroquímico toma-se necessário adequar os dados obtidos a um circuito elétrico equivalente apropriado. A maior parte dos elementos dos circuitos elétricos a utilizar são triviais como é o caso de resistências e condensadores. Os elementos terão que ser agrupados no modelo elétrico de modo a proporcionar uma resposta elétrica semelhante à apresentada pelo sistema eletroquímico testado.

Para o estabelecimento desse modelo será necessária a utilização de condensador, resistência e bobine ou indutor cada qual com a sua resposta quando submetido a uma corrente alternada [20, 21].

As resistências ao serem induídas no modelo poderão simular a resistência do próprio SPE, enquanto o condensador poderá criar fenómenos análogos ao de polarização. Devemos ainda ter em conta o facto de que fenómenos que ocorram simultaneamente no mesmo ponto do circuito, no modelo elétrico deverão ser representados em paralelo. Do mesmo modo, fenómenos que ocorram em série no sistema eletroquímico deverão incorporar o modelo elétrico também em série.

Uma resistência elétrica possui uma impedância independente da frequência que a percorre, sendo portanto quando representada no diagrama, coincidente com o eixo das abcissas ($R=Z$). Na medida em que não existe componente imaginária, a corrente que atravessa a resistência elétrica encontra-se sempre em fase com o potencial aplicado ($\phi=0$).

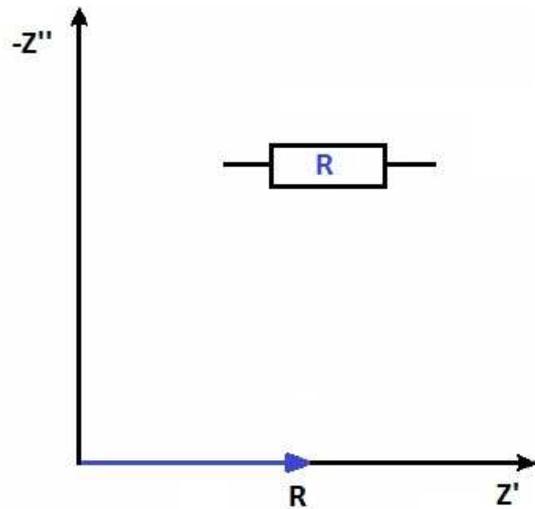


Figura 15- Representação gráfica da impedância de uma resistência.

No que concerne ao condensador apresenta um comportamento completamente distinto quando submetido à passagem de um corrente AC. A sua impedância possui apenas componente imaginária e diminui com o aumento da frequência da intensidade de corrente que a percorre. Deste modo a corrente que atravessa o condensador encontra-se desfasada 90° do potencial que lhe é aplicado. Pela observação do gráfico apresentado é possível denotar que a impedância diminui com o aumento da frequência da corrente elétrica.

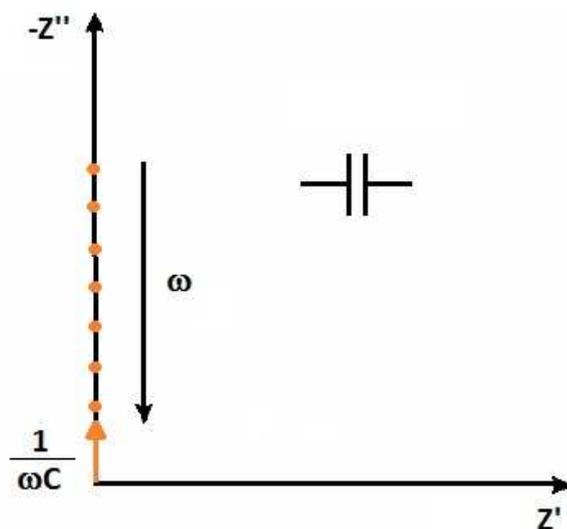


Figura 16- Representação gráfica da impedância de um condensador.

Estes elementos podem ser combinados, quer em série, quer em paralelo obtendo respostas de impedância diferentes em cada um dos casos.

Assim se combinarmos em série uma resistência e um condensador a impedância do conjunto será equivalente ao somatório das impedâncias de cada um dos elementos, equação 6.

$$Z = Z_R + Z_C = R - \frac{j}{\omega C} \quad \text{Equação 6}$$

Obtendo-se deste modo o gráfico apresentado na figura, em que a impedância é definida por uma linha reta no sentido descendente desviada R da origem do eixo das abcissas.

No entanto num material sólido, a resistência associada à passagem de corrente elétrica encontra-se normalmente associada a fenómenos de polarização interna. Sendo o modelo elétrico mais adequado à simulação este fenómeno a associação de um condensador em paralelo com uma resistência.

Contrariamente à associação em série, a impedância equivalente obtida não resulta da adição direta da impedância de cada um dos seus componentes. Resulta da equação 7:

$$\begin{aligned} \text{Equação 7} \quad \frac{1}{Z_{eq}} &= \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \Leftrightarrow \frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{1}{Z_{eq}} &= \frac{1}{R} + j\omega C \Leftrightarrow Z_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} \Leftrightarrow \end{aligned}$$

Uma vez que se verifica um desfaseamento de 90° entre as impedâncias dos constituintes do modelo elétrico:

$$\Leftrightarrow Z_{eq} = \frac{R - j\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \Leftrightarrow Z_{eq} = R \left[\frac{1}{1 + (\omega CR)^2} \right] - jR \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right]$$

Equação 8

Esta equação (equação 8) permite obter o gráfico representado na figura, em que o semicírculo obtido possui de diâmetro o valor da resistência representada no eixo das abcissas.

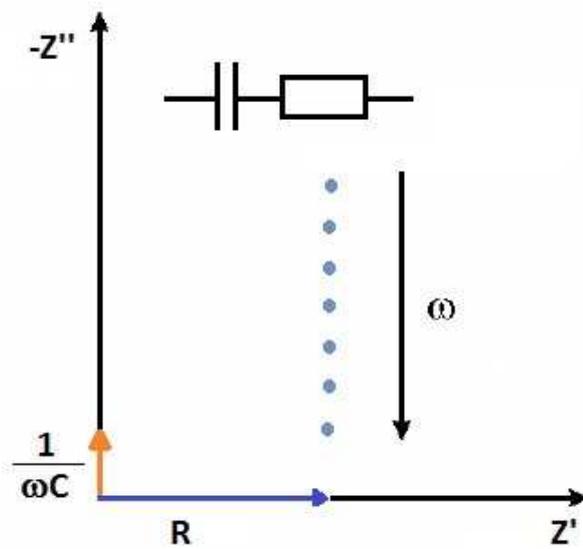


Figura 17- Representação gráfica da impedância de uma associação em série de uma resistência e um condensador.

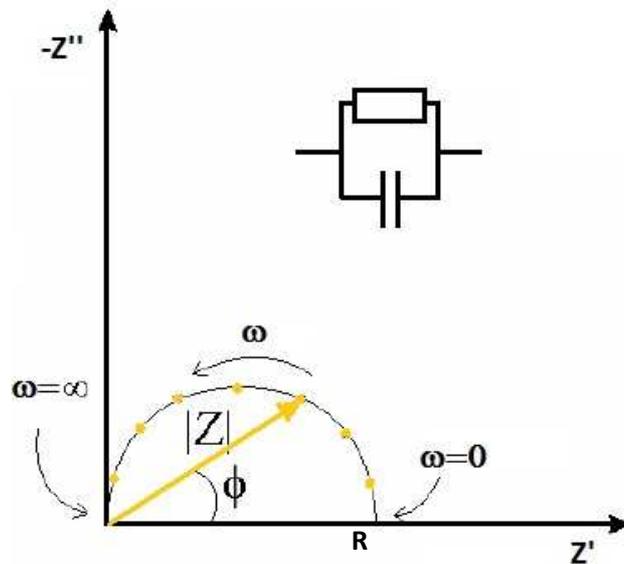


Figura 18- Representação gráfica da impedância de associação em paralelo de uma resistência e um condensador.

Tendo conhecimento do comportamento de alguns circuitos equivalentes representativos, é possível estabelecer uma combinação de componentes que simule verdadeiramente os comportamentos de um SPE [21].

No laboratório de eletrólitos poliméricos é de ter em conta que as medições de condutividade não são efetuadas utilizando apenas o filme de SPE. Este é colocado entre dois elétrodos sendo efetuada a medição sobre a célula eletroquímica criada, elétrodos, eletrólito e interfaces.

As células eletroquímicas utilizadas para as medições de condutividade são constituídas por dois elétrodos metálicos de ouro do tipo “Blocking Electrodes”. Cuja designação é devida ao facto de estes não serem fonte ou armazenadores de iões que possam vir a travessar o filme contribuindo para a sua condutividade iónica.

Estes possuem de aproximadamente 0,2 mm e uma área de 0,79 cm². Na figura, encontra-se ilustrada a forma com é disposto o filme de SPE entre os dois elétrodos.

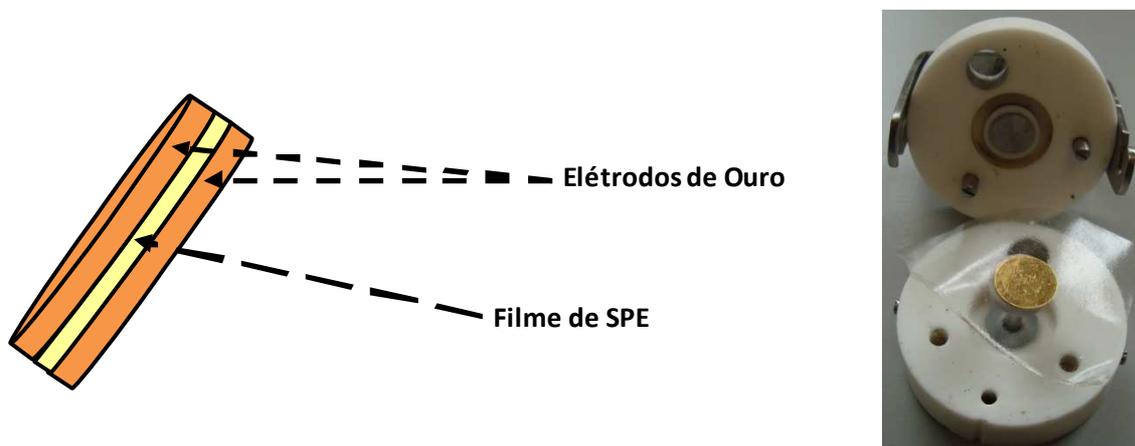


Figura 19- Disposição de um filme de SPE entre os elétrodos de ouro.

De modo a suprimir possíveis alterações nas propriedades do sistema eletroquímico a estudar é assegurada na montagem a maximização da área dos elétrodos e a minimização da distância entre eles, promovendo deste modo a existência de uma densidade de corrente elétrica reduzida. Este fator possibilita um comportamento puramente capacitivo entre as interfaces Elétrodo/ Eletrólito.

Com o intuito de promover a movimentação de iões através do eletrólito é aplicado à célula eletroquímica, um potencial alternado. Este induz uma migração de iões entre

os elétrodos, através do eletrólito, em fase com o potencial aplicado, ocorrendo nos dois sentidos e que pode ser representado por R_{eq} . A cada semi-ciclo ocorre a acumulação de iões junto de cada um dos elétrodos, o que resulta na formação de uma dupla camada elétrica entre a superfície do eletrodo e o eletrólito. Podendo este fenómeno ser visto como puramente capacitivo, sendo cada interface eletrodo/eletrólito passível de ser simulada por um condensador, representada por $C_{i,n}$.

Uma vez que o potencial aplicado e a movimentação de cargas no interior do SPE, promove a polarização das cadeias de polímero e conseqüente ordenamento, este fenómeno tem também que ser simulado (C_{eq}). Este ocorre em paralelo com a condução iónica, limitada por uma resistência elétrica.

Deste modo o modelo elétrico equivalente à célula eletroquímica a estudar encontra-se esquematizado na figura.

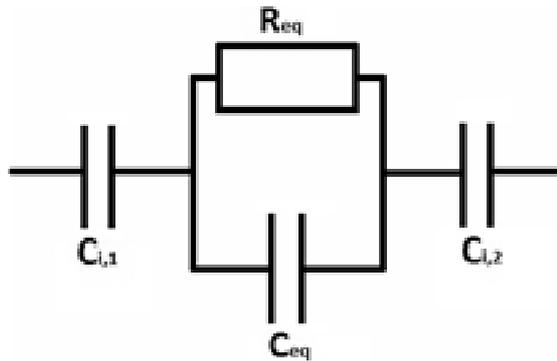


Figura 20- Representação do esquema equivalente para uma célula eletroquímica de determinação de condutividade iónica.

Podemos deste modo obter através de cálculo o valor da impedância do sistema elétrico equivalente através da equação em que C_i representa a contribuição da capacitância de ambos os condensadores representantes da interface.

$$Z_{modelo} = Z_{C_{i,1}} + Z_{R_{ep} // C_{ep}} + Z_{C_{i,2}} \Leftrightarrow Z_{modelo} = Z_{C_i} + Z_{R_{ep} // C_{ep}} \Leftrightarrow$$

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

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow Z_{modelo} &= R_{ep} \left[\frac{1}{1 + (\omega C_{ep} R_{ep})^2} \right] - jR \left[\frac{\omega R_{ep} C_{ep}}{1 + (\omega C_{ep} R_{ep})^2} \right] - \frac{j}{\omega C_i} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow Z_{modelo} &= R_{ep} \left[\frac{1}{1 + (\omega C_{ep} R_{ep})^2} \right] - j \left[\frac{\omega R_{ep}^2 C_{ep}}{1 + (\omega C_{ep} R_{ep})^2} + \frac{1}{\omega C_i} \right] \end{aligned}$$

Equação 9

Deste modo, quando nos referimos a frequências elevadas, a impedância do conjunto é maioritariamente devida à resultante da associação em paralelo do condensador e resistência que descrevem o comportamento de SPE. No que concerne a baixas frequências o circuito equivalente resume-se à associação em série dos condensadores representantes da interface e da resistência do SPE, uma vez que $1/\omega C_{ep}$ é muito maior que R_{ep} , logo C_i desempenha um papel de elevada importância na descrição do sistema eletroquímico nestas condições.

Graficamente a impedância do sistema é resumidamente a sobreposição dos gráficos do condensador e da associação em paralelo do condensador com a resistência, representada de seguida. Deste modo, determinando graficamente o ponto de interseção do gráfico com o eixo real, obtém-se o valor de R_{ep} .

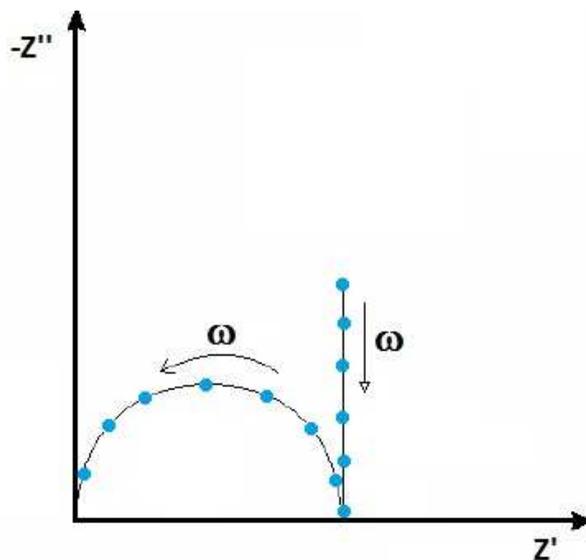


Figura 21- Representação gráfica da impedância descrita pelo sistema equivalente de uma célula eletroquímica.

Tendo em consideração o comportamento do eletrólito polimérico como ideal, a sua resistência poderá ser matematicamente encontrada através da equação 10:

$$R_{ep} = \frac{1}{\sigma_{ep}} \frac{d}{A} \quad \text{Equação 10}$$

Onde, σ_{ep} representa a condutividade do SPE ($S \cdot cm^{-1}$), d a espessura do SPE (cm) e a área da interface eletrodo/eletrólito (cm^2).

Deste modo, e estabelecendo uma relação entre o valor obtido pela interseção do gráfico com o eixo das abcissas, R_{ep} , e os parâmetros experimentais d e A , otimizados para a montagem da célula eletroquímica utilizada, é possível calcular o valor da condutividade iónica do filme de SPE.

3.6.1.2. Preparação das amostras para medições de condutividade

O laboratório de eletrólitos poliméricos possui uma célula eletroquímica, cuja estrutura foi desenvolvida no laboratório de eletrólitos poliméricos [2] e construída nas oficinas da Universidade do Minho, destinada à determinação da condutividade a diferentes temperaturas, podendo ser esquematicamente representada por:

Aço Inox | Au | SPE | Au | Aço Inox

A figura que se segue ilustra a célula eletroquímica com todos os seus constituintes.



Figura 21- Imagens dos componentes utilizados na preparação para a montagem da célula eletroquímica utilizada para medições de condutividade iónica.

O eletrólito polimérico, tal como indicado no esquema, ocupa uma secção cilíndrica entre os dois elétrodos de ouro (Goodfellow, pureza > 99,9%), cuja espessura foi rigorosamente determinada com o auxílio de um micrómetro digital Mytutoyo MDC-25P ($\pm 0,001$ mm). A espessura do conjunto preparado foi posteriormente determinada de modo a permitir calcular a espessura do SPE.



Figura 22- Imagens do micrómetro digital Mytutoyo MDC-25P.

O conjunto anteriormente preparado foi colocado no interior do suporte de material cerâmico que seguidamente foi ajustado à dimensão do conjunto preparado. Foi colocado no interior de um forno de Buchi TO-51 e submetido a um tratamento térmica de 2h a 60 ou 90°C de acordo com a amostra a preparar. Este teve como finalidade garantir um bom contacto elétrico entre os elétrodos e o eletrólito. Após este período foi permitido o arrefecimento, da célula eletroquímica, a té à temperatura

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

ambiente. Uma vez que o tratamento térmico anterior moldou o eletrólito de modo a este adquirir uma espessura constante, resultou normalmente, na expulsão de frações de amostra, excedendo o tamanho dos elétrodos. A célula eletroquímica foi desmontada de modo a remover as porções excedentes de amostra.

Seguidamente foram estabelecidas as ligações elétricas necessárias sendo a célula novamente inserida no interior do forno de Buchi TO-51, de modo a avaliar a condutividade do filme SPE preparado. A determinação da temperatura da célula eletroquímica foi efetuada por um termopar tipo K a coplado a um termómetro digital Fluka 51 (precisão 0,1°C).

A determinação de condutividade foi efetuada numa gama de temperaturas de 25 a 100°C, sendo que o acréscimo foi de 6 a 9°C entre cada medição. Para que a temperatura no interior do Buchi se tomasse estável, aguardaram-se períodos de 30 a 40 min entre o aumento e o início da medição.

O aparelho utilizado para efetuar estas medições foi um potenciostato/ galvanostato, AutoLab PGSTAT-12 (Eco-Chemie), com um modo FRA (Frequency Response Analysis) a coplado a um PC. Este possibilita o controlo da medição como também a análise e tratamento de resultados.

A medição da condutividade é em todas as temperaturas analisadas efetuada num intervalo de frequências de 65kHz-500mHz, no sentido decrescente da frequência, sendo que a amplitude da onda sinusoidal aplicada foi de 25mV com um tempo de integração de 20s. De acordo com os resultados apresentados por Silva [2], as condições reportadas encontram-se otimizadas conduzindo à reprodutibilidade dos resultados.



Figura 23- Imagem do forno de Buchi TO-51 no qual se efetua a preparação térmica e a medição da condutividade iónica.



Figura 24- Imagem do sistema utilizado na medição de condutividade iónica.

3.6.2. Verificação da estabilidade eletroquímica do material preparado

3.6.2.1. Fundamentação da técnica

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir de curvas nas quais se registam alterações de corrente elétrica (I) em função do potencial aplicado (U). Estas curvas designadas por voltamogramas, são obtidas pela aplicação de um varrimento

linear de potencial, em função do tempo, a um eléctrodo de trabalho no sentido catódico ou anódico, a velocidade constante, sendo revertido o sentido do varrimento a um determinado valor de potencial pré-estabelecido. A célula eletroquímica é constituída por pelos menos dois eléctrodos, sendo um deles, um microeléctrodo (o eléctrodo de trabalho) e o outro, um eléctrodo de superfície relativamente maior (usualmente um eléctrodo de referência). O recurso a um microeléctrodo como eléctrodo de trabalho permitiu suprimir um eléctrodo à montagem, uma vez que este tipo de eléctrodo apresenta intensidades de corrente muito reduzidas, tal como também uma pequena área de contacto com o SPE, o que possibilita a utilização do eléctrodo de referência também como eléctrodo auxiliar maximizando as funcionalidades dos intervenientes na montagem.

A exploração da estabilidade dos SPE tem ao longo de vários anos, sido efetuada recorrendo à técnica de voltametria cíclica [1], pois sendo este um processo cíclico, é a técnica mais adequada para obter informações sobre a oxidação e redução das espécies químicas presentes na superfície do eléctrodo de trabalho.

3.6.2.2. Preparação das amostras para estudos de estabilidade eletroquímica

Tal como anteriormente foi referido os estudos relativos à técnica de voltametria cíclica, são realizados no interior da câmara de armazenamento. Para tal é utilizada uma célula previamente desenvolvida no laboratório de eletrólitos poliméricos e construída nas oficinas da Universidade do Minho, induída numa gaiola de Faraday.

Nos estudos implementados nos SPE preparados foi utilizado um eléctrodo de trabalho de ouro, representado na figura 25 (C). Este apresenta uma área de contacto bastante reduzida (entre 0,1 μm e 50 μm) daí ser induído na classe dos microeléctrodos. A área dos eléctrodos utilizados foi significativamente distinta, permitindo efetuar uma polarização do microeléctrodo pela aplicação do potencial não se verificando o mesmo no eléctrodo de referência, por possuir maiores dimensões, manteve o seu potencial constante. O eléctrodo de referência foi normalmente constituído por um material de potencial conhecido, o que permitiu comparar o potencial obtido com o do material de referência. Nas determinações realizadas no laboratório de Eletrólitos Poliméricos da NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

Universidade do Minho, foi escolhido como eléctrodo de referência o Lítio metálico (Sigma Aldrich, 99,9%).



Figura 25- Imagens dos componentes utilizados na medição de estabilidade electroquímica.



Figura 26- Imagem dos componentes de limpeza do microeléctrodo (Camurça, alumina de polimento e microeléctrodo de ouro)

O material respeitante à realização das determinações experimentais da estabilidade electroquímica dos SPE produzidos necessitou de um tratamento prévio à sua utilização. O Lítio metálico foi fornecido sob a forma de uma fita metálica, à qual se seccionou uma pequena fração. Esta foi raspada de modo a remover a camada de óxido de lítio presente. Da fração anterior foi cortado um círculo de 10mm de diâmetro e aproximadamente 1mm de espessura, com o auxílio de uma peça de corte. Este foi colocado seguidamente em contacto com a célula electroquímica. Relativamente ao eléctrodo de trabalho, este foi sujeito a um polimento mecânico, no qual foram utilizados uma camurça de polimento Microcloth e óxido de alumínio Micropolish (granulometria 0,3 μm) como pode ser observado na figura 26. Após o polimento o microeléctrodo foi lavado com água desionizada de modo a remover

vestígios da alumina de polimento e sujeito a secagem na estufa antes da sua indução na câmara de luvas.

A preparação do SPE a analisar consiste na remoção de uma secção do filme produzido e posterior colocação da zona central do eléctrodo de referência. A célula eletroquímica foi posteriormente combinada permitindo o contacto da superfície do microeléctrodo com o SPE a analisar. Posteriormente foram efetuadas as ligações ilustradas na figura 25 A, nas quais o recetor referente ao eléctrodo de trabalho foi ligado ao microeléctrodo (parte inferior da montagem) e os referentes ao eléctrodo de referência e auxiliar foram ligados à estrutura da célula (parte superior). A montagem foi conduzida pela colocação da caixa de Faraday, figura 25 B.

As medidas foram efetuadas utilizando um potenciótato/galvanostato, AutoLab PGSTAT-12 (Eco-Chemie) acoplado a um PC dotado com software GPES 4.9. Este permitiu adquirir e analisar os resultados obtidos sob a forma de sinais eletroquímicos. Os ensaios decorreram à temperatura ambiente, com uma velocidade de varrimento de potencial de 100mV/s.

3.6.3. Estudos realizados por análises Térmicas

As análises térmicas (AT) englobam um conjunto de técnicas nas quais o elemento comum é a verificação da resposta do material ao aquecimento ou arrefecimento, ou em outros casos na permanência a uma determinada temperatura (isotérmica) [22]. Este conjunto de técnicas permite relacionar a temperatura com as propriedades físicas e químicas específicas dos materiais como por exemplo a temperatura de transição vítrea (T_g), fusão (T_f) e decomposição (T_d), permitindo ainda obter informação quanto à estabilidade térmica do material e também conhecer o efeito da indução de aditivos. As que apresentam uma utilização mais frequente na atual caracterização são a calorimetria diferencial de varrimento (do inglês, differential scanning calorimetry, DSC), a análise termogravimétrica (do inglês thermogravimetric analysis, TGA), a análise termo-mecânica (thermomechanical analysis, TMA), a análise mecânica dinâmica (dynamic mechanical analysis, DMA) e análise dielétrica (dielectric

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

analysis, DEA), de entre outras. Sendo as duas primeiras, as mais comumente utilizadas, foram também as implementadas neste trabalho de caracterização de SPE.

As análises térmicas desempenham um papel bastante relevante na caracterização de materiais poliméricos, sendo atualmente empregue no controlo de qualidade de empresas dedicadas à produção de materiais que possuam polímeros na sua composição como é o caso dos têxteis. Nestas, as análises permitem, para além de identificar as propriedades físicas dos materiais, conhecer as suas histórias térmicas de modo a caracterizá-los e permitir novas arquiteturas de produção, como também estimar o seu tempo de vida em diversos ambientes.

Um dos fatores mais controlado neste tipo de análises é sem qualquer dúvida a temperatura, no entanto existem vários outros parâmetros a ter em conta na análise de processos térmicos, de entre os quais são destacáveis a massa da amostra, a rampa de aquecimento e a natureza do gás de purga. Qualquer um destes fatores pode provocar alterações nos resultados obtidos caso não se estabeleçam relações entre eles.

No que respeita à massa, tamanho ou forma da amostra é necessário relacioná-la com a velocidade de aquecimento/ arrefecimento, uma vez que maiores velocidades exigem uma menor quantidade de amostra facilitando deste modo rapidez no transporte térmico para a amostra.

A condutividade térmica é influenciada pela natureza do gás de purga que poderá provocar alterações nos processos de condução térmica por convecção e radiação. No entanto, a interação da amostra com a atmosfera (gás de purga) é um fator ainda mais relevante, essencialmente em reações de oxidação-redução e processos catalíticos. No caso de processos reversíveis a acumulação de produtos poderá influenciar o resultado da análise deste modo, a remoção de produtos voláteis pelo fluxo de gás de purga é significativa para o processo [22].

3.6.3.1. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

3.6.3.1.1. Fundamentação da técnica

A designação DSC faz de imediato referência ao tipo de informação obtida na análise. É obtida informação calorimétrica quantitativa, quando a amostra é submetida a um varrimento linear de temperatura. A análise permite determinar uma elevada variedade de temperaturas características, capacidade térmica, temperaturas de fusão e cristalização, entalpias de fusão, como também determinar parâmetros de reações químicas efetuando varrimentos de temperatura a velocidade constante [22].

A DSC é uma técnica versátil apresentando aplicação na área de polímeros, farmacêutica e mineralurgia, no entanto tem vindo a alargar a sua aplicabilidade trazendo benefícios à área de química inorgânica, pois permite caracterizar um vasto leque de materiais, como fibras, materiais cerâmicos, proteínas, etc.

No que respeita às vantagens de aplicação da técnica é de destacar a facilidade de obtenção de resultados, como temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, determinação entalpias de fusão e reação, determinação de pureza da amostra, etc. Para além destas, destaca-se também o facto de a técnica utilizar uma pequena quantidade de amostra, na ordem dos miligrama. Desde de 1960 que a utilização da DSC tem vindo a crescer, levando à evolução do mercado de oferta que desenvolveu equipamentos semiautomáticos e acessórios que permitem efetuar grandes reduções de temperatura.

Esta técnica de DSC consiste na medição do fluxo de calor entre o cadinho que contém a amostra e o cadinho de referência (entálpica), em função da temperatura, ou do tempo (isotérmica), em atmosfera controlada. O cadinho que contém a amostra em estudo e o de referência são submetidos a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado.

As curvas (ou termogramas) de DSC apresentam no eixo das ordenadas o fluxo de calor fornecido à amostra (expresso como variação de entalpia com o tempo em unidades de mJ.s^{-1} ou mcal.s^{-1} ou mW.g^{-1} , quando normalizada em função da massa da amostra)

e no eixo das abcissas o tempo ou temperatura. Na figura 27 é apresentado um termograma típico de uma análise DSC.

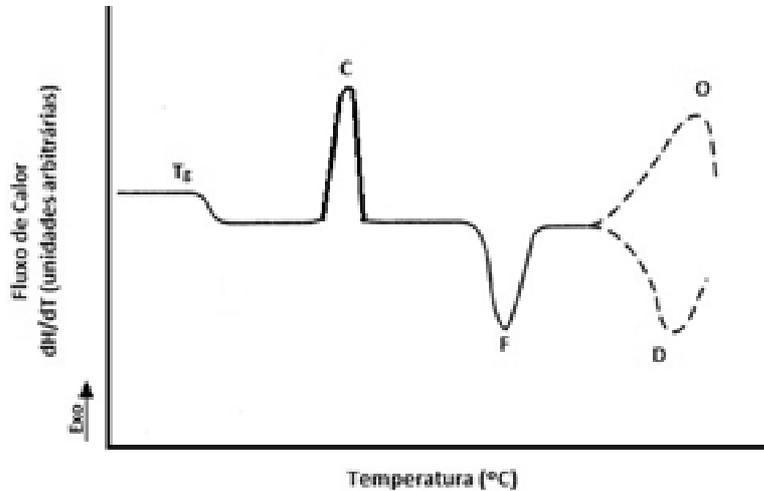


Figura 27- Termograma típico de uma análise DSC, a adaptado [23].

Na figura 27 é possível observar um termograma que representa o comportamento ideal de uma amostra quando sujeita a uma análise de DSC, num programa de aquecimento. Os picos assinalados, como T_g, C, F, D e O, representam fenómenos os térmicos ilustrados no termograma, figura 27. Desta forma, o fenómeno assinalado por T_g, representa uma transição vítrea do material, o pequeno deslocamento relativamente à linha de base deve-se a uma pequena variação da energia calorífica da amostra. No processo de aquecimento ao atingir a T_g verifica-se um aumento da mobilidade descrita pelas cadeias poliméricas, uma vez que a partir desta temperatura se verifica a transição entre uma situação em que apenas existia movimento vibracional para uma nova em que se verifica movimento translacional anteriormente inexistente. Este fenómeno termodinâmico é considerado de segunda ordem pois apresenta uma magnitude reduzida quando comparada com os fenómenos posteriormente descritos que são de primeira ordem. Quando se analisam amostras com propriedades cristalinas ou semicristalinas este fenómeno é de difícil visualização uma vez que pode ser ocultado pelos fenómenos de primeira ordem, neste caso fusão ou cristalizações, uma vez que o aumento do movimento destes polímeros nas regiões amorfas é restringido pela presença de regiões cristalinas. Neste tipo de materiais para

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

além do fenómeno de T_g , poder aparecer disfarçado no termograma, o aumento de mobilidade das cadeias é reduzido pela existência de zonas cristalinas que restringem o movimento das zonas amorfas.

O fenómeno assinalado na figura 27 por C, representa uma cristalização da amostra, este observa-se pelo aparecimento de um pico orientado para a parte superior do termograma, o que indica tratar-se de um processo exotérmico. Este processo consiste numa reorganização das cadeias poliméricas de modo a formar uma organização lamelar.

O fenómeno assinalado por F, representa um processo de transição de fase associado a um fenómeno endotérmico (pico do termograma orientado para baixo), como é o caso de uma fusão. Este é um fenómeno termodinâmico de primeira ordem, tal com a cristalização anteriormente descrita e a transição cristal-cristal, são os únicos fenómenos de primeira ordem associados aos polímeros [22]. A temperatura de fusão é um importante fator de caracterização das materiais e define-se como a temperatura à qual a fase sólida cristalina coexiste com a líquida isotrópica, ou seja amorfa. Por vezes quando pretendemos determinar a temperatura de fusão de um polímero semicristalino, esta não é de fácil definição, uma vez que em vez de um pico bem definido, como o que aparece nos materiais de baixa massa molecular e elevada pureza, o pico aparece alargado dificultando a determinação de um valor. Para estas situações é considerado o valor de temperatura mais elevado do pico endotérmico registado, por ser considerada ser essa a exata temperatura a que fundem as cristalites mais perfeitas do material [22]. Para estes materiais a análise do termograma permite calcular também o grau de cristalinidade do polímero, fator de relevada importância na caracterização do material, tendo em vista a sua aplicação.

A variação entalpia associada a um fenómeno termodinâmico observado num termograma pode ser determinada pela sua relação com a área do pico (A_p) registado, através da equação 11 [24]:

$$\Delta H = \frac{K \cdot A_p}{m} \quad \text{Equação 11}$$

onde, m representa a massa da amostra e K o coeficiente de calibração que depende do aparelho.

No que respeita aos processos assinalados por O e D, representam respectivamente processos de oxidação, processo exotérmico e decomposição, processo endotérmico. Nesta gama de temperaturas os termogramas são de interpretação bastante complexa uma vez que em ambos os processos ocorrem fenómenos que produzem distorções no termograma. Quer a decomposição que ocorre em atmosfera inerte, quer a oxidação, que ocorre em presença de atmosferas oxidativas, como o ar, ou fontes de oxigénio e, na decomposição da amostra, precedida de processos oxidativos, podem usar-se técnicas complementares de modo a caracterizar o processo como é o caso do TG-EGA ou DSC-EGA. A inclusão das análises EGA, do inglês Evolved Gas Analysis, permite pelo acoplamento de instrumentos de espectroscopia de massa ou cromatografia gasosa ao aparelho de análise térmica, a deteção e identificação dos gases formados no decorrer do processo térmico.

3.6.3.1.2. Equipamento utilizado

A técnica de DSC é relativamente recente, iniciando a sua existência em 1963, quando Perkin-Elmer definiu o primeiro sistema DSC, cujo modelo foi designado por DSC-1. Atualmente, e como já anteriormente foi referido em consequência das evoluções tecnológicas, existe uma variada gama oferta de equipamentos no mercado. Estes podem agrupar-se de acordo com o seu princípio operacional, formando dois grupos: de fluxo de calor e de potência compensada, representados nas figuras 28 A e B.

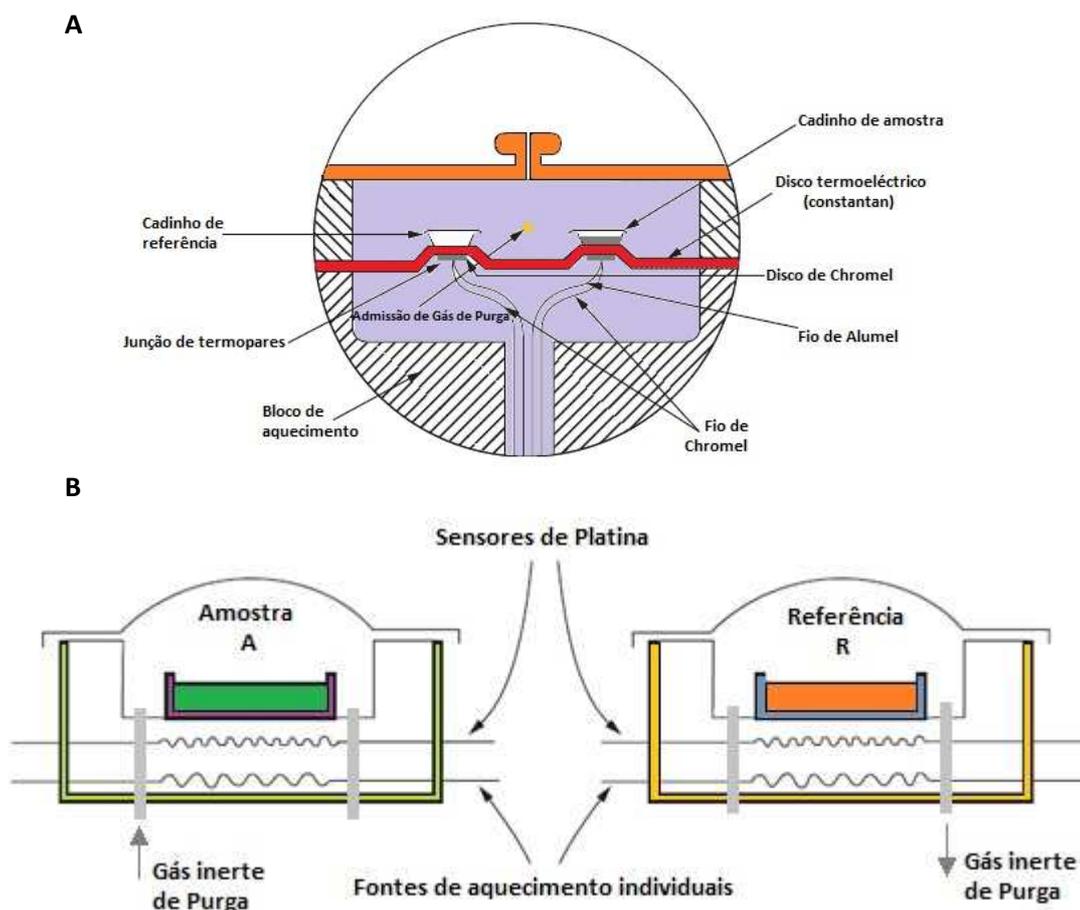


Figura 28- Esquemas representativos de equipamentos DSC; A- Fluxo de calor; B- de compensação de potência; Figuras adaptadas de [22].



Figura 29- Equipamento DSC utilizado, Mettler Toledo DSC 821e.

O DSC de fluxo de calor é constituído por uma célula na qual estão colocados os cadinhos de referência e de amostra, envolvidos por um bloco de aquecimento que funciona como uma fonte única de calor. Sendo deste modo a amostra e a referência aquecidas pela mesma fonte de energia. Ambos os cadinhos são assim aquecidos de modo uniforme promovendo uma maior estabilidade da linha de base obtida na medida em que elimina flutuação de temperatura que poderiam ocorrer se o aquecimento fosse realizado em separado.

Este tipo de instrumento baseia o seu funcionamento na diferença de temperatura registada entre a amostra e a referência em função do fluxo de calor fornecido, ou em função do tempo a temperatura controlada. A diferença de temperatura entre a referência e a amostra é proporcional à variação do fluxo de energia calorífica (dQ/dt) entre os materiais.

Os aparelhos cujo seu funcionamento se baseia na compensação de potência, possuem os cadinhos de amostra e referência colocados em diferentes compartimentos de um composto de platina e ródio, detentores de fontes de aquecimento e sensores próprios. Ambos os compartimentos se localizam sobre um bloco a temperatura constante. Assim fixando a velocidade de aquecimento e o fornecimento de potência elétrica a cada um dos compartimentos, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é nula. Deste modo, quando ocorre uma variação de temperatura num dos cadinhos, usualmente no de amostra, esta é devida a um fenómeno térmico (endo ou exotérmico). Esta é recebida pelo amplificador diferencial que fornece uma potência de compensação de forma a restabelecer o equilíbrio térmico entre os compartimentos. Esta é avaliada e registada pelo software do aparelho. O DSC utilizado no laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho, é do tipo de Fluxo de calor, é um equipamento Mettler Toledo DSC 821e.

O seu forno revestido de prata, possui um fluxo de gás de purga inerte, árgon, que para além de remover produtos voláteis resultantes da decomposição das amostras e evitar a deposição de cristais de gelo podem ser formados durante a realização de análises a temperaturas inferiores a 0°C , evita ainda a existência de reações de oxidação colaterais indesejáveis ao longo do ensaio. Este possui um suporte

constituído por uma material condutor térmico que pode ser metálico ou cerâmico que incorpora na sua superfície os sensores de temperatura. As amostras são preparadas em cadinhos comerciais que podem ser confeccionados por diversos materiais que garantam um bom contacto térmico entre o cadinho e o termopar de cobre-constantan. Os cadinhos utilizados eram de alumínio uma vez que os ensaios realizados não excedem os 400°C e são constituídos por uma base e uma tampa que são seladas após a indução da amostra. Acoplado ao DSC encontra-se um crióstato LabScan, que permite a redução da temperatura do forno de análise até 60°C negativos. A unidade de controlo de temperatura permite selecionar a temperatura a que se realiza a análise ou variá-la de forma programada. Existe um outro conjunto de termopares que mede a temperatura do forno, permitindo controlar a velocidade de aquecimento ou manter a temperatura do forno nas análises isotérmicas.

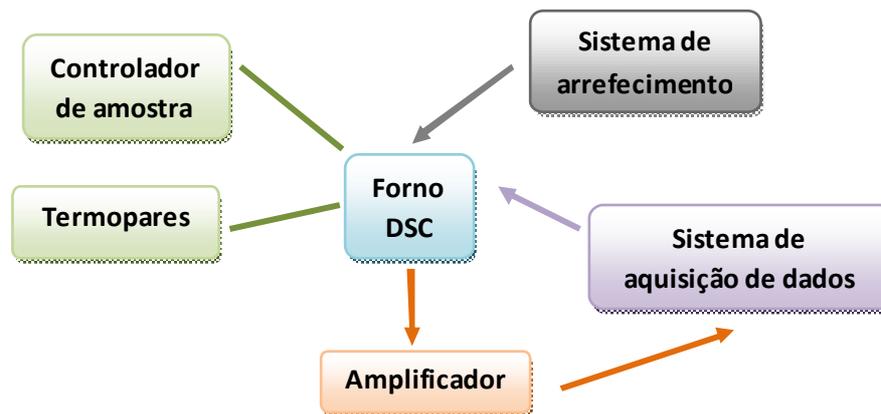


Figura 30- Diagrama representativo do funcionamento e dos componentes presentes num equipamento DSC.

Tal como todos os equipamentos de análise também o DSC necessita de calibrações periódicas de modo a garantir a precisão a credibilidade dos resultados obtidos. Para tal, é sequencialmente seguido o procedimento contido no manual do aparelho [25]

De acordo com as indicações fornecidas pelo fabricante, antes de realizar qualquer procedimento de calibração, dever-se-á realizar um “check” ao equipamento. Este consiste num procedimento que permite avaliar a exatidão do aparelho, devendo ser periodicamente efetuado, como também sempre que é substituído o sensor ou qualquer outro componente do equipamento.

Para tal foi inserido no forno o cadinho que possui uma amostra de Índio ou Zinco (amostra) e o vazio (referência), e efetuado um varrimento de 120 a 180°C. Foi posteriormente comparado o valor obtido para o onset da temperatura e da entalpia de fusão e com o valor fornecido pelo fabricante, obtido para uma amostra padronizada. No caso dos valores obtidos não estarem induídos no intervalo de especificado pelo fornecedor procedeu-se a um novo “check”. Apenas no caso de após a segunda verificação, os valores diferirem do intervalo fornecido, foi necessário realizar a calibração do DSC.

A calibração do aparelho de DSC consistiu no reajuste de três parâmetros: determinação do Tau Lag, e calibração da escala de temperatura e da escala de fluxo de calor.

A determinação do Tau Lag do aparelho de DSC consistiu na determinação da constante de tempo em que foi estabelecido o equilíbrio de temperatura entre o sensor e o forno. Esta determinação baseou-se na avaliação da temperatura onset de fusão de uma substância pura, neste caso o Índio, a diferentes velocidades de varrimento térmico.

A calibração da escala de temperatura foi efetuada com um cadinho de alumínio que possuía no seu interior, em compartimentos separados, amostras de massa conhecida de Índio, Chumbo e Zinco, e como referência um cadinho vazio. O programa de varrimento de temperatura utilizado foi de 30-500°C, com diferentes velocidades de varrimento térmico, cuja duração foi de aproximadamente 160 min. Os parâmetros característicos do sensor de Pt₁₀₀, A, B e C, foram obtidos a partir das temperaturas onset de fusão dos três metais, que foram respetivamente 156.6, 327.4 e 419.5. A equação 12 estabelece a relação existente entre esses valores e a resistência [25]

$$R = A + B \times T + C \times T^2$$

Equação 12

Os respetivos parâmetros obtidos são transferidos para a configuração do sistema automaticamente.

No que respeita à calibração do fluxo de calor, foi realizado um varrimento de temperatura entre 120 e 180°C, a um cadinho contendo uma massa de Índio exatamente conhecida (amostra), tendo como referência um cadinho vazio. O ensaio foi repetido seis vezes de modo a poder calcular a média da sensibilidade calorimétrica ($E_{\text{Índio}}$) sendo esta comparada com o valor fornecido pelo fabricante. O novo valor de sensibilidade calorimétrica foi posteriormente introduzido nas configurações do sistema.

O aparelho DSC utilizado possui a opção da realização de um método de calibração total. Este consistiu na calibração simultânea dos três parâmetros anteriormente descritos. Para tal foi usado um cadinho de amostra que possuía em compartimentos separados, massas conhecidas de Índio, Zinco e Chumbo e um cadinho vazio como referência.

Com o intuito de remover impurezas e contaminantes que pudessem encontrar-se depositadas no sensor, este foi periodicamente submetido a um processo de limpeza. O processo consistiu num varrimento térmico na qual foram induídas três rampas, uma de aquecimento de 25 a 500°C a 20°C/min, seguida de uma de arrefecimento 500 a 25°C a 20°C/min, finalizada por uma isotérmica a 500°C durante 10 min. Este programa foi efetuado com apenas o cadinho de referência no forno. Após cada limpeza foi realizado um “check” ao aparelho, e caso o valor de temperatura onset de fusão do Índio obtido, não estivesse induído no intervalo de temperatura especificado pelo fabricante, o aparelho era submetido a um novo programa de calibração total.

3.6.3.1.3. Preparação das amostras

O processo de preparação das amostras de SPE para a realização de análises de DSC, iniciou-se na câmara de luvas de caracterização, onde secções circulares com cerca de 4mm de diâmetro foram recortadas do filme de SPE e introduzidas num cadinho de 40 µL de volume. O cadinho (base e tampa) foi previamente seco na estufa a 60°C por um período mínimo de 48h e a sua tampa perfurada, de modo a permitir a saída de material volátil produzido durante a análise térmica. O cadinho foi seguidamente NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

pesado e introduzido num frasco de vidro, sendo transferido para a câmara de caracterização, onde lhe foi colocado o disco de SPE.

O conjunto foi transferido para a câmara de preparação onde se encontra a prensa (Mettler ME-27330) que permite a selagem do cadinho. Seguidamente, com o auxílio de uma pinça, a tampa foi levemente pressionada de modo a melhorar o contacto entre o cadinho e a amostra, por redução do seu volume interno.

O conjunto foi de seguida retirado da câmara preparativa e o cadinho selado, foi pesado. Por diferença de massas, entre o cadinho vazio e o selado, foi calculada a massa da amostra de SPE a analisar.

Finalmente, o cadinho foi transferido para o forno DSC, onde foi realizada a análise. A caracterização foi efetuada sujeitando a amostra a variações de temperatura compreendidas entre -60°C e 350°C à velocidade de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ou $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de acordo com o objetivo da análise a realizar. Durante a análise o forno foi continuamente atravessado por um fluxo de argon de aproximadamente $50\text{mL}/\text{min}$.



Figura 31- Imagens do forno do equipamento DSC utilizado, com os seus cadinhos.

3.6.3.2. Análises Termogravimétricas (TGA)

3.6.3.2.1. Fundamentação da técnica

A termogravimetria é uma técnica que permite efetuar a avaliação da perda de massa associada a um processo de transição ou degradação térmica, em função da temperatura ou do tempo, quando uma substância é sujeita a um programa controlado de temperaturas numa atmosfera controlada [26, 27].

As variações de massa resultam da rutura/formação de várias ligações de carácter físico ou químico a elevadas temperaturas que promovem a formação de produtos voláteis ou de produtos de reacção mais pesados como é o caso da oxidação dos metais.

Os resultados experimentais são obtidos sob a forma de curvas termogravimétricas, nas quais se registam no eixo das ordenadas a percentagem de perda de massa em função da temperatura ou do tempo, no eixo das abcissas.

O registo obtido permite identificar propriedades características dos materiais, tais como transformações físico-químicas que ocorrem a uma determinada temperatura quando as substâncias são sujeitas a um varrimento térmico. Estes processos encontram-se diretamente relacionados com a massa e estrutura molecular da amostra, no entanto, podem ser influenciadas quer pela velocidade de aquecimento, quer pela atmosfera presente no forno.

A figura 32 ilustra um conjunto de curvas termogravimétricas realizadas em amostras de 10 mg, numa atmosfera de azoto com uma velocidade de 5°C/min. Pela sua observação é possível verificar as diferenças comportamentais de diferentes substâncias quando sujeitas a um varrimento térmico.

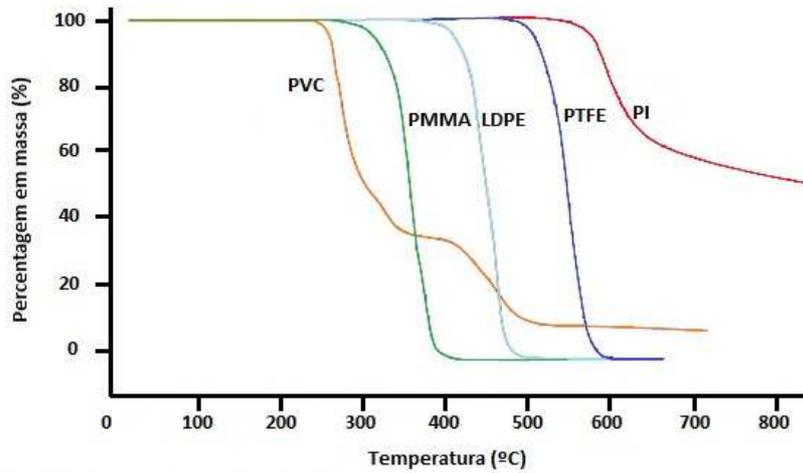


Figura 32- Curvas de TGA de diferentes polímeros; Figura adaptada de [28].

3.6.3.2.2. Equipamento utilizado

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera inerte num equipamento TGA Rheometric Scientific TG 1000, instalado no laboratório de eletrólitos sólidos poliméricos.

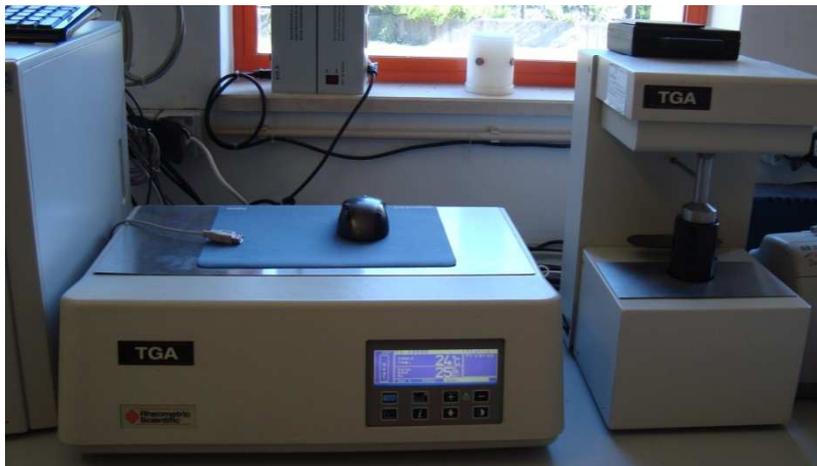


Figura 33- Equipamento TGA utilizado, TGA Rheometric Scientific TG 1000.

O componente mais importante no equipamento termogravimétrico é a termobalança capaz de medir a massa da amostra em função do tempo e temperatura.

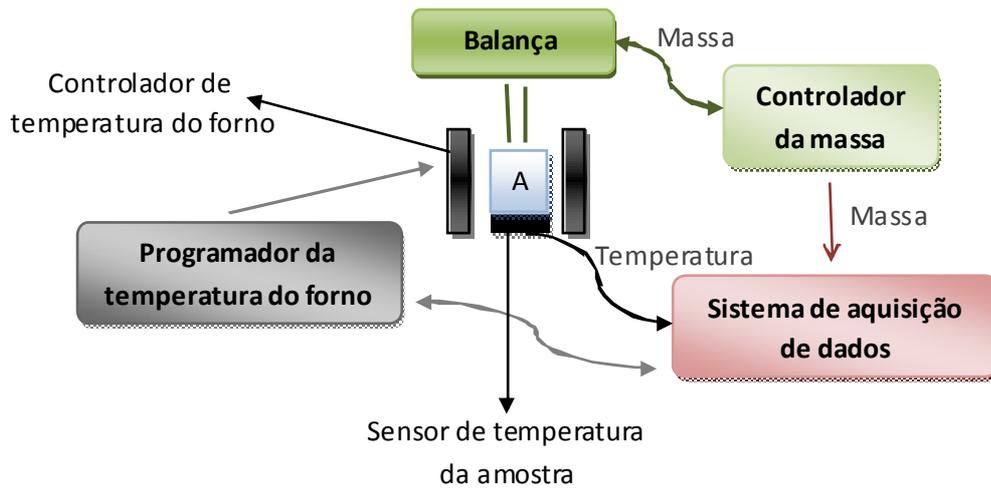


Figura 34 A- Diagrama representativo de um equipamento TGA; Esquema adaptado de [22].

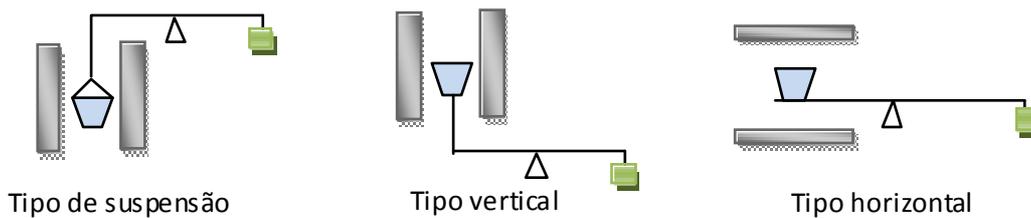


Figura 34 B- Esquemas das diferentes arquiteturas possíveis para uma termobalança; adaptado [29, 30].

A figura 34 A, apresenta um esquema representativo de um equipamento TGA, em que a balança acoplada ao forno, é disposta superiormente à amostra. Esta é uma micro-balança que permite obter valores de massa com elevada sensibilidade. O forno possui ainda um sistema de controlo da atmosfera no seu interior. O controlo de atmosfera permite a realização de ensaios em atmosfera inerte, sob fluxo de argón, o que reduz significativamente a ocorrência de processos oxidativos. No entanto permite também a realização de ensaios numa atmosfera oxidativa, fluxo de ar atmosférico, o que permite observar a extensão da degradação térmica quando se encontram em curso processos oxidativos.

Existem atualmente no mercado um número significativo de equipamentos de análise termogravimétrica, que diferem em algumas características como a temperatura máxima de aquecimento e a arquitetura da sua termobalança. A termobalança pode ser de três tipos: tipo de suspensão, tipo vertical e tipo horizontal, esquematicamente representadas na figura 34 B. O equipamento utilizado nos ensaios reportados é do tipo de suspensão.

Todas as arquiteturas apresentam vantagens e desvantagens quanto à aplicação em equipamentos de análises termogravimétricas. As do tipo de suspensão são dotadas de elevada resistência à vibração e elevada sensibilidade de medição, devido à estabilidade da linha de base. No entanto, a medição da temperatura não é realizada de forma direta. No que respeita às do tipo vertical, possuem menor estabilidade vibracional apresentando ruído na curva térmica no entanto, a temperatura é medida diretamente e são as mais adequadas para acoplar a aparelhos de DTA. As do tipo horizontal possuem medição da temperatura e regulação do fluxo de gás facilitado, por outro lado apresentam variação da sensibilidade da balança e uma dilatação do braço com o aquecimento.

As amostras de SPE a analisar foram colocadas num cadinho, com cerca de 6mm de diâmetro, que se encontra suspenso num filamento ligado à balança. O cadinho pode possuir várias formas e constituintes. O tipicamente utilizado na análise de polímeros é constituído por platina, uma vez que suporta temperaturas superiores 800°C, não apresentando qualquer oxidação mesmo operando em atmosfera oxidativa. No que respeita à sua forma esta tem que ser adequada à arquitetura do forno, como também ao volume de amostra a analisar [22].

No que respeita ao programador de temperaturas, este deve garantir uma vasta gama de velocidades de aquecimento ou arrefecimento, como também permitir a realização de ensaios isotérmico, pela manutenção da temperatura constante.

Tal como ilustrado no esquema da figura 34, existe ainda um sistema de aquisição de dados que ligado a um PC permite a recolha dos resultados que posteriormente são analisados e tratados através de um “software” adequado.

Existem diversos fatores que podem afetar os resultados obtidos numa análise de TGA, estes encontram-se resumidos na tabela 6, [22], podendo estar relacionados com alterações provocadas na leitura da massa ou da temperatura.

Tabela 6- Fatores que podem afetar os resultados obtidos numa análise de TGA

Massa	Temperatura
Flutuação e expansão térmica da amostra	Velocidade de aquecimento
Turbulência e correntes de convecção no interior do forno	Condutividade térmica
Ocorrência de reações e condensação	Entalpia dos processos
Efeitos eletrostáticos e magnéticos no mecanismo da balança	Arquitetura Amostra-Forno-Sensor
Variação da estabilidade eletrónica	

Como qualquer outro aparelho de análises também o equipamento de TGA deve ser periodicamente calibrado, de modo a minimizar erros experimentais. Este procedimento tal como no caso do DSC, anteriormente descrito, divide-se em três procedimentos de aplicação independente, foram eles a tara da balança e a calibração da escala gravimétrica e da escala de temperatura [31].

O fator mais importante no TGA é a linearidade das medições de massa, isto é, qualquer percentagem de perda de massa deve ser medida com a mesma reprodutibilidade e precisão. Deste modo, são efetuados dois procedimentos de calibração relacionados com este fator.

A tara da balança, realizada bianualmente, consiste no ajustar o braço da balança para a sua posição de equilíbrio quando se coloca o cadinho vazio suspenso no filamento.

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

No que respeita à calibração da escala gravimétrica, ou seja da massa, esta foi realizada com maior frequência de modo a garantir a exatidão das análises termogravimétricas efetuadas. Utilizando o software do aparelho, foi efetuado o zero da massa tendo suspenso o cadinho vazio no filamento de ligação à balança. Posteriormente foi colocado no cadinho uma massa padrão de 10,0 mg, sendo introduzido o seu valor no software de calibração, sendo que a massa foi calibrada por comparação do valor registado com o valor da massa padrão.

A calibração da escala de temperatura foi realizada com menor frequência. Existiam dois métodos de efetuar esta calibração, um dos quais se baseava nas propriedades ferromagnéticas dos materiais e nos seus pontos de Curie, e o segundo que se baseava na temperatura de fusão de metais padrão de elevada pureza tal como os definidos na escala Internacional de temperaturas [32, 22]. Num termograma de TGA é necessária uma variação de massa, pelo menos momentaneamente, nos pontos de fusão bem definidos, para a aplicação do segundo método proposto. O valor das temperaturas de fusão poderá ser determinado pelo método proposto por McGhie em 1983 [33, 34].

O primeiro dos métodos citados foi o utilizado na calibração do equipamento do laboratório de eletrólitos poliméricos. Este método aplica a termomagnetometria (TM) de modo a detetar temperaturas bem definidas de transições magnéticas como referido pelos autores Norem et al. [35] em 1970, Gam et al. [36] em 1980 e Gallagher et al. [37] em 2003.

Para a calibração foi utilizada uma massa de níquel que foi colocada no cadinho de platina, posteriormente suspenso no filamento da balança. O forno foi posteriormente fechado e circundado por um conjunto cilíndrico no qual foram colocados 4 ímanes. O conjunto foi usado com o intuito de induzir uma atração magnética equivalente à redução de 16% da massa de níquel (amostra) [22]. A amostra de níquel foi submetida a varrimento térmico de 300-400°C a 10°C/min.

A temperatura de transição observada, também designada por ponto de Curie, é definida como o desaparecimento da atração magnética, deste modo à temperatura

do final do processo passamos de um material com propriedades ferromagnéticas para um paramagnético.

O valor obtido para a temperatura onset da transição observada e os fornecidos pelo fabricante foram introduzidos na configuração do equipamento, sendo finalizado o processo. Esta calibração foi realizada periodicamente de modo a manter a reprodutibilidades dos ensaios e as configurações do fabricante.

3.6.3.2.3. Preparação das amostras para estudos termogravimétricos

Tal como no caso da preparação para a realização de análises de calorimetria diferencial de varrimento, também esta se iniciou na câmara de luvas de caracterização. Frascos de amostra foram identificados e posteriormente introduzidos na câmara de caracterização. Nesta, foram recortados círculos de SPE com um diâmetro aproximado de 5mm, e colocados no interior dos respectivos frascos. Estes foram retirados da câmara, e após a abertura de cada um dos frascos a amostra foi rapidamente transferida para o cadinho aberto de platina e suspensa na termobalança. A rapidez empregue no procedimento de transferência deveu-se à minimização do contacto da amostra com a atmosfera do laboratório. Após o encerramento do forno foi aguardado um período de purga pelo gás inerte no interior do forno antes de se iniciar a análise.

Os ensaios foram realizados sob atmosfera de árgon numa gama de temperatura entre 30 e 700°C com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Após cada 10 ensaios foi aplicado um processo de limpeza com o intuito de remover produtos de degradação que possam dificultar o normal funcionamento do forno. Este consistiu num varrimento térmico entre 30 e 900°C a uma velocidade de 20°C/min, também sob atmosfera de árgon. Para além deste procedimento de limpeza, a coluna superior, pela qual o filamento passa da balança ao cadinho de amostra, foi sujeita a limpeza com etanol. A limpeza decorreu in loco, ou foi removida para uma extração mais cuidada dos resíduos que se encontram presos às paredes da coluna.

O cadinho de platina após cada ensaio foi sujeita a aquecimento com um maçarico de modo a remover os produtos de degradação do ensaio. Foi periodicamente colocado numa solução cromo-sulfúrica para eliminar resíduos resistentes. A permanência nesta solução ocorreu por períodos não inferiores a 8 dias.

O fluxo de água que percorreu o aparelho, com a função de o arrefecer, foi precedido por um sistema de filtração de modo a remover as impurezas presentes na água de abastecimento público. O filtro foi substituído periodicamente de modo a produzir um fluxo de água constante e a impedir a introdução de resíduos no equipamento que o pudessem danificar.

Para além das manutenções anteriormente descritas foi ainda realizada mensalmente uma verificação e substituição das tubagens exteriores de água e gás de modo a evitar fugas.

3.6.4. Estudos realizados por Fotoluminescência e Absorção

3.6.4.1. Fundamentação da técnica

A Luminescência é um fenómeno que pode ser fisicamente descrito como a emissão quântica de energia luminosa, por um átomo excitado, quando este volta a seu estado de equilíbrio. Isto é, um processo não térmico no qual um qualquer material absorve energia, emitindo posteriormente radiação visível ou próxima do visível, cujo comprimento de onda é superior ao da radiação absorvida, uma vez que existem outras formas não-radiativas de perda de energia, tais como o calor e a vibração. O termo luminescência engloba uma gama de fenómenos nos quais se incluem a fluorescência e fosforescência. Estes diferem apenas no intervalo de emissão de luz que no primeiro caso cessa imediatamente após a remoção da fonte de excitação e no segundo permanece após essa remoção.

A fotoluminescência depende da absorção de fótons cuja energia pode ser calculada através da equação 13:

$$E = h \nu , \text{ sendo que } h \text{ é a constante de Planck e } \nu \text{ é a frequência. Equação 13}$$

Os fótons que interagem com a matéria são selecionados de acordo com a sua energia que terá que ser igual à existente entre os estados eletrônicos em que ocorre a transição [38, 39].

De acordo com o esquema cinético proposto por Bricks [38, 40] existem vários mecanismos que podem permitir à molécula regressar ao seu estado mínimo de energia, ou seja, ao seu estado fundamental.

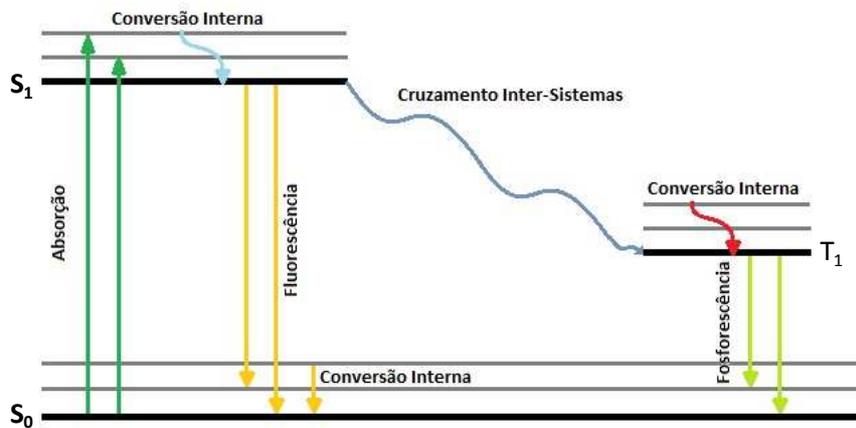


Figura 35- Esquema cinético (Processos radiativos e não radiativos).

As transições representadas na figura podem ser de dois tipos, as transições radiativas resultam em emissão de radiação e as transições não radiativas, em que a desativação se dá através de processos de libertação de calor para o ambiente.

A figura faz referência a alguns termos vulgarmente utilizados na análise da técnica, tais como: cruzamento intersistemas (do inglês, intersystem crossing - ISC), que representam transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidades de spin diferentes e conversão interna (do inglês, internal conversion - IC) que representam transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Estes processos representam transições não radiativas. É importante referir, que nem todas as transições são permitidas, uma vez que

transições que envolvam multiplicidade de spin são proibidas pela regra de seleção do spin [38-40]. Deste modo, a absorção envolvendo um estado tripleto é proibida pela regra de seleção de spin, segundo a qual as transições permitidas envolvem a promoção de elétrons sem alteração do spin ($\Delta S = 0$). O relaxamento das regras de seleção do spin pode ocorrer através de acoplamento spin-órbita forte, que ocorre com iões de terras raras.

No processo de fluorescência verifica-se a transição de um eletrão do estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 , enquanto no processo de fosforescência a transição ocorre a partir do estado T_1 , sendo esta última bastante mais morosa o que promove a longevidade do processo de fosforescência após a remoção da fonte de excitação. O traçado do espectro de absorção da amostra é realizado numa gama de c.d.o. sendo a luz transmitida pela amostra registada na mesma região. O espectro de absorção corrigido pode ser calculado pela seguinte fórmula, equação 14.

$$S_{\text{abs}} = \frac{S_{\text{exp}}}{S_{\text{fonte}}} \quad \text{Equação 14}$$

onde S_{exp} se refere ao espectro de absorção não corrigido e S_{fonte} à emissão da fonte.

O processo de fotoluminescência pode ser resolvido com o tempo. Esta técnica envolve o uso de uma fonte de excitação pulsada na qual a deteção espectral ocorre após o pulso emissivo. Esta técnica permite avaliar o processo de fotoluminescência ao longo do tempo após ocorrer a emissão (avaliação dinâmica). Permitindo ainda estabelecer diferentes emissões e componentes de excitação em distintas escalas de tempo [38-40].

3.6.4.2. Detalhes experimentais

As análises de fotoluminescência foram desenvolvidas na Universidade de Aveiro.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro com dupla excitação modular, com uma fonte de emissão monocromática TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a um NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

fotomultiplicador R928 Hamamatsu com um modo de aquisição direta. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de Xe com 450W. O espectro de emissão foi corrigido de acordo com a detecção e a resposta espectral do espectrofluorímetro. Do mesmo modo, o espectro de excitação foi corrigido de acordo com a distribuição da intensidade da lâmpada recorrendo a um fotodíodo de detector de referência.

No que respeita às curvas de decaimento emissivo foram obtidas recorrendo a um setup utilizado para espectros de luminescência usando uma lâmpada pulsada de Xe-Hg (pulso de 6 μ s a cada 20-30 μ s).

3.6.5. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

3.6.5.1. Fundamentação da técnica

A microscopia eletrónica de varrimento (em inglês, *scanning electronic microscopy-SEM*) produz imagens de elevada resolução da superfície de uma amostra. O microscópio eletrónico de varrimento é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. Estas possuem um carácter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos eletrões, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. São deste modo, bastante úteis no exame da estrutura da superfície da amostra.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento consiste na emissão de feixes de eletrões por um filamento de tungsténio (elétrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV, que permite a variar a aceleração dos eletrões, e também provoca o aquecimento do filamento. Os eletrões gerados saem da fonte e embatem na superfície da amostra sendo espalhados inelasticamente pelos seus átomos. A interação dos eletrões com a amostra produz eletrões emitidos (secundários), raios-X característicos, eletrões retrodispersados e eletrões Auger. São os eletrões secundários e os eletrões retrodispersados os responsáveis pela imagem obtida pois resultam da interação na zona superficial da amostra. Os primeiros, uma vez que se encontram confinados a

uma pequena zona próxima da zona de impacto, permitem a obtenção de uma melhor resolução da imagem obtida [41-43]. Os raios-x emitidos permitem obter informação quantitativa e qualitativa da amostra, permitindo obter por exemplo, a composição química da amostra.

A resolução espacial das técnicas de SEM (de 20 nm a 1 nm), depende de um elevado número de condicionantes relacionadas maioritariamente com propriedades dos equipamentos. Comparativamente à microscopia eletrónica de transmissão (em inglês, transmission electronic microscopy, TEM), esta técnica apresenta uma baixa resolução [41]. No entanto, a SEM tem algumas vantagens, por exemplo, permite analisar uma área bem maior da amostra, os materiais podem ser usados “em bulk”, e, como já foi mencionado, disponibiliza uma variedade de modos que permitem conhecer a composição e a natureza da amostra [42, 43].

A espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) é uma técnica de microanálise química levada a cabo em conjunto com um microscópio eletrónico de varrimento (SEM). A técnica utiliza raios-x que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de eletrões, com o objetivo de caracterizar a composição elemental do volume de amostra analisado [41-43].

3.6.5.2. Detalhes experimentais

As análises de SEM, foram efetuadas na Universidade de Trás os Montes e Alto Douro recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento Philips-FEI Quanta 400, da figura 36, a uma tensão de aceleração elevada (25 kV).

Previamente à análise das amostras em filme, estas foram seccionadas, com auxílio de um bisturi.

As secções produzidas foram posteriormente colocadas sobre pinos de alumínio e fixadas com fita-cola de carbono. Foi de seguida depositada uma camada de Ouro/Paládio através do método de *sputtering* com recurso a um Depositador de

Ouro/Paládio (Polaron Range SC7620 Sputter Coater) de modo a tomar a amostra condutora [44].



Figura 36- Imagens do equipamento eletrônico de varrimento Philips-FEI Quanta 400, da UTAD.



Figura 37- Imagens do equipamento Depositador de Ouro/Paládio (Polaron Range SC7620 Sputter Coater), da UTAD.

Para a análise foi utilizado o modo Alto Vácuo, tendo sido usada uma pressão parcial no interior da câmara de 1,33 mbar e uma tensão de aceleração variável dependendo da condição das amostras. Efetuaram-se análises de composição química por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), tendo o tempo de aquisição e a área onde os espectros foram adquiridos sido iguais para todas as amostras. Para EDS a tensão de aceleração usada foi de 30 kv.

3.6.6. Difração de raios-X

3.6.6.1. Fundamentação da técnica

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de elevada energia e conseqüente reduzido comprimento de onda (0,01-10nm), apresentando valores comparáveis às distâncias NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

interatômicas nos cristais. Um difractograma de raios-X (XRD) é como uma impressão digital da amostra analisada, podendo identificar-se fases cristalográficas por comparação com difractogramas de referência. Esta técnica não destrutiva e bastante rápida apresenta como principal conclusão a identificação da composição cristalina e a pureza da fase [43, 45].

A difração de raios-X consiste na incidência de raios-X numa substância de estrutura, se esta for aleatória os raios dispersar-se-ão em todas as direções. No entanto se existirem planos cristalinos ordenados verificar-se-á a interferência construtiva dos raios-X em zonas preferenciais onde as ondas refletidas pelos diferentes planos se encontram em fase [43, 45]. Para que tal se verifique é necessário que exista uma certa relação entre o c.d.o. da radiação incidente, a distância entre os planos dos cristais (*distância interplanar*) e o ângulo de incidência, isto é, deve obedecer à lei de Bragg, que é definida pela seguinte equação 15:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Equação 15}$$

em que n é um número inteiro, dito ordem de difração, λ o c.d.o. da radiação incidente e d a distância entre planos dos cristais, como se pode ver na figura 38.

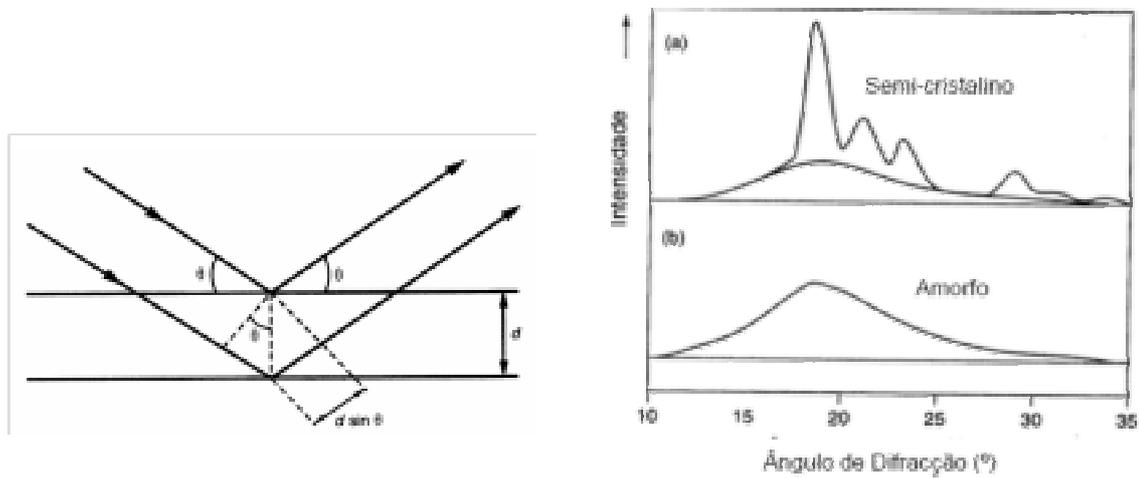


Figura 38 A- Representação esquemática do princípio de funcionamento dos XRD (lei de Bragg); B- Difractogramas de XRD característicos de materiais semicristalinos (a) e amorfos (b)).

O difractograma típico de uma amostra cristalina é caracterizado pela existência de picos finos [43, 45]. Observando a figura 38 B a), podemos verificar que os materiais semicristalinos também apresentam esse tipo de pico, sendo nestes casos possível determinar o tamanho médio da cristalite a partir do pico, através do uso da equação de Debye-Scherrer, equação 16:

$$d = \frac{0,9\lambda}{l_{ma} \cos \theta} \quad \text{Equação 16}$$

onde λ é c.d.o. da radiação de raios-X, l_{ma} é a largura a meia altura do máximo do pico de difração (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg.

No que respeita aos materiais amorfos [43, 45], os difractogramas exibem curvas largas arredondadas ou arcos se as regiões amorfas são parcialmente orientadas, figura B b). Tendo em conta a posição máxima no difractograma é possível determinar a distância intermolecular do material amorfo, utilizando a equação de Scherrer modificada, equação 17:

$$L = \frac{l\lambda}{A \cos \theta} \quad \text{Equação 17}$$

onde A , em radianos, é a área integrada do pico e l é a sua intensidade.

3.6.6.2. Detalhes experimentais

As análises de difração de Raios-X, foram efetuadas na Universidade de Trás os Montes e Alto Douro recorrendo a um difratómetro PAN'alytical, X'Pert Pro equipado com Difração de Raios-X com detetor X'Celetor e monocromador secundário, presente na figura 39. As amostras de filme de SPE foram seccionadas e colocadas sobre um suporte metálico como se pode ver na figura, sendo fixas.

O molde foi colocado no respetivo suporte e posteriormente no interior da câmara que foi posteriormente selada.

As medições de raios-X foram efetuadas à temperatura ambiente, utilizando um monocromador de radiação CuK_α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) segundo um intervalo de 2θ entre 5° e 60° .

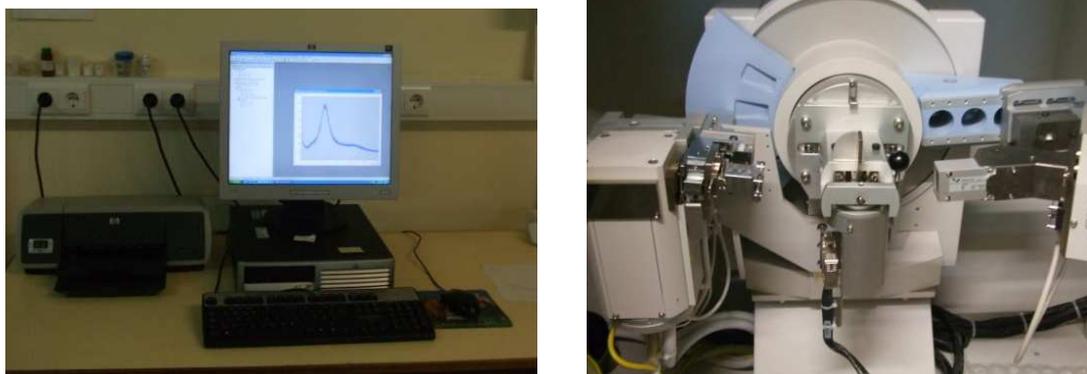


Figura 39- Imagens do equipamento difratómetro PAN'alytical, X'Pert Pro equipado com Difração de Raios-X com detetor X'Celerator e monocromador secundário, UTAD.



Figura 40- Imagem da fixação da amostra no molde metálico.

3.6.7. espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)

3.6.7.1. Fundamentação da técnica

A espectroscopia de infravermelhos baseia-se na vibração dos átomos e das moléculas. Sendo um espectro de IR obtido por passagem de radiação IR através de uma amostra e pela medida da fração de radiação que é absorvida pela amostra numa determinada energia. Esta absorção depende do momento dipolar (μ) da molécula [46, 47].

A radiação de IR incidente só pode ser absorvida se corresponder a uma vibração molecular em que haja alteração do μ da molécula. Se não se observar alteração do μ não é absorvida a radiação e o modo de vibração diz-se inativo.

A absorvância está relacionada com a concentração da espécie que absorve a radiação através da lei empírica de Beer-Lambert-Bouguer para uma dada frequência, equação 18:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc \quad \text{Equação 18}$$

em que T é a transmitância, I é a intensidade da radiação transmitida, I_0 é a intensidade de radiação incidente, ϵ é o coeficiente de absorção molar, b é o percurso percorrido pela radiação através da amostra (ou percurso ótico) e c é a concentração da substância que absorve a radiação.

As ligações podem vibrar segundo 6 modos distintos, vulgarmente designados por *stretching* assimétrico e *stretching* simétrico, *scissoring*, *rocking*, *wagging*, *bending* e *twisting* [46, 47].

A espectroscopia de IR é vulgarmente realizada utilizando a Transformada de Fourier (FTIR). Este método resulta da interação de dois feixes de radiação que geram o interferograma [46, 47]. Estes aparelhos são menos dispendiosos que os que realizam apenas análises de IR uma vez que possibilitam a análise simultânea da totalidade das frequências.

3.6.7.2. Detalhes experimentais

Previamente a qualquer manuseamento todo o material foi submetido a um processo de limpeza no qual se utilizou acetona.

Todas amostras foram preparadas de forma semelhante. Cada uma das amostras foi fracionada em secções de aproximadamente 2mg e colocada num almofariz, procedendo-se à sua maceração até ser obtido um pó finamente dividido. Posteriormente adicionam-se 175mg de brometo de potássio (KBr), macerando novamente até obter uma mistura homogénea. De seguida a mistura foi colocada no molde da prensa e coberta com o respetivo pino. O conjunto foi colocado numa prensa a uma pressão de 5 toneladas durante 5-10min, após este período a pressão foi aumentada para 10 toneladas onde permaneceu por 5 min. A pressão foi libertada e

molde, posteriormente retirado da prensa e a pastilha preparada removida do respetivo molde. O procedimento foi repetido para todas as amostras analisadas.

Previamente às análises de FTIR as pastilhas preparadas foram colocadas numa campânula de vácuo onde permaneceram durante a noite de modo a remover vestígios de água.

Cada uma das pastilhas foi posteriormente colocada no suporte e o conjunto transferido para o interior do espectrofotómetro. Os espectros foram registados à temperatura ambiente usando um espectrómetro Unicam, Research Series. Os espectros foram registados num intervalo de 4000-400 cm^{-1} com uma média de 150 varrimentos e a uma resolução de número de onda de 2/1 cm^{-1} .

3.7. Dispositivos electrocrómicos

O electrocromismo pode ser definido como uma alteração reversível das propriedades óticas de um material, induzida por uma estimulação eléctrica externa. Estes materiais alteram o índice de refração devido à injeção (ou extração) de iões, quando lhes é gerada uma diferença de potencial [48, 49]. Como resultado desta alteração verifica-se uma modificação na coloração do dispositivo electrocrómico.

Ao longo dos últimos dois séculos, e principalmente após o estudo patenteado em 1929, onde se relatava a alteração de cor devida a um mecanismo electroquímico, ocorrido através electrogeração de moléculas de iodo, muitos têm sido os grupos de investigação que voltaram o seu estudo para a produção destes dispositivos. Surgindo um novo facto bastante impulsionador em 1978, quando Mohapatra [50] apresentou um estudo no qual reportava a electroinserção reversível do ião lítio.

Um dispositivo electrocrómico é, basicamente, constituído por quatro ou cinco camadas, sequencialmente depositadas sobre um suporte, geralmente de vidro. Têm aplicações em janelas inteligentes “Smart Windows” e espelhos retrovisores de automóveis, sendo expectável que desperte um interesse crescente por parte da

indústria, uma vez que este tipo de revestimentos multicamadas revela uma elevada eficiência energética.

Estas janelas inteligentes “smart windows”, permitem modelar a luz visível e infravermelho próximo, favorecendo o controlo das condições térmicas dos edifícios, reduzindo gastos energéticos excessivos com o arrefecimento no verão e com o aquecimento no inverno.

Neste trabalho, foram incorporados eletrólitos preparados pelo método sol-gel e pelo método de deposição, na construção de protótipos de “Smart Windows”. Estes foram preparados e testados nos laboratórios do CENIMAT/I3N pertencente ao Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa.

3.7.1. Deposição do óxido condutor transparente (TCO)

Na preparação dos protótipos de dispositivos electrocrómicos foi depositado sobre o substrato um óxido condutor transparente (TCO), que desempenhará as funções de eletrodo inferior, onde posteriormente foi depositado o material electrocrómico.

O TCO foi depositado recorrendo à técnica de pulverização catódica por rádio-frequência (13,56MHz) assistida por magnetão, que se pode observar na figura 41. As deposições foram efetuadas de modo a obter espessuras médias de 200nm do TCO aplicado.

Foram testados protótipos que incorporavam diferentes tipos de TCO, tais como o GZO que consiste em óxido de zinco dopado com gálio e ITO que consiste em óxido de índio dopado com estanho. Sendo que as condições de deposição para estes materiais são ligeiramente diferentes e encontram-se resumidas na tabela 7.



Figura 41- Imagens do sistema de pulverização por rádio frequência assistida por magnetrão, CENIMAT/I3N

Tabela 7- Condições de deposição do filme de TCO.

TCO depositado Propriedade	GZO	ITO
Temperatura de deposição	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente
Distância ao alvo	10 cm	10 cm
Pressão de deposição	0,11 Pa	0,12 Pa
Potência	175W	5 W/cm ²
Fluxo de gás presente	Fluxo de árgon 20sccm	Fluxo de árgon 20sccm e oxigénio 0,4sccm
Fornecedor	Super Conductor Materials, Suffem, NY,	Balzers

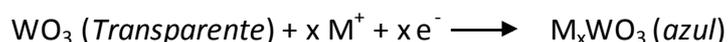
	USA.	
Propriedades do material fornecido	Filme (95:5 % (m/m) 5 cm de diâmetro	-

3.7.2. Deposição do material electrocrómico

À semelhança dos TCO também existem vários tipos de materiais electrocrómicos, que podem ser utilizados. Estes são essencialmente óxidos de metais de transição, sob a forma de filmes finos que demonstram atividade ótica quando sujeitos a campos magnéticos, radiação e calor, produzindo a ocorrência de fenómenos como o electrocromismo, fotocromismo e termocromismo, respetivamente. [48, 51]

O material electrocrómico mais estudado foi o óxido de tungsténio, WO_3 , também ele incorporado nos dispositivos testados. Este material apresentava excelentes propriedades responsáveis pela sua seleção, tais como o facto de oscilar entre uma tonalidade azul intensa no seu estado reduzido e uma transparente no seu estado oxidado, apresentar uma boa estabilidade e também reduzida toxicidade. Para além disso, foi economicamente mais acessível do que outros materiais com as mesmas propriedades como o óxido de Iridio (Ir_2O), e apresentava uma rápida transição entre os estados oxidado e reduzido.

A reação de redução associada com o efeito de coloração foi a seguinte:



em que M é um ião (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , etc) [52, 53].

A deposição da camada electrocrómica foi efetuada recorrendo a umas de duas técnicas disponíveis, a técnica de evaporação térmica resistiva e a de pulverização catódica por rádio frequência (13,56 MHz), assistida por magnetão, obtendo-se uma espessura média de aproximadamente 500nm.

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

O sistema de evaporação térmica resistiva, presente na figura 42, induziu uma câmara limpa localizada no CEMOP/UNINOVA.



Figura 42- Imagens do sistema de evaporação térmica resistiva, CENIMAT/I3N.



Figura 43- Imagens do sistema de pulverização catódica por rádio frequência (13,56 MHz), assistida por magnetron, CENIMAT/I3N.

Os depósitos foram efetuados a uma pressão de 1.2×10^{-3} Pa e a 1,03nm/s de velocidade, sendo efetuadas paragens de 5 min a cada 4 min de deposição, partindo de grânulos com pureza de 99,99% fornecidos pela Super Conductor Materials, EUA. A camada previamente depositada de TCO teve que ser protegida numa das zonas exteriores de modo a permitir posteriormente o contacto elétrico no dispositivo.

No que respeita à técnica de pulverização catódica por rádio frequência (13,56 MHz), assistida por magnetão, filmes de WO_3 também estes fornecidos pela Super Conductor Materials, EUA, de pureza de 99,99% e aproximadamente 300nm de espessura foram depositados sobre a TCO prévia. A deposição ocorreu à temperatura ambiente sob atmosfera de argon à pressão de 2,6 Pa. A potência aplicada manteve um valor constante 100 W, sendo a distância entre o substrato e o alvo de 10 cm.

3.7.3. Montagem dos dispositivos electrocrómicos

A célula electrocrómica foi composta por uma sucessão de camadas confinadas entre dois substratos. Sendo que, num dos substratos foi depositada uma camada de TCO seguida de uma de WO_3 e no outro uma camada de TCO que poderia ter sido seguida por uma de um contraelectrodo, um armazenador iónico que tem como função aumentar a estabilidade e durabilidade do dispositivo.

A montagem dos dispositivos diferiu ligeiramente com o método de preparação do eletrólito a testar. De modo a induzir na montagem um eletrólito preparado pelo método de deposição, foi recortada uma secção deste e colocada cuidadosamente sobre um dos substratos. De seguida, a montagem foi conduzida sobrepondo o segundo substrato, e pressionando ambas as faces do dispositivo de modo a garantir a aderência das mesmas e consequente contacto. No caso de o eletrólito a testar ser preparado pelo método sol-gel a sua aplicação foi realizada em solução. Verteram-se algumas gotas de eletrólito sobre o substrato que continha a deposição de TCO e WO_3 , e aguardaram-se algumas horas de modo a permitir a evaporação de algum solvente, aumentando a viscosidade da solução. Foi posteriormente sobreposto o segundo substrato e pressionado o conjunto de modo a obter uma distribuição homogénea da solução em todo o dispositivo e garantir o contacto entre os dois substratos. O dispositivo foi seco à temperatura ambiente por um período aproximado de 24 horas. Os protótipos construídos possuíam uma área de aproximadamente 2 cm^2 e encontram-se esquematizados na figura 44.

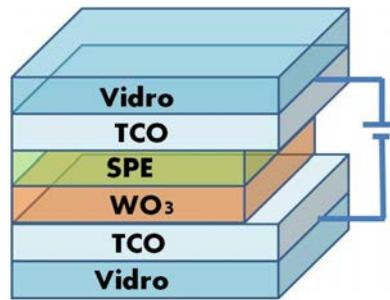


Figura 44- Esquema representativo da constituição de um dispositivo electrocrômico, em que TCO representa o Óxido condutor transparente (2 camadas), WO_3 o Óxido de tungstênio (1 camada), e SPE o eletrólito polimérico sólido (1 camada).

3.7.4. Caracterização dos dispositivos electrocrômicos por espectroscopia de UV/Visível

Uma das técnicas de caracterização utilizadas para a caracterização ótica dos dispositivos foi a espectroscopia UV/Vis. Esta técnica não destrutiva, permitiu determinar propriedades óticas do material, tais como a absorvância, transmitância e reflectância em função do comprimento de onda da luz incidente. Foi utilizada para efetuar a caracterização dos dispositivos que incorporavam SPE. Para tal foi registada a sua variação de transmitância no estado colorido e não colorido, para os diferentes comprimentos de onda analisados. As medições foram efetuadas num espectrofotómetro UV-3101PC da Shimadzu existente no CEMOP, figura 45, e os resultados obtidos foram apresentados sob a forma de um gráfico, designado espectro de transmitância.

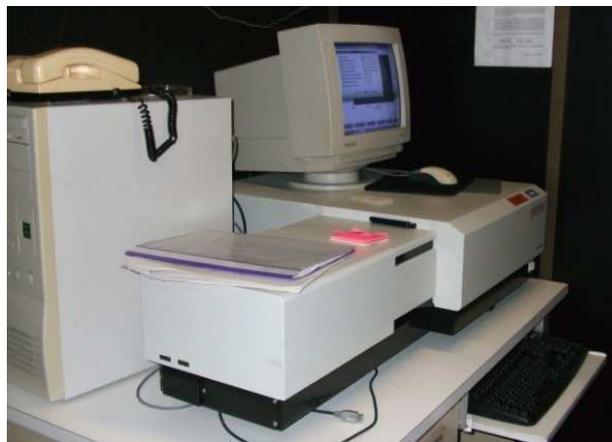


Figura 45- Imagem do espectrofotómetro UV-3101PC da Shimadzu, CENIMAT/I3N

O trabalho experimental não foi na sua totalidade desenvolvido no laboratório de eletrólitos poliméricos, assim na tabela 8 encontram-se resumidas as colaborações que permitiram a execução deste trabalho.

Tabela 8- Resumo das Técnicas realizadas em colaboração com outras Universidades.

Técnica	Local de Realização	Colaboradores
RMN	Universidade do Minho	Dra Marta Costa e Técnica de RMN
Fotoluminescência	Universidade de Aveiro	Doutora Rute Ferreira e Professor Luís Carlos
SEM	Universidade de Trás os Montes e Alto Douro	Professora Verónica Bermudez e Técnico da UME
Raio-X	Universidade de Trás os Montes e Alto Douro	Professora Verónica Bermudez e Técnico da UME
FTIR	Universidade de Trás os Montes e Alto Douro	Professora Verónica Bermudez e Doutora Mariana Fernandes
Dispositivos Eletrocrómicos	Universidade Nova de Lisboa	Professora Elvira Fortunato e Mestre Alexandra Gonçalves

3.8. Referências

- [1] Fiona M. Gray, em Solid Polymer Electrolytes- Fundamentals and Technological Applications, VCH Publishers, Reino Unido, 1ª edição, 1991.
- [2] C. J. R. Silva, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Portugal, 1996.
- [3] M. J. Smith, M.M. Silva em Química de Polímeros, J. Melo, M. Moreno, H. Burrows e M. Gil, eds, Imprensa da Universidade – Coimbra (2004)
- [4] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Dodot, em Fast-Ion Transport in Solids, editado por P. Vashishta, J. M. Mundy, G. Shenoy, Elsevier, Nova Iorque, 1979, pág 131.
- [5] C. J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc. Nova Iorque (1990).
- [6] S. C. Nunes, Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal, 2008.
- [7] P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, Journal of Power Sources 180 (2008) 607.
- [8] L. C. Rodrigues, P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, Optical Materials 31 (2009) 1467.
- [9] P. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, Journal of Materials Chemistry 20 (2010) 723.
- [10] M. B. Armand, em Current State of PEO-Based Electrolyte, in Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1, editado por J. R. MacCallum, Elsevier Applied Science, 1987, p. 1-22.
- [11] J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, J. R. M. Giles Makromol Chem Rapid Commun 7 (1986) 81-84.
- [12] C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth, J. R. M. Giles, Br. Polym. J. 20 (1988) 289–292.

- [13] B. Trathnigg, em *Size-exclusion Chromatography of Polymers*, ed. R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pág. 8008.
- [14] Smithers Rapra, acesso junho 2011 (<http://www.rapra.net/>).
- [15] Smithers Rapra, Relatório fornecido da análise das amostras.
- [16] R. Morrison, R. Boyd, em *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 13ª Edição, Lisboa, 1996, Cap. 17.
- [17] 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.
- [18] E. Skou, I. G. K. Andersen, E. K. Andersen em *Proton conductors*, P. Coloban, ed, 1992, Cap. 27, pág. 418-422.
- [19] K.-D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 353-358.
- [20] P. G. Bruce em *Polymer Electrolyte Reviews- 1*, J. R. MacCallum, C. A. Vincent eds, Elsevier, 1987, pág. 237.
- [21] *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, J. Ross Macdonald ed, John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos da América, 1987, cap 1.
- [22] *Thermal analysis of Polymers, Fundamentals and applications*, editado por Joseph D. Menczel e R. Bruce Prime, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, cap 2 e 3.
- [23] J. W. Dodd, K. H. Tonge, em *Thermal methods: analytical chemistry by open learning*, John Wiley & Sons, Reino Unido, 1ª Edição, 1987, Cap. 5.
- [24] W. M. Wendlandt, em *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 3ª Edição, 1986, Cap. 2 e 6.
- [25] Manual fornecido com o equipamento DSC- Mettler Toledo 821e.

- [26] J. R. MacCallum, *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers* editado por G. Allen e J. C. Bevington, Vol. 1, Chap. 37, Pergamon Press, Nova Iorque, 1989.
- [27] H. H. Willard, L. L. Merritt, Jr., A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis*, 5th Ed. Van Nostrand, Nova Iorque, 1974.
- [28] J. Chiu, *J. Appl. Polym. Symp.* 2 (1966) 25.
- [29] A. R. McGhie, em *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, editado por R. G. Linford, Elsevier Applied Science Publishers LTD, Inglaterra, 1990, Cap. 5.
- [30] Adélia Rocha e Luís Real em *Introdução à análise Térmica - Sua aplicação ao estudo dos polímeros*, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1991
- [31] Manual fornecido com o equipamento TGA- Rheometric Scientific TG-1000.
- [32] T. J. Quinn, em *Temperature*, 2ª edição, Academic Press, São Diego, 1990.
- [33] A. R. McGhie, *Anal. Chem.* 55 (1983) 987–991.
- [34] A. R. McGhie, J. Chiu, P. G. Fair, R. L. Blaine, *Thermochim. Acta* 67 (1983) 241–247.
- [35] S. D. Norem, M. J. O’Neill, A. P. Gray, *Thermochim. Acta*. 1, (1970), 29–34.
- [36] P. D. Gam, O. Menis, H. G. Wiedemann, (1980), em *Thermal Analysis*, editado por H. G. Wiedemann, Birkhäuser, Basileia, Vol. 1, pp. 201 – 206
- [37] P. K. Gallagher, R. Blaine, E. L. Charsley, N. Koga, R. Ozoa, H. Sato, S. Sauerbrunn, D. Schultze, H. Yoshida, Magnetic Task Group, ICTAC Committee for Standardization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 72, (2003) 1109–1116.
- [38] M. Karplus, R. N. Porter, em *Atoms and Molecules - An Introduction for Students of Physical Chemistry*, Benjamin-Cummings Publishing Company, Londres, (1970).

- [39] M. W., Hanna, em *Quantum Mechanics in Chemistry*, Benjamin-Cummings Publishing Company, Nova Iorque-Amesterdão, 2ª edição (1969).
- [40] J. B. Birks, em *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, Londres, 1970.
- [41] R. F. Egerton, em *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*, Springer Science Media Inc, USA, 2005.
- [42] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, em *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, Londres, 1988.
- [43] B. H. Stuart, em *Polymer Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [44] Unidade de Microscopia Eletrónica, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro visitado em junho 2011 (<http://home.utad.pt/~ume>).
- [45] W. L. Davidson em *Physical Methods in Modern Chemical Analysis – X-Ray Diffraction Methods Applied to Powders and Metals*, Vol. 2, Academic Press, 1980.
- [46] N. B. Coltup, L.H. Daly, S. E. Wiberly, em *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, São Diego, 1990.
- [47] D. A. Skoog, em *Principles of Instrumental Analysis, Physical Methods in Modern Chemical Analysis*, Holt, Rinehold Winston, Nova Iorque, 1971.
- [48] C.G. Granqvist, G. A. Niklasson, A. Azeens, *Appl. Phys. A* 89 (2007) 29.
- [49] C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol Cells* 60 (2000) 201.
- [50] S.K. Mohapatra, *J. Electrochem. Soc.* 125, 284 (1978).
- [51] C. M. Lampert, *Materials Today* (2004) 28.
- [52] M. Fernandes, L. C. Rodrigues, A. Gonçalves, R. A. Sá Ferreira, E. Fortunato, M. M. Silva, M. J. Smith, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, *Solid State Ionics*, a ceite para publicação 2011.

[53] M. Fernandes, S. S. Nobre, L. C. Rodrigues, A. Gonçalves, R. Rego, M. C. Oliveira, R. A. S. Ferreira, E. Fortunato, M. M. Silva, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3, 2953-2965.

Capítulo 4

Discussão e apresentação dos resultados

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização de eletrólitos poliméricos baseados em sais de lítio, como o LiClO_4 , LiTFSI , LiBF_4 , LiAsF_6 e LiSbF_6 . Os SPEs caracterizados foram preparados recorrendo a dois métodos de síntese distintos: o método de deposição e o processo sol-gel. O método de deposição foi aplicado na preparação dos sistemas baseados em poli(oximetilenoetileno) e em misturas de polímeros em diferentes proporções, poli(oximetilenoetileno) e poli(trimetileno carbonato). O processo sol-gel foi utilizado na preparação de SPEs baseados em matrizes híbridas de classe II. Estes materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos por uma rede siliciosa de cadeias de oligopolíeter de diferentes comprimentos de cadeia, sendo que a ligação estabelecida entre os diferentes componentes é do tipo ureia ou uretano.

Os estudos de caracterização da matriz polimérica de a-PEO são induídos na fase inicial deste capítulo sendo seguidos pelos resultados obtidos para os SPEs preparados pela dopagem com diferentes sais. De modo a produzir melhoramentos nas propriedades dos materiais sintetizados, a matriz de a-PEO foi combinada numa rede interpenetrante com a matriz de pTMC, cujos resultados da caracterização dos SPEs preparados pela dopagem com sais de lítio é apresentada de seguida. A secção seguinte deste capítulo comenta os resultados obtidos para materiais preparados com recurso ao método sol-gel, sendo inicialmente efetuada a caracterização de cada uma das matrizes híbridas e posteriormente da sua combinação com os diferentes sais.

Os estudos de caracterização dos SPEs foram efetuados utilizando as técnicas de Espectroscopia de Impedância Complexa, Calorimetria Diferencial de Varriamento, Análise Termogravimétrica e Voltametria Cíclica. Serão ainda apresentados resultados de testes preliminares de aplicação dos SPEs em dispositivos electrocrómicos.

4.2. Motivação

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de SPEs baseados em sais de lítio, para aplicação em dispositivos comerciais, como baterias do estado sólido, dispositivos eletrocrômicos ou sensores.

Ao longo do trabalho foram sintetizados SPEs utilizando abordagens distintas com o intuito de preparar SPEs com as propriedades mecânicas, térmicas e eletroquímicas mais adequadas à aplicação a cada um dos dispositivos comerciais. Tendo em conta as propriedades apresentadas pelo íon lítio, este é considerado, atualmente, um elemento essencial no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos mais eficientes, especialmente no que respeita à produção de baterias. A produção de outros dispositivos eletroquímicos, como por exemplo os dispositivos electrocrômicos poderá no entanto basear-se noutros cátions metálicos. Na preparação dos SPEs caracterizados neste trabalho foram utilizados diferentes sais de lítio como o LiClO_4 , LiTFSI , LiBF_4 , LiAsF_6 e LiSbF_6 , de modo a encontrar a formulação de eletrólito com melhor desempenho eletroquímico, térmico e mecânico. Para além disto, foi incorporada uma combinação de sais de lítio e európio de modo a valorizar as propriedades dos materiais pela indução de um elemento com propriedades luminescentes, potenciando a sua aplicação em dispositivos utilizados em técnicas de diagnóstico não evasivas.

4.3. Preparação e caracterização de SPEs baseados na matriz polimérica de poli(oximetilenoxietileno) a-PEO

4.3.1. A matriz polimérica

A matriz polimérica de poli(oximetilenoxietileno), também designada por POMOE ou a-PEO, foi sintetizada no laboratório de eletrólitos poliméricos da Universidade do Minho, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3. Esta pode ser processada sob a forma de um filme fino, flexível e transparente, com uma tonalidade ligeiramente amarelada, figura 1.



Figura 1- Filme da matriz hospedeira a-PEO, obtido pelo método de deposição.

A sua caracterização foi efetuada recorrendo a técnicas como a calorimetria diferencial de varrimento, análise termogravimétrica, cromatografia de permeação em gel e espectroscopia de ressonância magnética, processo foi realizado em colaboração com a Dra Paula Barbosa [1].

4.3.1.1. Caracterização térmica

Os resultados das análises térmicas encontram-se ilustrados nas figuras de 2 a 6. A matriz polimérica preparada é semicristalina, ocorrendo o seu processo de fusão a temperatura inferior a 16°C , figura 2, temperatura inferior à ambiente. Este facto dificulta a sua caracterização térmica pelo que os resultados obtidos demonstram a complexidade da matriz polimérica produzida. No entanto, o termograma presente na figura 2 demonstra que o polímero preparado apresenta carácter amorfo a temperaturas superiores a 20°C , tal como reportado por outros autores [2-5]. Este limite inferior de amorficidade permite considerar a matriz polimérica amorfa à temperatura ambiente e superiores potenciando a sua utilização na preparação de SPEs a aplicar em dispositivos cuja operação ocorra neste intervalo de temperaturas sem que se verifica a fusão de esferulites presentes na matriz de a-PEO.

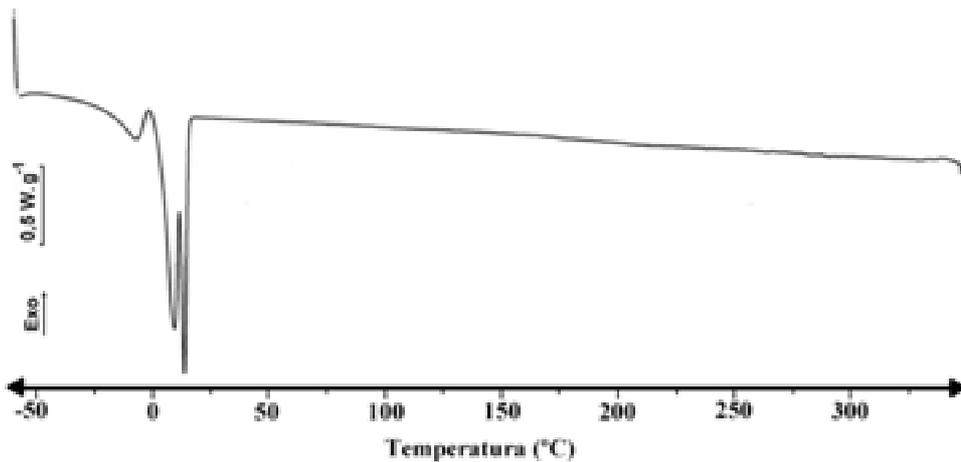


Figura 2- Termograma de DSC da matriz polimérica a-PEO.

De modo a eliminar o efeito da história térmica a amostra foi sujeita a dois ciclos de arrefecimento/aquecimento. O tratamento térmico realizado à amostra consistiu num arrefecimento até -60°C com uma velocidade de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido por aquecimento até 100°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo o segundo ciclo de tratamento, um arrefecimento até -60°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido por aquecimento a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 100°C , figura 3a), [6]. Da observação dos resultados obtidos é possível verificar a existência de um pico endotérmico próximo dos -6°C que corresponde à fusão dos cristais menos estáveis do polímero, seguida de uma recristalização a -1°C . É possível denotar, ainda, a ocorrência de dois outros picos a aproximadamente 10 e 14°C que são atribuídos à fusão de cristais mais perfeitos.

Outra das amostras foi sujeita a uma tentativa de tratamento de “annealing”, figura 3b). A amostra de matriz preparada foi sujeita a um tratamento isotérmico durante duas horas a -25°C , seguido de um aquecimento até 100°C com uma velocidade de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este tratamento foi realizado com o intuito de promover a observação de uma fusão única das cristalites presentes na matriz polimérica, no entanto tal como é possível observar na figura 3 este objetivo não foi completamente atingido. A temperatura de fusão obtida para a matriz produzida é inferior à temperatura ambiente o que dificulta o tratamento de “annealing” que deve ser realizado a uma temperatura compreendida entre a temperatura de transição vítrea e a de fusão [6], o que neste caso implicaria uma temperatura inferior a zero, que poderia proporcionar

indusão de gelo na amostra. Outro dos fatores que poderá ter inviabilizado o tratamento de “annealing” reside na sua duração, que deveria ter sido muito superior para permitir um rearranjo efetivo das cadeias poliméricas à temperatura do tratamento (-25°C). Este tratamento permitiu no entanto, observar a combinação de alguns dos picos de fusão anteriormente observados num único pico de fusão, mais largo que os anteriormente observados, centrado a cerca de 9°C, temperatura semelhante à apresentada para o PEG400 ($T_f=8^\circ\text{C}$) [4]. A entalpia de fusão da matriz polimérica preparada foi determinada na amostra sujeita a “annealing”, figura 3b), tendo sido obtido 39.97 J.g^{-1} , valor bastante inferior ao apresentado pela matriz de PEO ($\Delta H_f^0= 210.00 \text{ J.g}^{-1}$) [4]. Baseado na equação 1 [6] na qual se relaciona a entalpia de fusão da matriz preparada com a do PEO comercial, foi determinado o grau de cristalinidade da matriz preparada, sendo o valor obtido de aproximadamente 19%, valor semelhante ao reportado por outros autores [4].

$$\%C = \frac{\Delta H_{fusão a - PEO}}{\Delta H_{fusão PEO}^0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

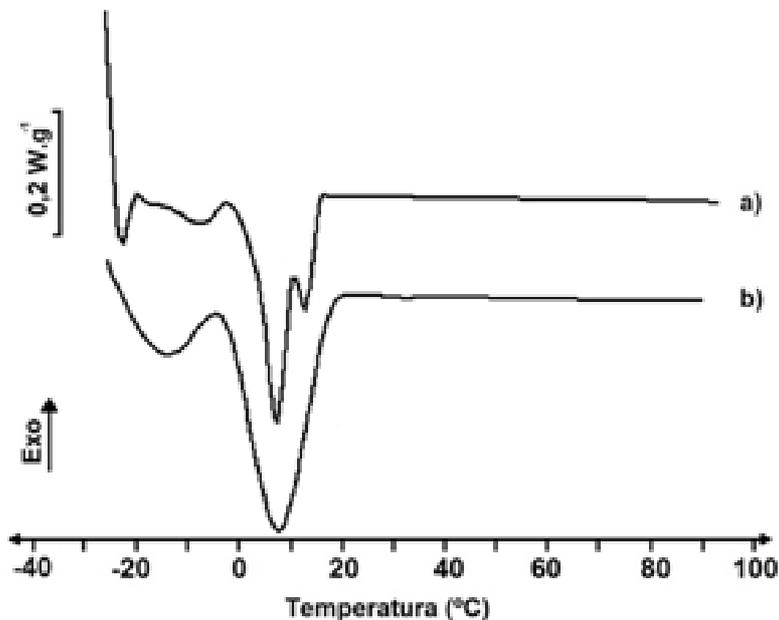


Figura 3- Termograma de DSC: a) no segundo varrimento de aquecimento; b) após tratamento de “annealing”.

O efeito da velocidade de varrimento no comportamento térmico da matriz polimérica preparada foi estudado e ilustrado na figura 4. A velocidades de aquecimento reduzidas, como resultado da recristalização durante o aquecimento, verifica-se a ocorrência de um pico endotérmico mais pronunciado correspondente à fusão dos cristais mais estáveis, observação semelhante à reportada por Nicholas e Pang [3,7]. O aumento da velocidade de varrimento proporciona o aparecimento de picos endotérmicos cada vez mais largos. O aumento da velocidade de varrimento promove uma variação mais rápida da temperatura da amostra, o que faz com que ocorra simultaneamente a fusão de diferentes tipos de cristais e não permite a recristalização durante o aquecimento [6]. Assim, a velocidades superiores torna-se impossível diferenciar os diferentes tipos de cristais presentes na amostra e a sua recristalização e nova fusão.

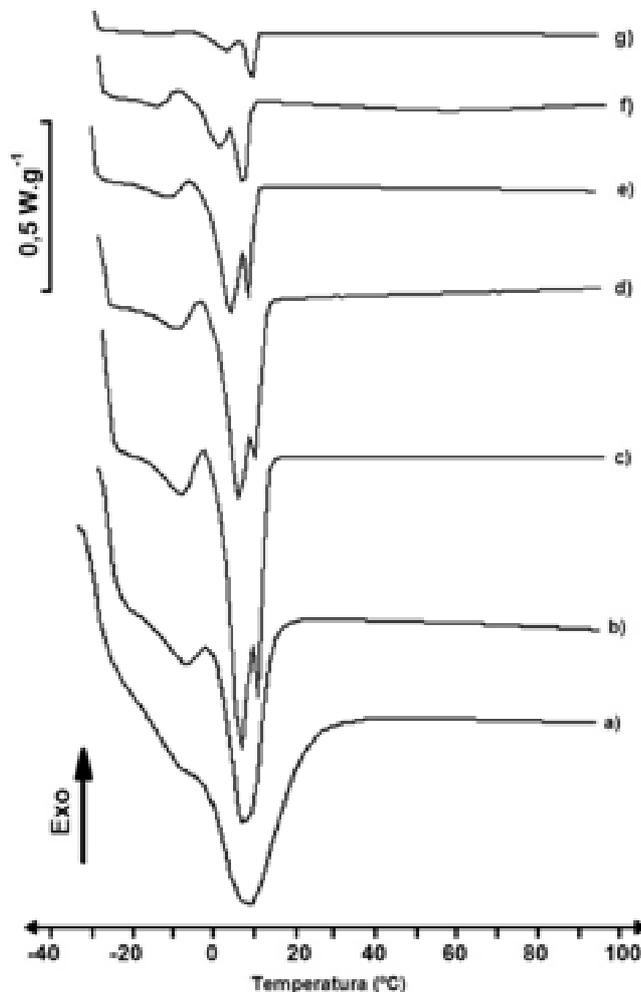


Figura 4- Termograma de DSC a diferentes velocidades de aquecimento: a) $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; b) $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; c) $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; d) $8^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; e) $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; f) $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; g) $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica foi determinada no 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°C , pela Dra Denise Bonemer. A T_g obtida para a matriz preparada, figura 5, é de -64.36°C , valor semelhante ao apresentado noutros estudos [3-5] e da mesma ordem de grandeza da apresentada pelo PEO comercial (-53°C).

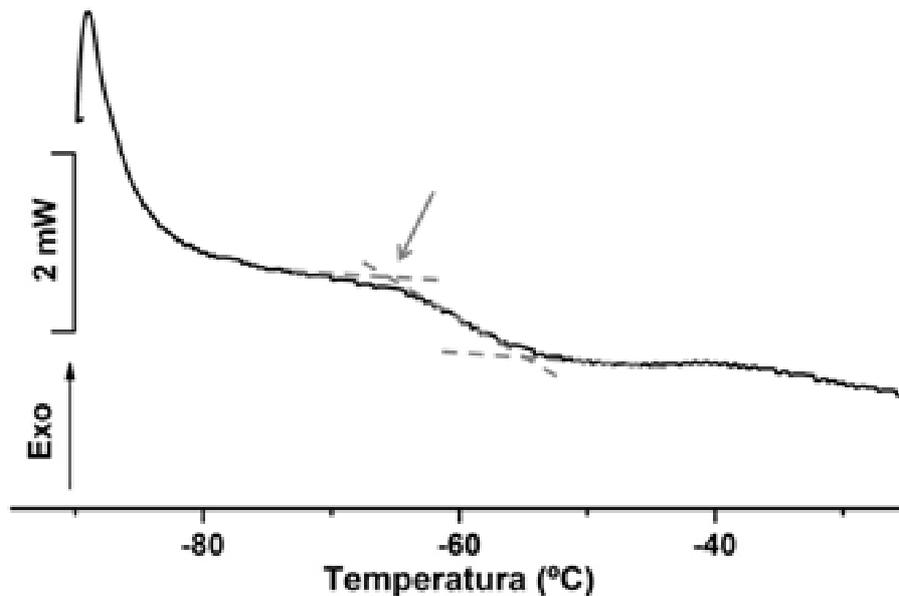


Figura 5- Termograma de DSC da matriz de a-PEO.

A observação da análise termogravimétrica da matriz polimérica de a-PEO, figura 6, demonstra uma reduzida perda de massa a aproximadamente 45°C associada possivelmente à remoção de solventes residuais provenientes da síntese do polímero. Pode ainda verificar-se que a degradação térmica ocorre em duas etapas, sendo que a primeira se inicia a aproximadamente 250°C e a segunda mais pronunciada a 440°C .

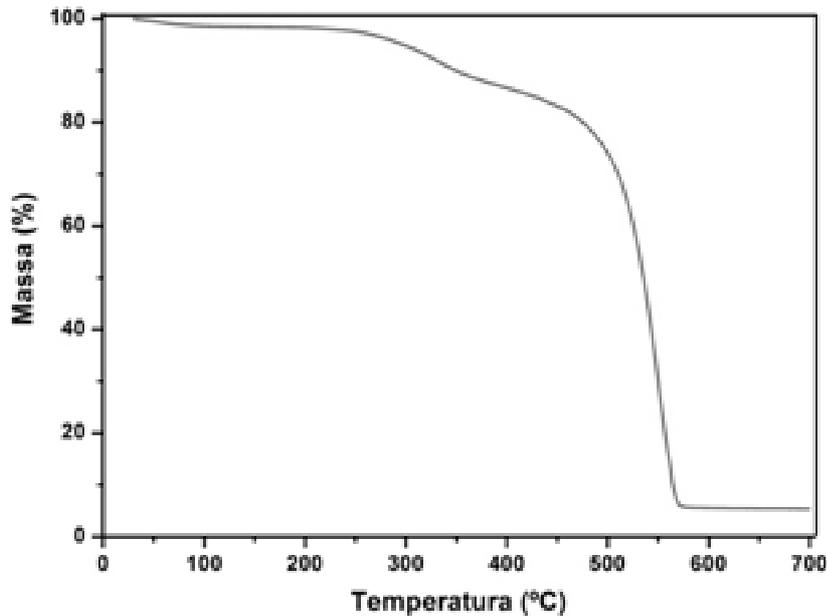


Figura 6- Termograma de TGA da matriz polimérica de a-PEO

4.3.1.2. Caracterização eletroquímica

Foi referido no capítulo 3, a inclusão de uma etapa final de purificação, a “Tangential Flow Filtration”, com o objetivo de remover possíveis impurezas ou contaminantes de massa molecular inferior à do polímero preparado. Deste modo, para avaliar a sua eficácia foi determinada a condutividade de ambas as amostras preparadas antes e após a fase final de purificação. Na figura 7, encontram-se ilustrados os registos obtidos para ambas as amostras. Verifica-se que na amostra sujeita a filtração ocorre uma redução significativa da condutividade registada, sendo que esta à temperatura ambiente é igual a $6.61 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$, uma vez que são removidos fragmentos de menor massa molecular e contaminantes iónicos presentes na amostra inicial. Este valor é, também inferior ao reportado por outros autores [8-10]. Esta observação permite evidenciar que a inclusão da etapa de purificação, no final do processo de síntese do polímero, reduz a concentração de impurezas iónicas presentes na matriz.

A estabilidade eletroquímica da matriz polimérica preparada foi estudada por voltametria cíclica, figura 8. O estudo realizado entre -2.0 e 7.0 V vs Li/Li⁺, com uma velocidade de 100 mV.s^{-1} , demonstrou que na região anódica a amostra é estável até

aproximadamente 4.5V. Verifica-se ainda que após a realização de varrimentos sequenciais a estabilidade do material se mantém praticamente inalterada.

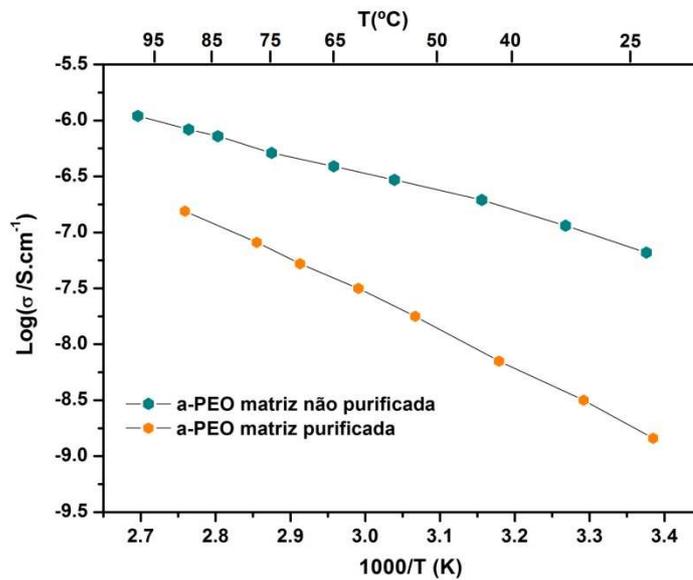


Figura 7- Variação do log da condutividade em função do inverso da temperatura para a matriz a-PEO.

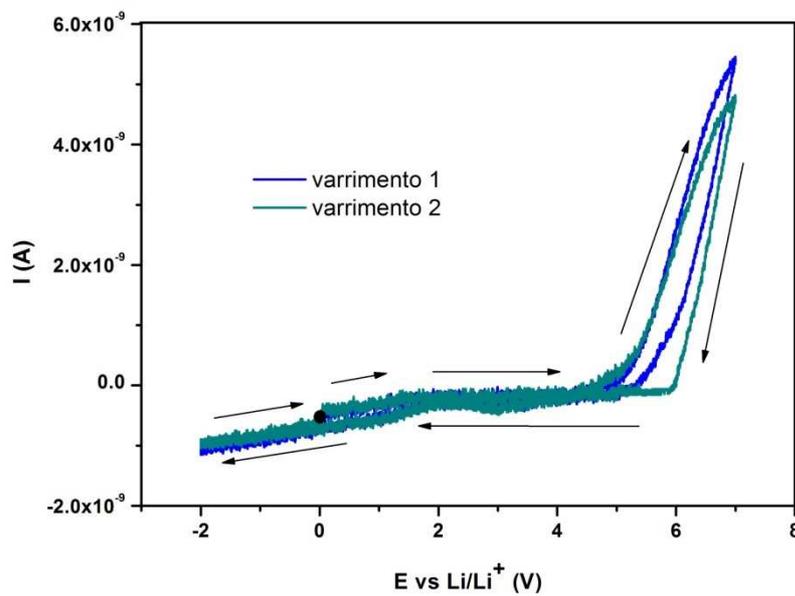


Figura 8- Voltamograma obtido para a matriz a-PEO.

4.3.1.3. Caracterização por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os resultados obtidos para a média da massa numérica e ponderal da massa molecular (M_n e M_m , respetivamente) tal como do índice de polidispersividade (M_m/M_n) obtidos pela técnica de GPC, encontram-se sumariados na tabela 1. Os cromatogramas apresentados na figura 9, ilustram os resultados obtidos por esta técnica, onde é possível observar a existência de um único pico de distribuição da massa das amostras analisadas. Este resultado diferencia-se dos anteriormente reportados por outros grupos de investigação [2-5, 11], que evidenciavam a existência de um outro pico mais reduzido, localizado a baixas massa moleculares ($M_m < 2000$). A existência deste pico de menores dimensões é atribuída a moléculas cíclicas pequenas, enquanto que o maior, que ocorre a massas moleculares mais elevadas ($M_m > 10^5$) se deve às longas cadeias poliméricas lineares. Esta observação permite conduzir que a inclusão da etapa de purificação por “Tangential Flow Filtration” possibilita um melhoramento no controle da distribuição da massa molecular do polímero obtido, na medida em que permite eliminar frações de baixa massa molecular. Uma vez que a mobilidade iónica depende das características do polímero hospedeiro, a matriz polimérica obtida, pelo procedimento descrito no capítulo 3, apresenta melhores propriedades mecânicas e elevada massa molecular.

Tabela 1- Valores de M_n , M_m e do índice de polidispersividade obtidos pela técnica de GPC para a matriz de a-PEO.

Amostra	M_n	M_m	M_m/M_n
Matriz de a-PEO (ensaio 1)	32700	118000	3.6
Matriz de a-PEO (ensaio 2)	31000	115000	3.7
Matriz de a-PEO (ensaio 3)	29900	115000	3.8

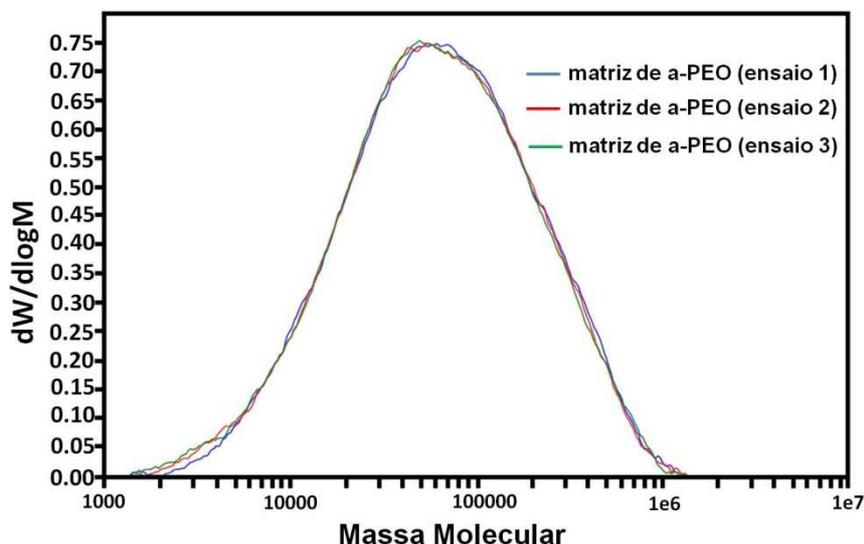


Figura 9- Cromatogramas da análise de GPC obtidos para a matriz a-PEO.

4.3.1.4. Caracterização por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear foram realizados com o intuito de confirmar a estrutura química proposta para a matriz preparada $-\text{[OCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{]}-$, em que $m=9$. Os resultados obtidos para a matriz polimérica preparada, espectros de ^1H e ^{13}C , encontram-se ilustrados nas figuras 10 e 11, sendo similares aos reportados por outros autores para polímeros de elevada massa molecular [4, 12]. No espectro de ^1H RMN prótão, figura 10, o multipeto observado a $\delta=3.62\text{--}3.72$ ppm é atribuído a prótões alquílicos, e o singleto observado a $\delta=4.73$ ppm ao prótão dos grupos hidroxilo terminais. No que respeita ao espectro de ^{13}C RMN, figura 11, são observados 6 carbonos alquílicos diferentes ligados a átomos de oxigénio ($\delta=66.84, 70.29, 70.42, 70.52, 70.62,$ and 95.52 ppm) [13, 14]. A caracterização espectroscópica obtida para a matriz preparada é semelhante à reportada por C. Booth et al [5].

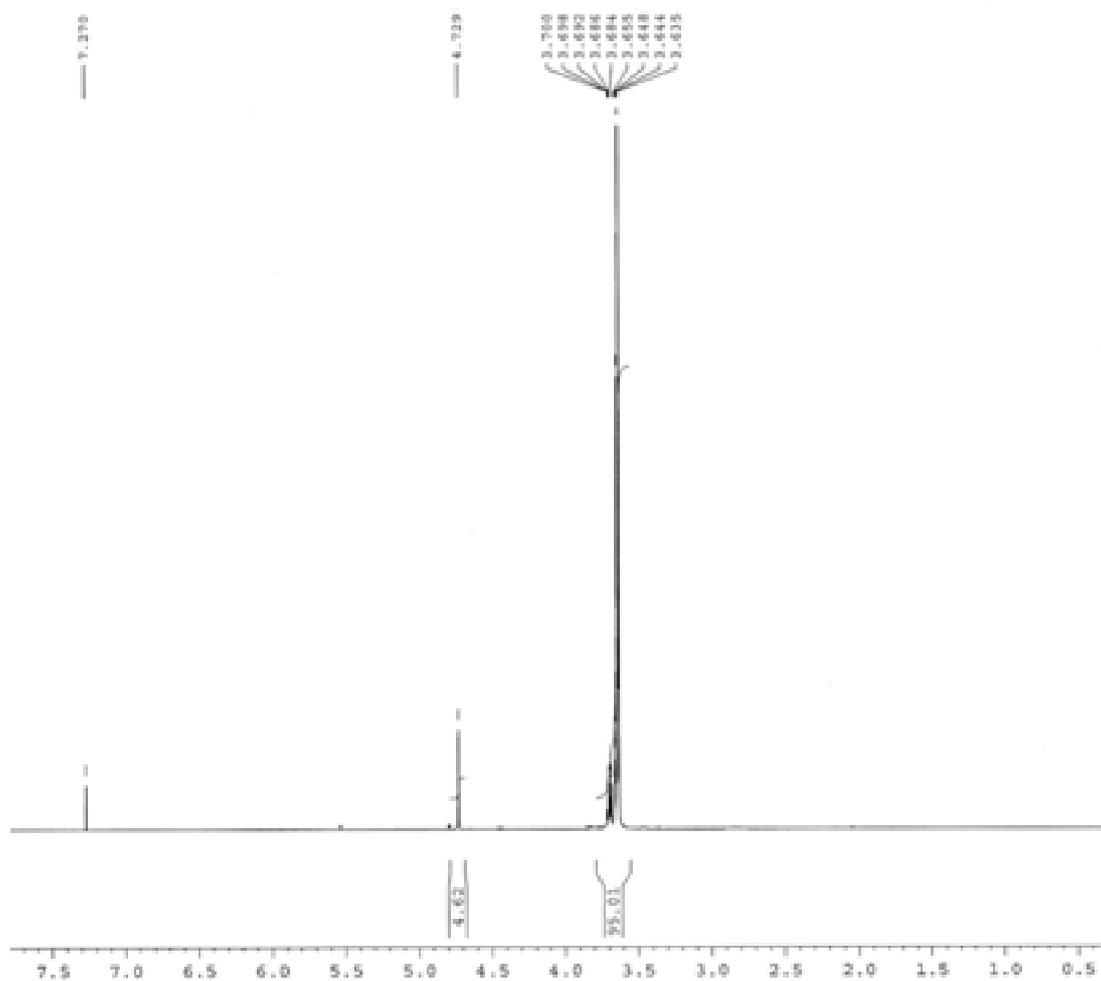


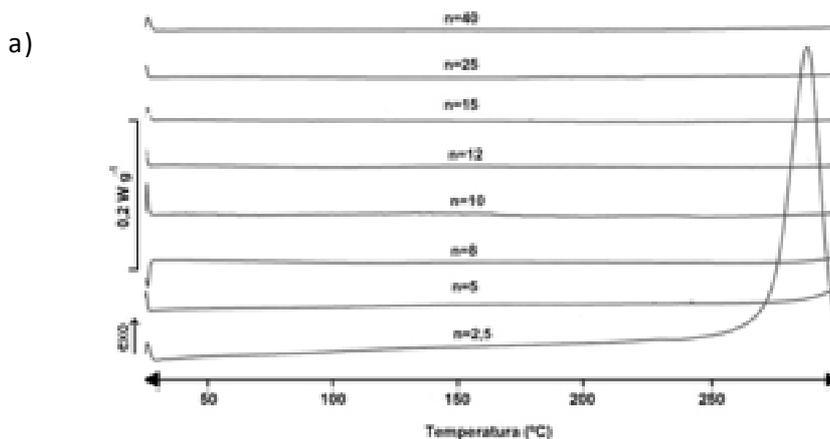
Figura 10- espectro de ^1H RMN a 400MHz da matriz a-PEO em CDCl_3 .



Figura 12- SPE dos sistemas a- PEO_nLiX : a) $n=8$ e $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$; b) $n=12$ e $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$; c) $n=15$ e $\text{X}^- = \text{SbF}_6^-$.

4.3.2.1. Caracterização térmica

Na figura 13 encontram-se ilustrados os resultados de DSC dos sistemas estudados. Estas sugerem, que os materiais preparados são, na sua maioria, completamente amorfos no intervalo de temperaturas estudado, uma vez que não se observam fenómenos térmicos associados à fusão quer da matriz hospedeira, quer de complexos polímero-sal. A exceção encontra-se no sistema a- $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$, cujas composições mais concentradas ($n \leq 5$) apresentam um pico endotérmico cuja temperatura “onset” se localiza próxima dos 101°C . Este fenómeno é semelhante ao observado por outros autores, que ao estudarem o sistema $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$ reportaram a existência de uma fase cristalina a $2 < n < 4$, cuja fusão ocorreria próxima dos 150°C [17, 18].



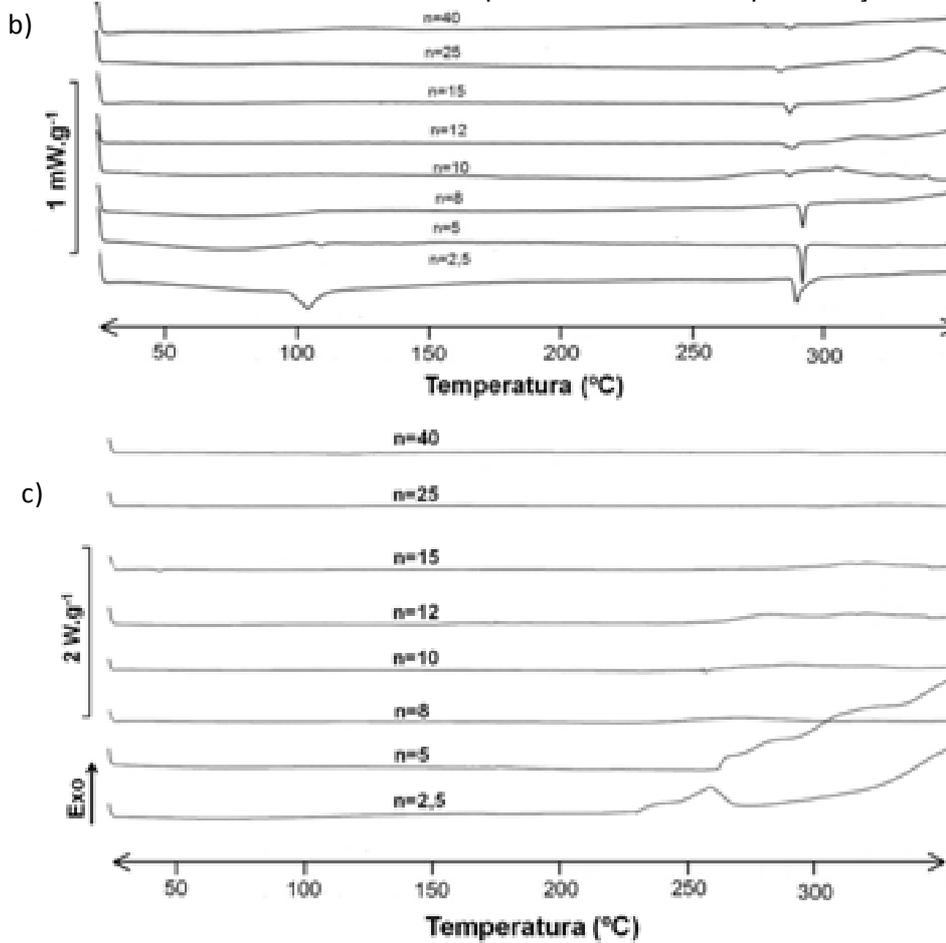


Figura 13- Termogramas DSC dos sistemas a-PEO_nLiX: a) X=ClO₄⁻; b) X=BF₄⁻; c) X=SbF₆⁻.

As análises de TGA dos SPEs baseados no sistema a-PEO_nLiClO₄, a-PEO_nLiBF₄ e a-PEO_nLiSbF₆ encontram-se nas figuras 14 e 15, e revelam que a temperatura “onset” de degradação da maioria dos eletrólitos poliméricos estudados é superior à da matriz hospedeira. No entanto a adição de sal interfere de forma distinta com a matriz polimérica, no sistema dopado com a-PEO_nLiClO₄, com exceção da amostra mais concentrada (n=2.5), a composição com n=40 é a amostra termicamente menos estável. Isto significa que a presença do sal LiClO₄ exerce um efeito estabilizador sobre a matriz a-PEO, atingindo um máximo de estabilidade para a composição n=15, comportamento distinto do apresentado pelo mesmo sal quando adicionada à matriz de PEO [19].

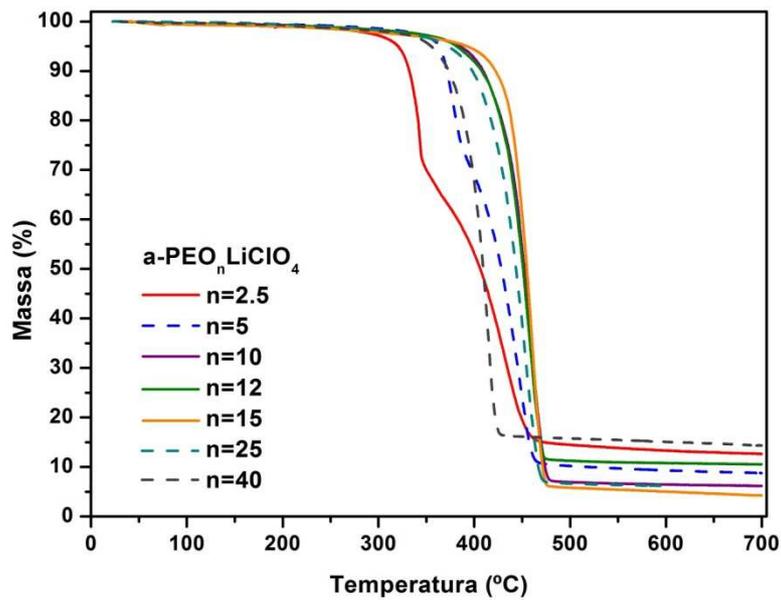


Figura 14- Termogramas dos sistemas a-PEO_nLiClO₄.

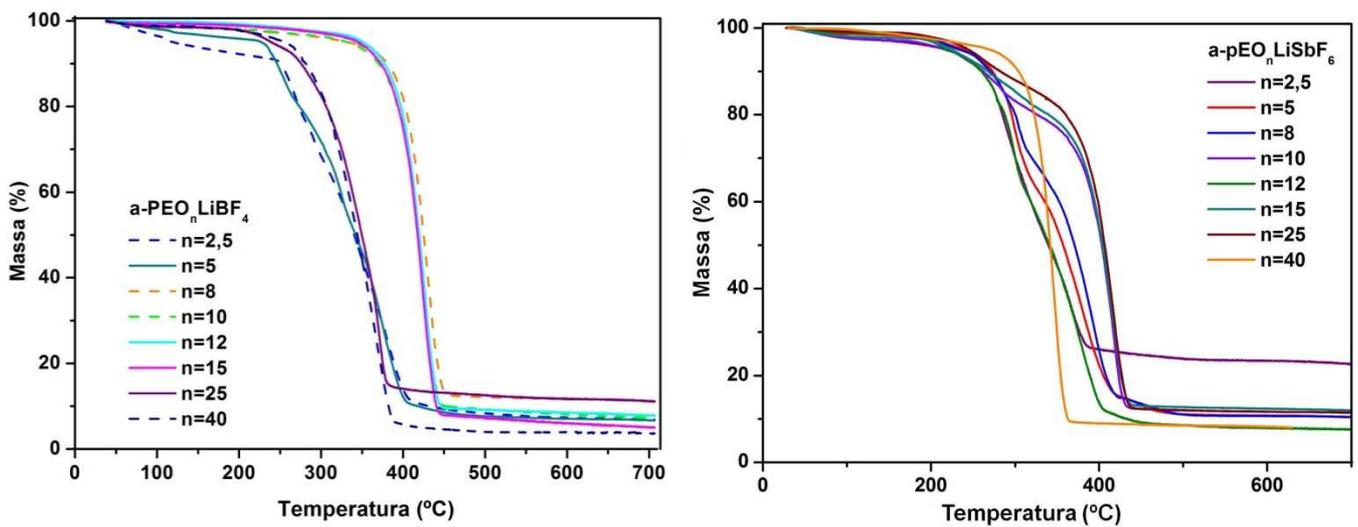


Figura 15- Termogramas dos sistemas a-PEO_nLiBF₄ e a-PEO_nLiSbF₆.

No que respeita aos sistemas a-PEO_nLiBF₄ e a-PEO_nLiSbF₆ as análises termogravimétricas ilustradas na figura 15, revelam que a presença dos sais LiBF₄ e LiSbF₆ provoca um evidente efeito desestabilizador, semelhante ao observado para os sistemas de PEO dopados com os mesmos sais [17, 18], para concentrações elevadas (n>8). Embora a estabilidade térmica das amostras preparadas seja superior à da matriz isolada, verifica-se um decréscimo da estabilidade para as amostras com maior quantidade de sal. Esta tendência verifica-se também noutros sistemas poliméricos dopados com sais de lítio como o PEO e o pTMC [19, 20, 15, 16], podendo ser devido à

interação estabelecida entre as cadeias poliméricas e os iões que enfraquecem as ligações intramoleculares da cadeia polimérica pela forte interação existente entre a cadeia e os iões provenientes da dissolução do sal. Deste modo a interação dos diferentes aniões com a matriz polimérica pode provocar efeitos claramente diferentes, alterando assim a estabilidade térmica dos materiais preparados.

A figura 16 ilustra as temperaturas de transição vítrea dos três sistemas preparados utilizando a matriz de a-PEO. Em qualquer um dos sistemas é possível denotar um acréscimo do valor da T_g com a adição de sal dopante. Este efeito é mais pronunciado para concentrações mais elevadas de sal ($n > 8$), evidenciando uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas, que poderá estar associado ao aumento da intensidade das interações entre as espécies iónicas adicionadas e os segmentos da cadeia polimérica (“ionic cross-linking”). Estes resultados são semelhantes aos observados por outros autores para a matriz polimérica a-PEO dopada com LiClO_4 [11,21].

4.3.2.2. Condutividade iónica

Os resultados da variação de condutividade iónica em função da temperatura, para os três sistemas estudados e cujas composições variam $2.5 \leq n \leq 40$, encontram-se ilustrados na figura 17.

Para qualquer um dos sistemas as composições apresentam uma variação não linear do logaritmo da condutividade em função da temperatura, comportamento tipicamente observado para amostras com carácter amorfo, tal como as analisadas. Este comportamento contrasta com o comportamento semicristalino apresentado pelo PEO comercial que normalmente apresenta duas zonas de variação linear da condutividade associadas à fusão da componente cristalina do polímero hospedeiro [17,22]. O comportamento verificado nas análises de condutividade é concordante com os resultados obtidos pelos DSC anteriormente apresentados.

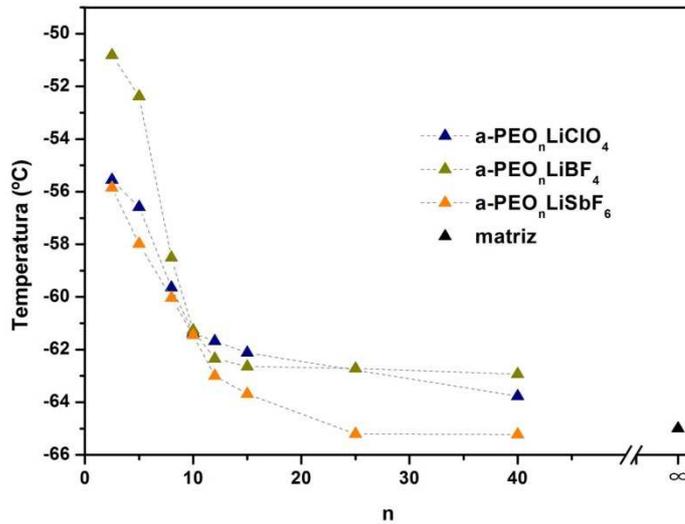


Figura 16- Temperatura de transição vítrea dos sistemas a-PEO_nLiX.

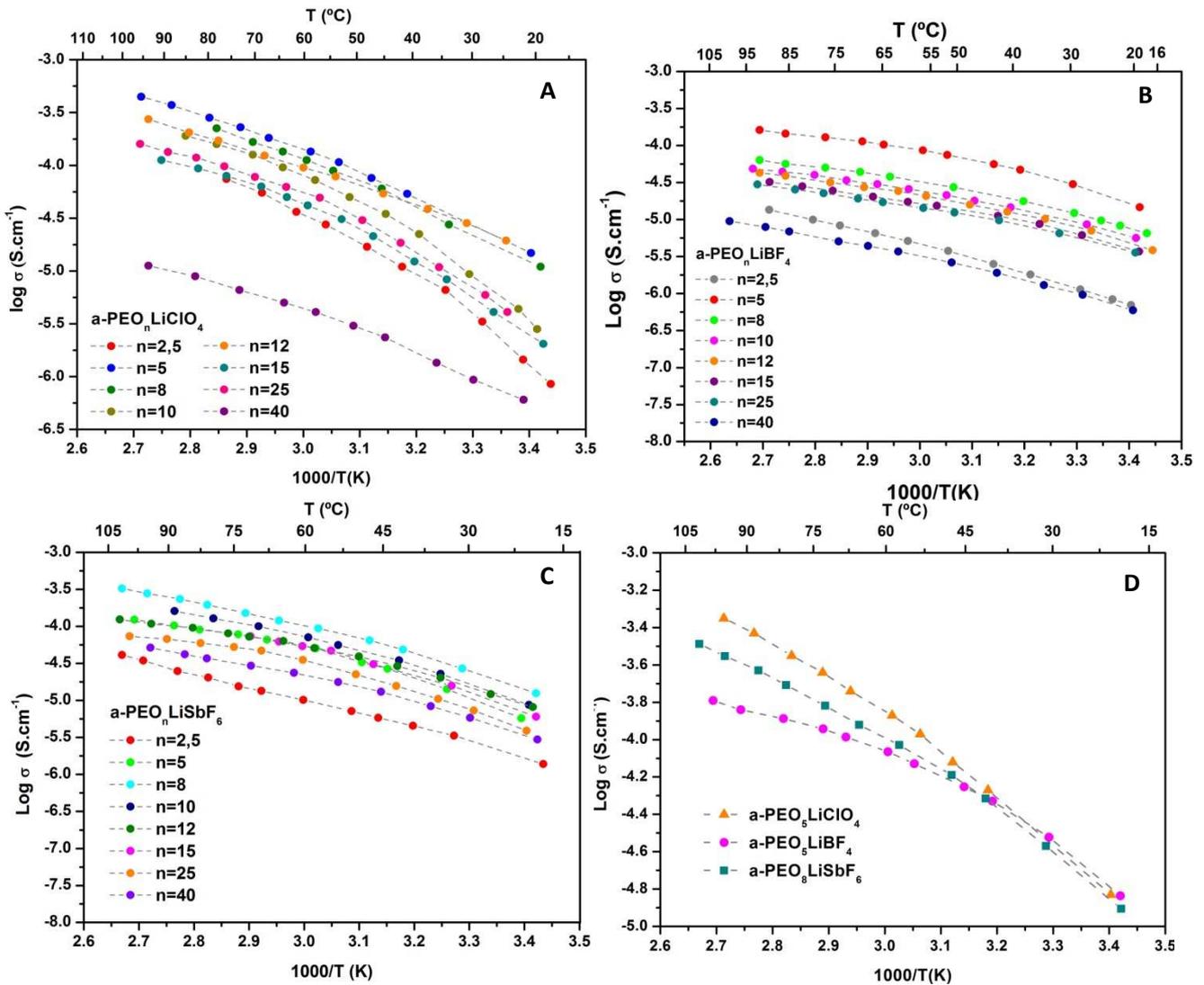


Figura 17- Variação da condutividade em função da temperatura dos sistemas a-PEO_nLiX: a) X=ClO₄⁻; b) X=BF₄⁻; c) X=SbF₆⁻; d) comparação da composição mais condutora de cada um dos sistemas.

Tabela 2- Condutividade iónica a 25 e 90°C para cada um dos sistemas de a-PEO estudados.

Amostra	$\sigma_{T=25^{\circ}\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{T=90^{\circ}\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)
a-PEO ₅ LiClO ₄	2.03x10 ⁻⁵	3.96x10 ⁻⁴
a-PEO ₅ LiBF ₄	2.10x10 ⁻⁵	1.45x10 ⁻⁴
a-PEO ₈ LiSbF ₆	1.88x10 ⁻⁵	2.47x10 ⁻⁴

Através da figura 17, é possível verificar que para os sistemas a-PEO_nLiClO₄ e a-PEO_nLiBF₄ a composição cuja condutividade iónica é mais elevada é n=5 enquanto para o sistema a-PEO_nLiSbF₆ é a n=8. Os valores referência de condutividade obtidos para estes sistemas encontram-se sumariados na tabela 2. As duas temperaturas foram seleccionadas pelo facto de representarem temperaturas de operação de dispositivos propícios à aplicação do material eletrólito estudado. A temperatura de 25°C representa a temperatura ambiente e 90°C as temperaturas elevadas de operação de alguns dispositivos, uma vez que temperaturas de operação muito superiores a 90°C ocorreram apenas devidas a anomalias de operação dos equipamentos.

Comparando os valores de condutividade induídos na tabela 2 é possível denotar que à temperatura ambiente os eletrólitos estudados apresentam valores semelhantes de condutividade iónica, no entanto o sal LiBF₄ produz um material ligeiramente mais condutor. Quando comparados os valores obtidos a 90°C a diferença de condutividade é mais significativa, sendo o SPE produzido com LiClO₄ o mais condutor. Comparativamente aos resultados obtidos por outros autores [10,11,21,23] os SPEs produzidos utilizando a matriz sintetizada no Laboratório de Eletrólitos Poliméricos da Universidade do Minho, são da mesma ordem de grandeza, embora ligeiramente inferiores, facto relacionado com a remoção de fragmentos de menor massa molecular e contaminantes iónicos a que a matriz foi sujeita. Tal como já foi anteriormente referido, a inclusão da filtração no processo de síntese reduz o número espécies transportadoras de carga, tal como também remove os fragmentos de menor massa

molecular potenciais agentes plastificantes do sistema. As isotérmicas da condutividade, dos sistemas estudados, encontram-se representadas na figura 18. Analisando as figuras que ilustram os resultados obtidos para os SPEs dopados com cada um dos sais estudados, é possível verificar a existência de um pico de condutividade a concentrações mais elevadas, $n=5$ para os eletrólitos dopados com LiClO_4 ou LiBF_4 e $n=8$ para os dopados com LiSbF_6 . Verifica-se, no entanto para os eletrólitos dopados com LiClO_4 a formação de um outro pico de condutividade para $n=12$. De acordo com os resultados apresentados por outros autores os valores máximos de condutividade verificaram-se para concentrações compreendidas entre $25 \leq n \leq 30$ [10,11,21,23], contrariamente ao obtido para os materiais apresentados nesta secção.

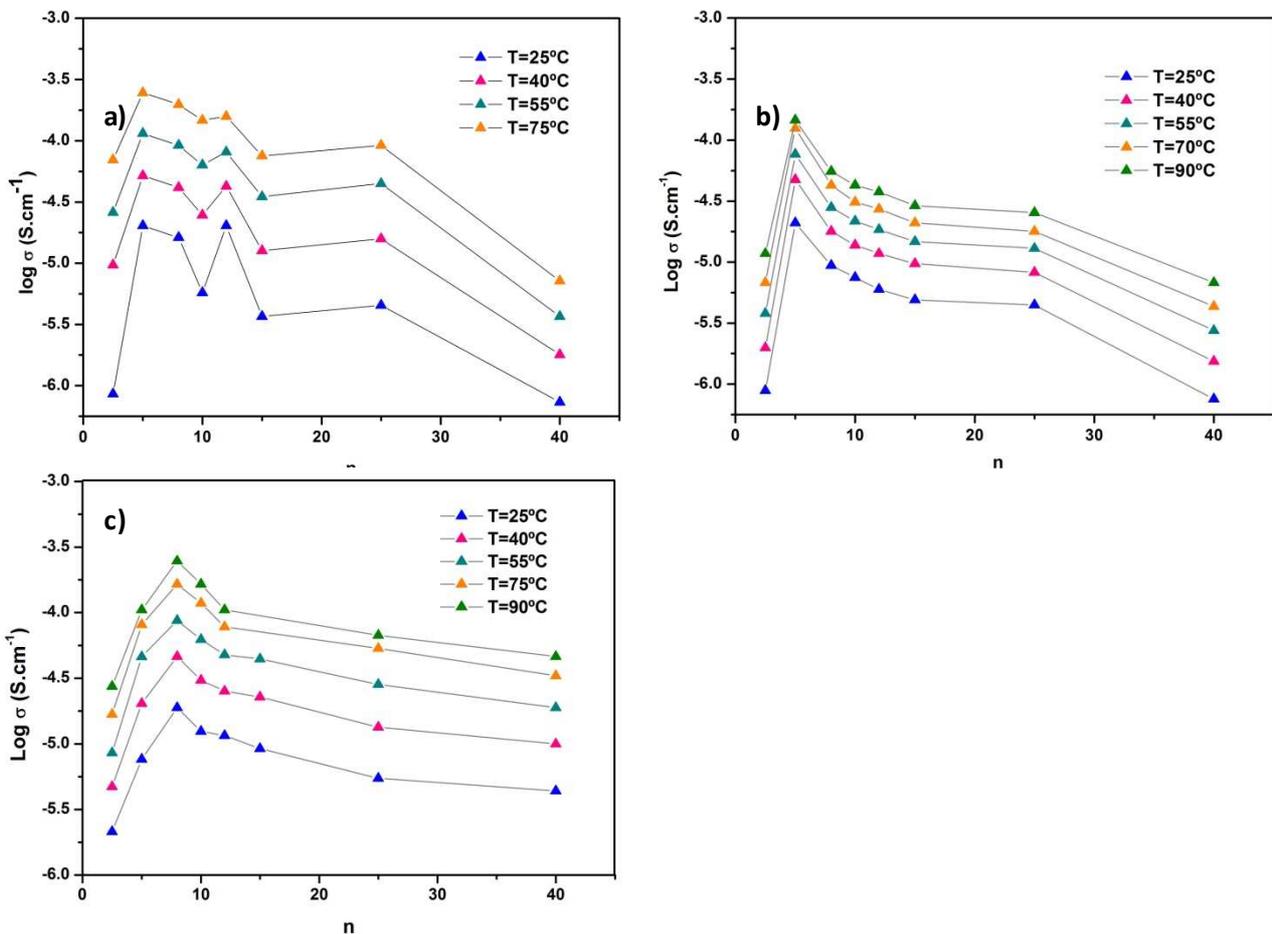


Figura 18- Isotérmicas da condutividade iónica em função da composição dos sistemas a- PEO_nLiX : a) $\text{X}=\text{ClO}_4^-$; b) $\text{X}=\text{BF}_4^-$; c) $\text{X}=\text{SbF}_6^-$.

Comparando os resultados obtidos com a matriz amorfa com os reportados para sistemas baseados na matriz comercial de PEO, é possível verificar que a condutividade iônica na matriz amorfa apresenta uma amplitude de variação de condutividade, entre os valores registados à temperatura ambiente e superiores a 60°C, muito inferior à registada para o polímero semicristalino comercial. No que respeita aos valores registados, a temperaturas superiores à da fusão do PEO, são para qualquer dos sistemas, da mesma ordem de grandeza dos obtidos para os sistemas incorporando a matriz semicristalina. As condutividades registadas para as amostras preparadas com a matriz amorfa são, no entanto, superiores quando a comparação se efetua à temperatura ambiente [17, 22, 24-26].

4.3.2.3. Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica das amostras mais condutoras, de cada um dos sistemas estudados, encontra-se representada na figura 19. A sua determinação foi efetuada à temperatura ambiente por voltametria cíclica com microelectrodo de trabalho. Cada um dos ensaios foi realizado desde 0V até ao limite de decomposição anódico, onde se verifica um aumento brusco da intensidade de corrente registada. Nenhuma das amostras analisadas apresenta picos de oxidação a potenciais inferiores a 4.5V (vs Li/Li⁺), resultado concordante com os apresentados por Armand et al [25, 28], dado que a matriz de a-PEO apresenta uma elevada estabilidade eletroquímica. A estabilidade é limitada pela oxidação irreversível de cada um dos aniões estudados, seguida, possivelmente, da degradação das cadeias poliméricas [29], embora a fragilidade de cada um dos componentes não seja devidamente avaliada. Após a deteção do pico anódico o varrimento de potencial é invertido até um limite de -1.0 a -2.0V (vs Li/Li⁺). Durante o varrimento catódico são observados picos de baixa intensidade a potenciais aproximados de 4.0 e 2.0V (vs Li/Li⁺) atribuídos à remoção de produtos de decomposição formados no limite anódico.

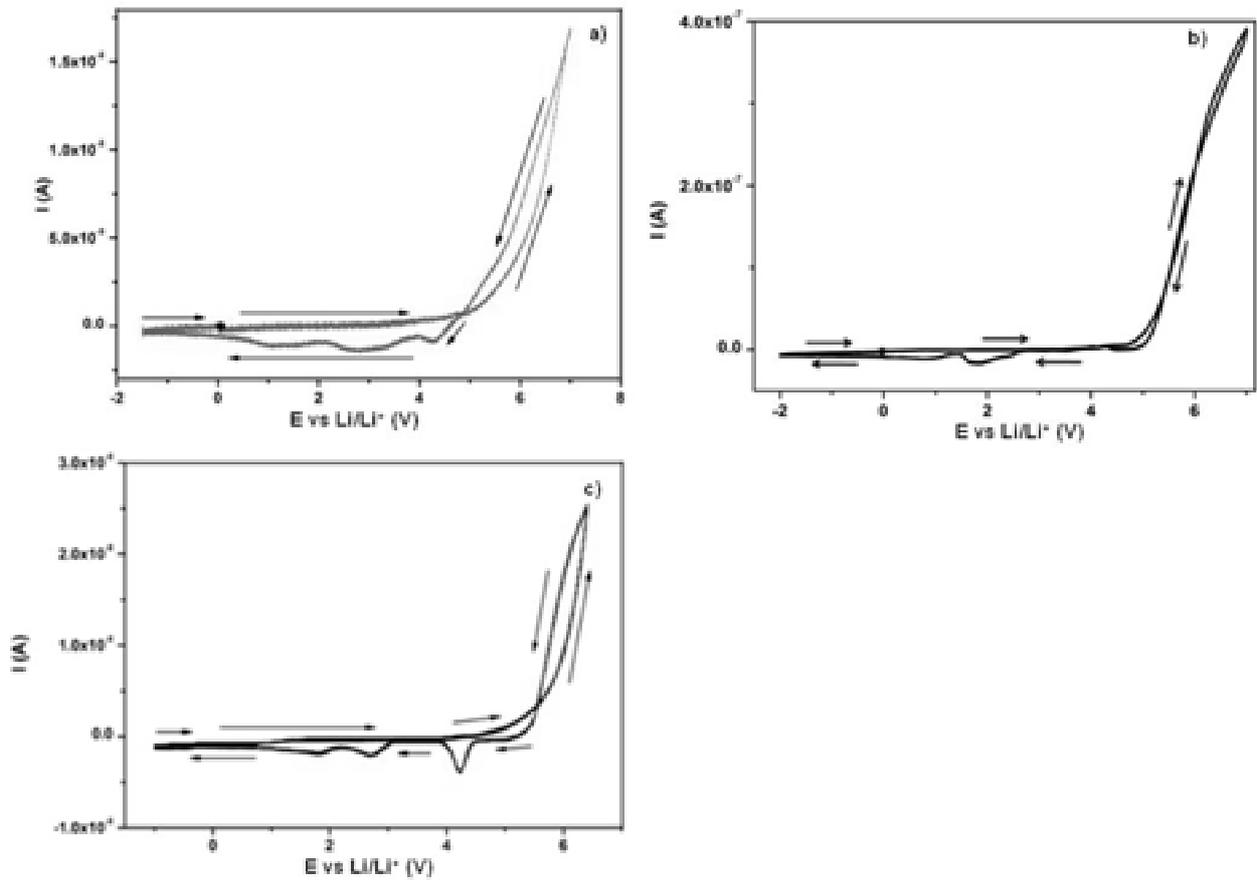


Figura 19- Voltamogramas dos SPEs mais condutores de cada um dos sistemas a-PEO_nLiX: a) n=5, X⁻=ClO₄⁻; b) n=8, X⁻=BF₄⁻; c) n=8, X⁻=SbF₆⁻

Os SPEs produzidos com a matriz de a-PEO apresentam a vantagem de serem amorfos à temperatura ambiente, o que proporciona a obtenção de valores de condutividade mais elevados a esta temperatura. Os materiais reportados por outros autores apresentavam a obtenção de uma distribuição de massa molecular mais alargada, com presença de materiais de massa molecular reduzida [3, 5, 30], o que dificultava a preparação de filmes finos devido à falta de robustez mecânica dos materiais preparados [30-32]. Assim, os materiais preparados por estes autores apesar de proporcionarem condutividades elevadas, apresentam propriedades mecânicas inapropriadas à aplicação em dispositivos eletroquímicos.

Os SPEs reportados nesta dissertação são promissores, na medida em que são produzidos sob a forma de filmes finos com boas propriedades térmicas e eletroquímicas e consistência mecânica que permite estabelecer um bom contacto com os eléctrodos, sem variações extensas de volume devido a mudanças de temperatura. Os materiais são, deste modo, adequados à aplicação em dispositivos eletroquímicos comerciais.

4.3.3. SPE preparados pela dopagem com LiBF_4 e $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

Os SPEs preparados pela dopagem com um sal de lítio são promissores, deste modo, com o objetivo de alargar o leque de aplicações dos materiais produzidos, foi testada a inclusão de um sal de lantanídeo, proporcionando a utilização das suas propriedades luminescentes. No decorrer da última década vários têm sido os estudos baseados na caracterização das propriedades luminescentes dos complexos de lantanídeos [33] devido à sua possível aplicação quer em métodos diagnósticos não evasivos como também em inovações tecnológicas na área da ótica.

Neste trabalho foram preparados dois filmes de SPE e designados por $a\text{-pEO}_n(\text{LiBF}_4/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$ onde n representa o número de unidades oxietilénicas por Li^+ e Eu^{3+} , sendo que os sais foram adicionados numa proporção de 50%:50%, cujas composições são $n=5$ e $n=12$. Os filmes transparentes obtidos pelo método de deposição foram caracterizados térmica e electroquimicamente, e também quanto às suas propriedades luminescentes.



Figura 20- Filme do SPE $a\text{-pEO}_{12}(\text{LiBF}_4/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

4.3.3.1. Caracterização térmica

Na figura 21 encontram-se ilustrados os resultados obtidos para os materiais preparados, sendo que foram também incluídas as amostras do sistema a-PEO_nLiBF₄ como termo de comparação.

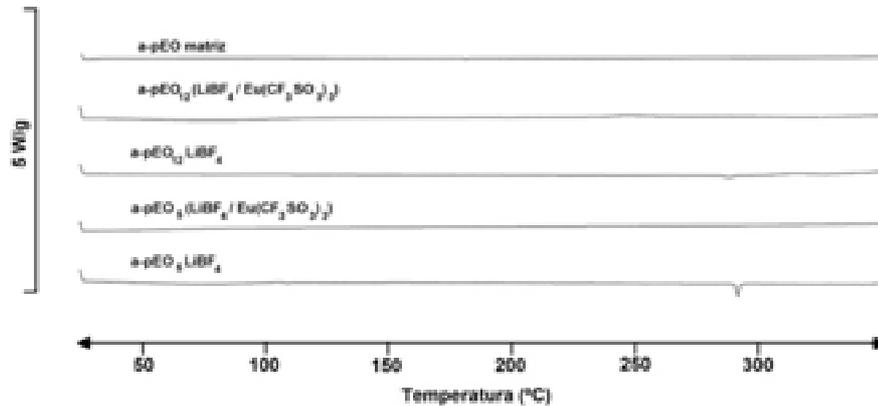


Figura 21- Termogramas DSC dos sistemas a-PEO_nLiBF₄ e a-PEO_n(LiBF₄/Eu(CF₃SO₃)₃).

O termograma obtido permite concluir que as amostras estudadas possuem caráter amorfo na gama de temperaturas analisada. O pico endotérmico observado próximo dos 290°C para as amostras apenas dopadas com LiBF₄, desaparece quando a dopagem se realiza pela combinação dos dois sais, o que permite concluir que a combinação dos dois sais permite estabilizar as amostras preparadas, pela incorporação de diferentes aniões e catiões, o que inibe a formação de complexos iônicos entre si ou com a cadeia polimérica.

Os resultados obtidos por análise termogravimétrica encontram-se ilustrados na figura 22, e tal como no DSC, indicam que a presença da combinação dos dois sais, principalmente na amostra mais concentrada produz uma estabilização da amostra, tendo sido obtida uma maior quantidade de resíduo no final da análise. No que respeita à amostra menos concentrada, n=12, a temperatura de decomposição é semelhante para as duas amostras.

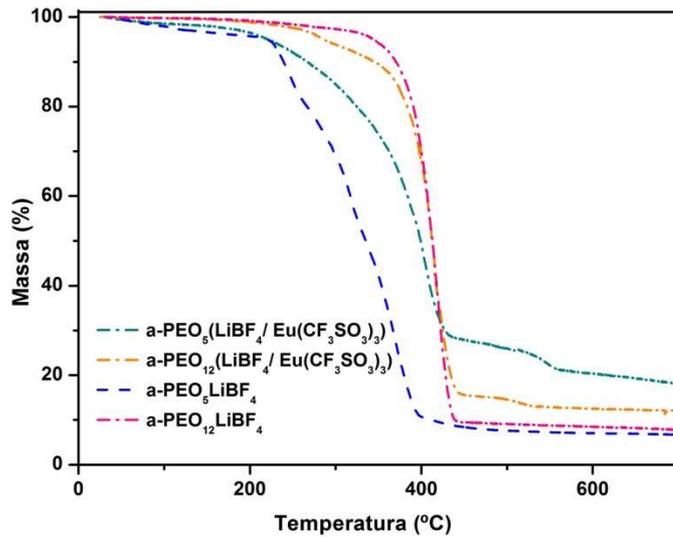


Figura 22- Curvas termogravimétricas dos sistemas a- $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$ e a- $\text{PEO}_n(\text{LiBF}_4/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$.

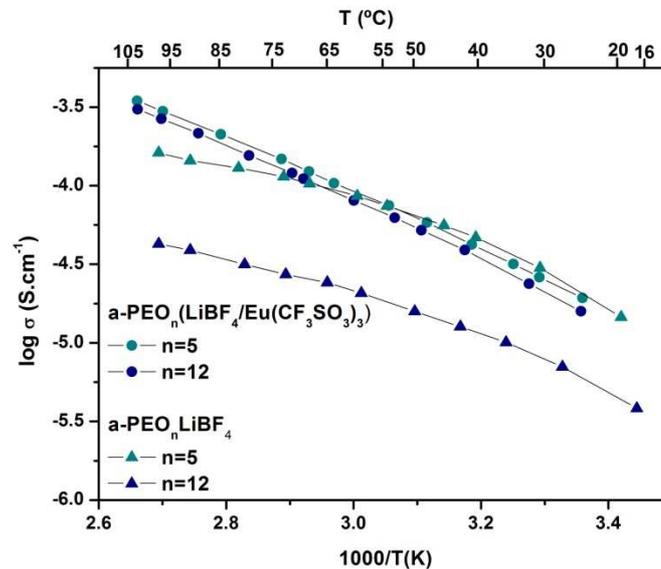


Figura 23- Variação da condutividade em função da temperatura dos sistemas a- $\text{PEO}_n\text{LiBF}_4$ e a- $\text{PEO}_n(\text{LiBF}_4/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$.

4.3.3.2. Condutividade iônica

A figura 23 apresenta a variação do logaritmo da condutividade para cada uma das amostras estudadas em função da temperatura. É de notar que o aumento da concentração de sal produz um aumento do valor da condutividade iônica essencialmente nas amostras dopadas apenas com LiBF_4 , observando-se que o máximo ocorre para $n=5$, tal com na dopagem simples com LiBF_4 . Da observação da figura 23 é

possível ainda denotar uma alteração da aparência das curvas de condutividade, assumindo uma quase linearidade quando se combinam os dois sais, este fator promove a obtenção de valores de condutividade iônica superiores aos observados nas amostras apenas contendo LiBF_4 , para temperaturas maiores do que 50°C , para a amostra $n=5$. No que respeita às amostras $n=12$ verifica-se que a combinação de sais promove um aumento dos valores de condutividade em toda a gama de temperaturas estudadas, resultados semelhantes aos reportados por Fernandes et al para o sistema $\text{PCL}(530)_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [34].

4.3.3.3. Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica da composição $a\text{-pEO}_{12}(\text{LiBF}_4/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$, encontra-se ilustrada na figura 24. O voltamograma obtido apresenta um limite anódico superior ao apresentado pela amostra apenas dopada com LiBF_4 , elevando a estabilidade da amostra para 6.0V (vs Li/Li^+). Tal como na amostra contendo apenas um sal verifica-se a existência de um pico de intensidade reduzida próximo dos 2.0V (vs Li/Li^+) associado à deposição de produtos de degradação formados no limite anódico.

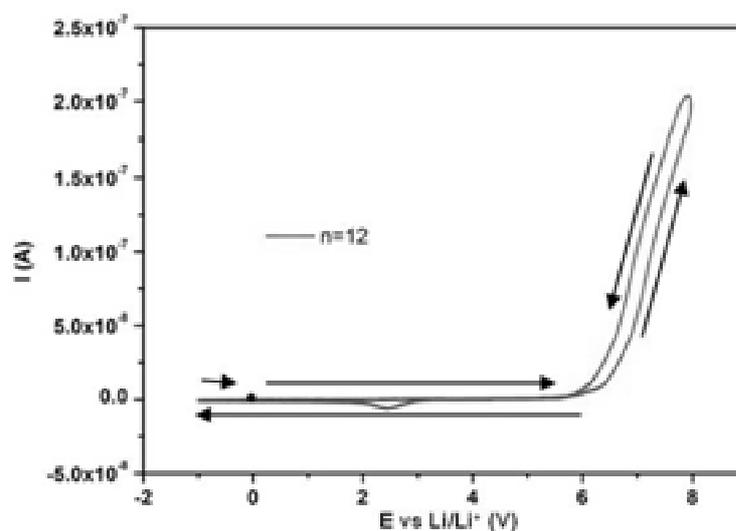


Figura 24-Voltamograma da amostra $a\text{-pEO}_{12}(\text{LiBF}_4/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3)$, obtida por voltametria cíclica, à temperatura ambiente, utilizando um microelectrodo de ouro de $25\mu\text{m}$ de diâmetro versus Li/Li^+ , com uma velocidade de 100mVs^{-1} .

4.3.3.4. Espectroscopia de luminescência

As amostras que contêm a combinação de sais de lítio com európio foram testadas. O traçado dos espectros fotoluminescentes foi efetuado à temperatura ambiente, utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe de 450W. As curvas de emissão e absorção de ambas as amostras encontram-se representadas nas figuras 25 e 26. O espectro de emissão é composto por uma banda larga de emissão, cuja energia depende do comprimento de onda de excitação, sobreposta a uma série de picos atribuídos às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,4}$ associadas ao Eu^{3+} [34].

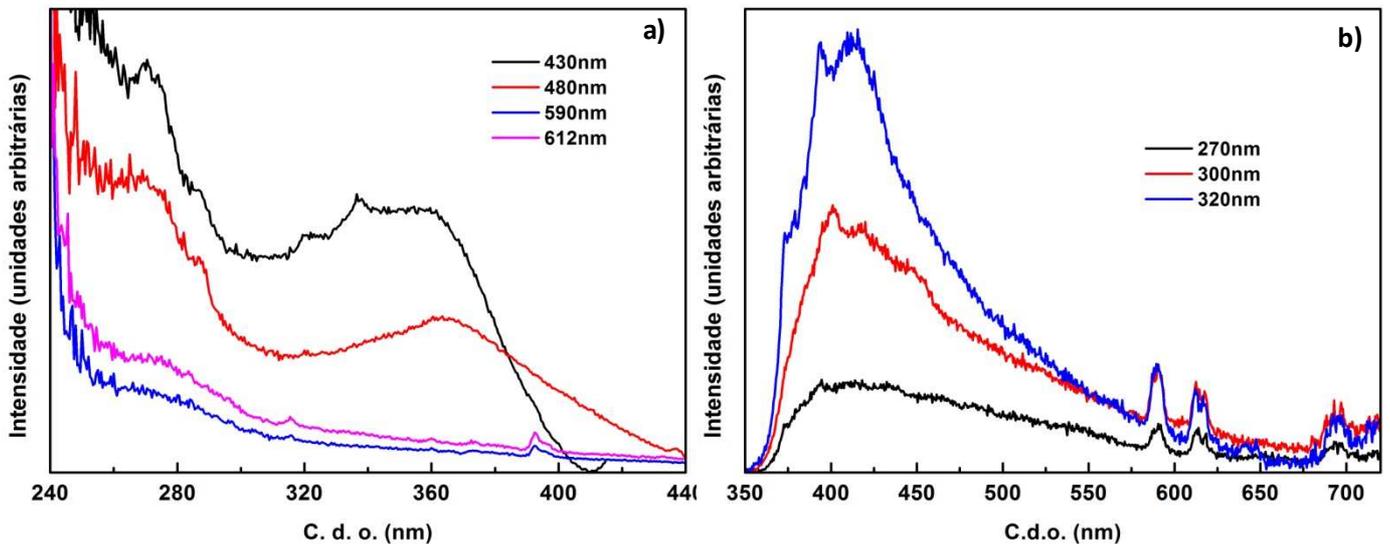


Figura 25- espectros de fotoluminescência a diferentes comprimentos de onda da amostra a-pEO₅ (LiBF₄/Eu(CF₃SO₃)₃) a) excitação; b) emissão.

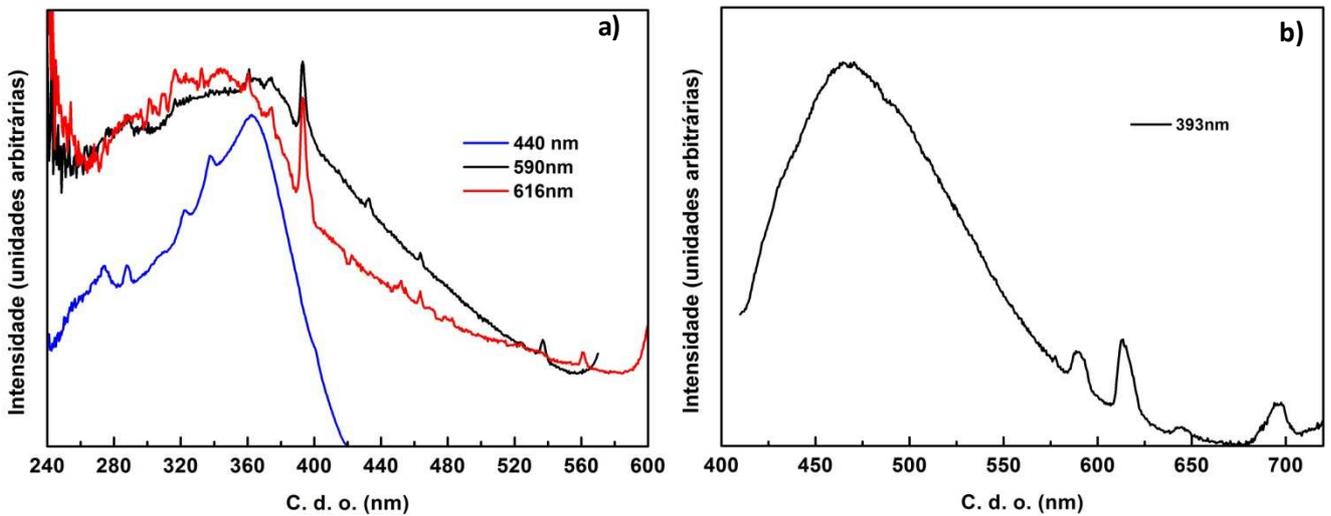


Figura 26- espectros de fotoluminescência a diferentes comprimentos de onda da amostra a-pEO₁₂ (LiBF₄/Eu(CF₃SO₃)₃) a) excitação; b) emissão.

No que respeita às curvas de decaimento emissivo, realizadas para a amostra n=12, foram obtidas através de um software aplicado ao espectro de luminescência obtido pela utilização de uma lâmpada pulsante de Xe-Hg (6 μs pulso a meia altura e 20–30 μs intervalo). Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na figura 27, e demonstram que para ambos os comprimentos de onda estudados o decaimento emissivo decorre no primeiro milissegundo, após este período e durante todo o intervalo de tempo analisado a emissão mantém uma intensidade aproximadamente constante.

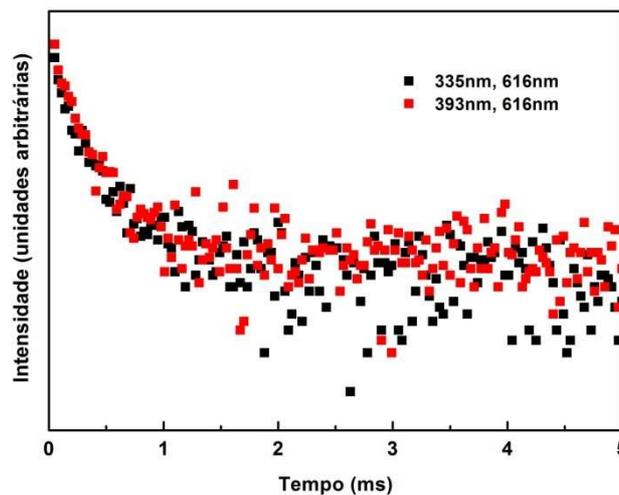


Figura 27- Curvas de decaimento da amostra a-pEO₁₂ (LiBF₄/Eu(CF₃SO₃)₃)

A combinação de dois sais na matriz de a-PEO permite a obtenção de amostras com valores apreciáveis de condutividade iónica mantendo ou mesmo melhorando as suas propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas. A inclusão de um sal contendo um lantanídeo permite o alargamento das aplicações do material produzido, uma vez que os valores obtidos de luminescência são passíveis de aplicação em dispositivos comerciais.

4.3.4. SPEs preparados pela combinação de a-PEO com pTMC dopados com LiClO₄ ou LiTFSI

Nas secções 4.3.1 e 4.3.2 foi caracterizada a matriz polimérica de a-PEO bem como os SPEs preparados pela adição de diferentes sais. Os materiais preparados apresentam propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas adequadas, no entanto a temperaturas elevadas (>80°C) os SPEs sofrem uma deterioração das propriedades mecânicas. O défice de estabilidade dimensional torna os materiais preparados inadequados para aplicação em dispositivos comerciais com temperaturas de operação elevadas, como é o caso das células de combustível ou de lítio aplicadas a veículos automóveis. Assim, com o objetivo de aumentar a estabilidade mecânica a temperaturas elevadas, sem comprometer as propriedades térmicas e eletroquímicas, foram produzidos SPEs baseados numa rede interpenetrante de a-PEO e pTMC dopados com LiClO₄ ou LiTFSI, figura 28. Estes sais foram selecionados de entre os vários sais de lítio atualmente empregues na área dos eletrólitos poliméricos por serem os mais revelantes. A figura 28 foi incluída com o objetivo de demonstrar a homogeneidade das amostras preparadas tal como a inexistência de separações de fase visíveis, confirmada pela transparência dos filmes preparados. Os SPEs preparados foram designados por (a-PEO_{X%}/pTMC_{Y%})_n LiX, com 5 ≤ n ≤ 15, em que n representa a razão molar de unidades repetitivas dos polímeros ([OCH₂(CH₂CH₂O)] e (COOCH₂CH₂O)) por íon lítio. X% e Y% representam a proporção em massa de cada um dos polímeros na formulação dos SPEs preparados e X⁻ os aniões ClO₄⁻ ou TFSI⁻.



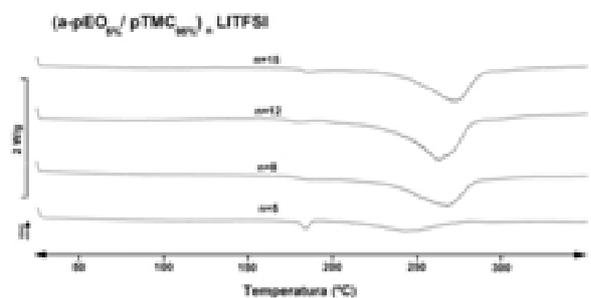
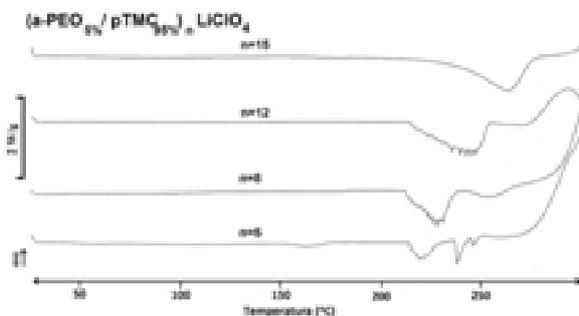
Figura 28- Filmes de SPEs baseados no sistema (a-PEO_{x%}/pTMC_{y%})_nLiX: X⁻=ClO₄⁻: **a)** X%=95%, Y%=5%, n=8; **b)** X%=90%, Y%=10%, n=12; **c)** X%=15%, Y%=85%, n=12.

4.3.4.1. Caracterização térmica

Na figura 29 encontram-se representadas as curvas de DSC dos sistemas (a-PEO_{x%}/pTMC_{y%})_nLiX, em que X⁻ representa o anião ClO₄⁻ ou TFSI⁻. Da observação dos termogramas é possível verificar, tal como esperado, a predominância de carácter amorfo para as amostras cuja concentração da matriz de a-PEO é mais elevada, uma vez que não se observa a existência de qualquer fenómeno térmico a temperaturas inferiores a 200°C. Os SPEs de designação (a-PEO_{90%}/pTMC_{10%})_nLiClO₄ são a exceção a esta observação, uma vez que estas composições apresentam um pico de fusão localizado entre os 200 e os 210°C associado à fusão de complexos polímero-sal de formulação desconhecida. Estes poderiam ser identificados com recurso a técnicas espectroscópicas complementares, como o FTIR, que não foram ainda realizadas. A temperaturas superiores verifica-se, para os sistemas (a-PEO_{95%}/pTMC_{5%})_nLiClO₄ e (a-PEO_{85%}/pTMC_{15%})_nLiClO₄ a existência de picos endotérmicos associados à descarboxilação da matriz de pTMC, como reportado para outros sistemas baseados na mesma matriz [35]. Nas amostras com concentração de pTMC mais elevada as curvas de DSC revelam uma evidente distinção entre a dopagem com os diferentes sais, a incorporação de LiTFSI produz uma degradação endotérmica ligeira enquanto a dopagem com LiClO₄ produz uma degradação exotérmica que é tanto mais intensa quanto maior for a quantidade de sal. Este comportamento é semelhante ao reportado para os sistemas pTMC_nLiTFSI e pTMC_nLiClO₄, revelando-se de importância evidente quando o material é produzido com o intuito de ser aplicado em dispositivos comerciais como baterias primárias e secundárias [35-38]. A aplicação de eletrólitos

baseados em LiClO_4 exige deste modo a utilização de sistemas de proteção eficazes que inibam a explosão célula devido a variações de pressão interna o que poderá acarretar custos de produção mais elevados. Existem também semelhanças entre os termogramas apresentados pelos diferentes sistemas estudados, tal como nos sistemas $(\text{a-PEO}_{95\%}/\text{pTMC}_{5\%})_n\text{LiClO}_4$ e $(\text{a-PEO}_{85\%}/\text{pTMC}_{15\%})_n\text{LiClO}_4$, anteriormente analisados, estes evidenciam a existência de picos endotérmicos associados à descarboxilação da matriz de pTMC [35], a temperaturas superiores a 200°C , facto predominante nestas amostras uma vez que a proporção da matriz polimérica pTMC é a mais significativa na formulação do eletrólito.

As curvas de TGA, representadas nas figuras 30 e 31 ilustram o comportamento termogravimétrico das amostras estudadas, na figura 30, cada uma das matrizes isoladas e na figura 31 as diferentes composições de redes interpenetrantes dopadas. No sistema dopado com LiClO_4 verifica-se um aumento da estabilidade térmica quando é adicionada maior quantidade de a-PEO ao sistema, até ao limite de 90%. Assim, a composição mais estável para este sistema é $(\text{a-PEO}_{90\%}/\text{pTMC}_{10\%})_{12}\text{LiClO}_4$, cuja temperatura de degradação é de aproximadamente 268°C . No que respeita à amostra com menor estabilidade térmica verifica-se que nesta rede interpenetrante a adição de 5% a 15% de a-PEO à amostra mais concentrada não produz alterações significativas na temperatura de degradação da amostra. Deste modo, as amostras menos estáveis são $(\text{a-PEO}_{x\%}/\text{pTMC}_{y\%})_5\text{LiClO}_4$, em $5\% \leq x \leq 15\%$, cuja temperatura de degradação é de aproximadamente 200°C .



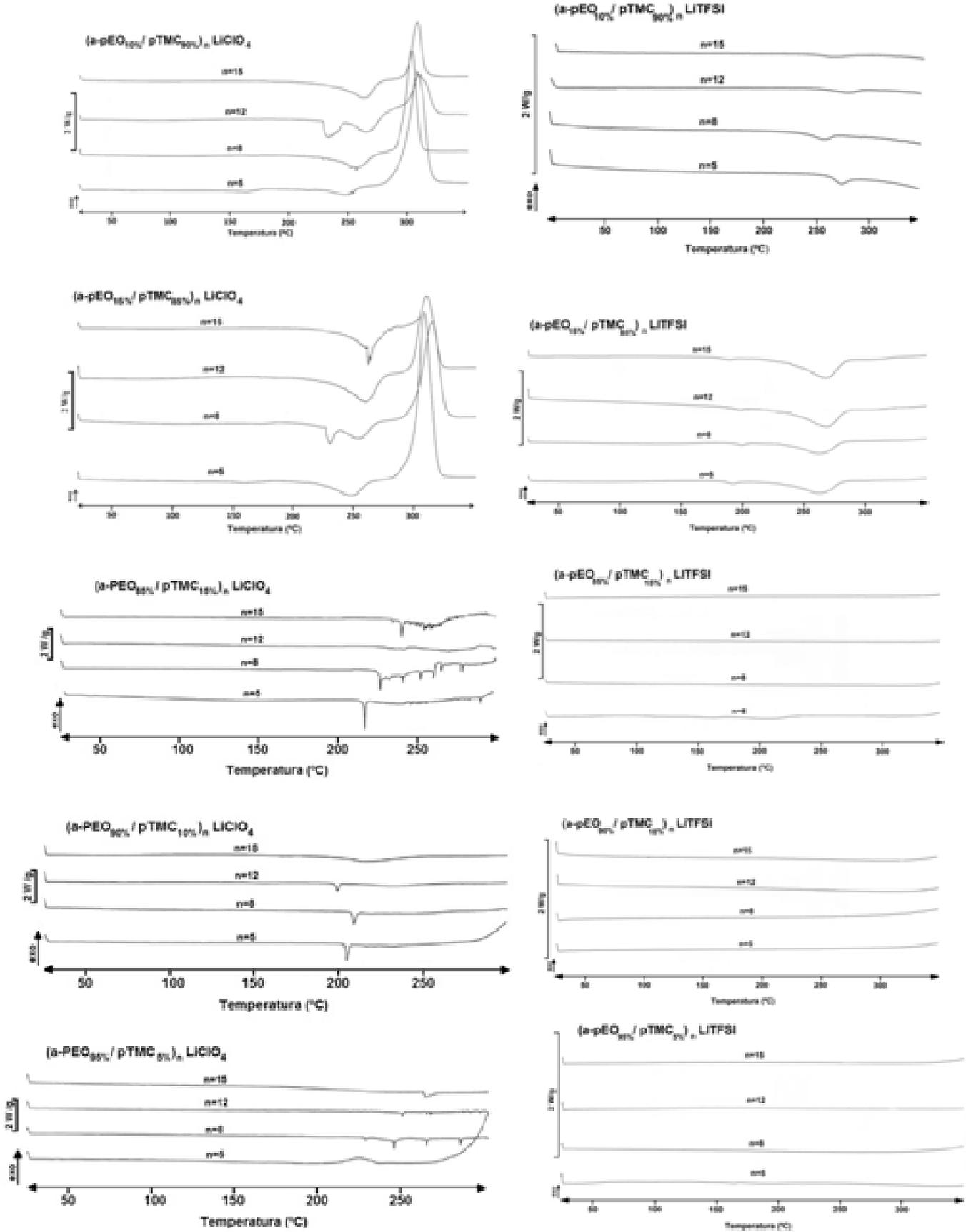


Figura 29- Curvas de DSC dos sistemas $(a\text{-PEO}_{x\%}/p\text{TMC}_{y\%})_n\text{LiX}$

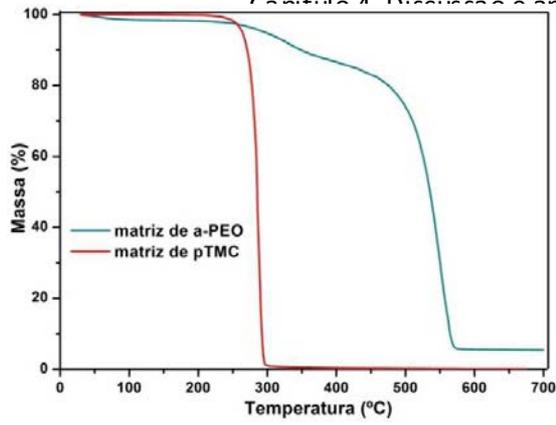
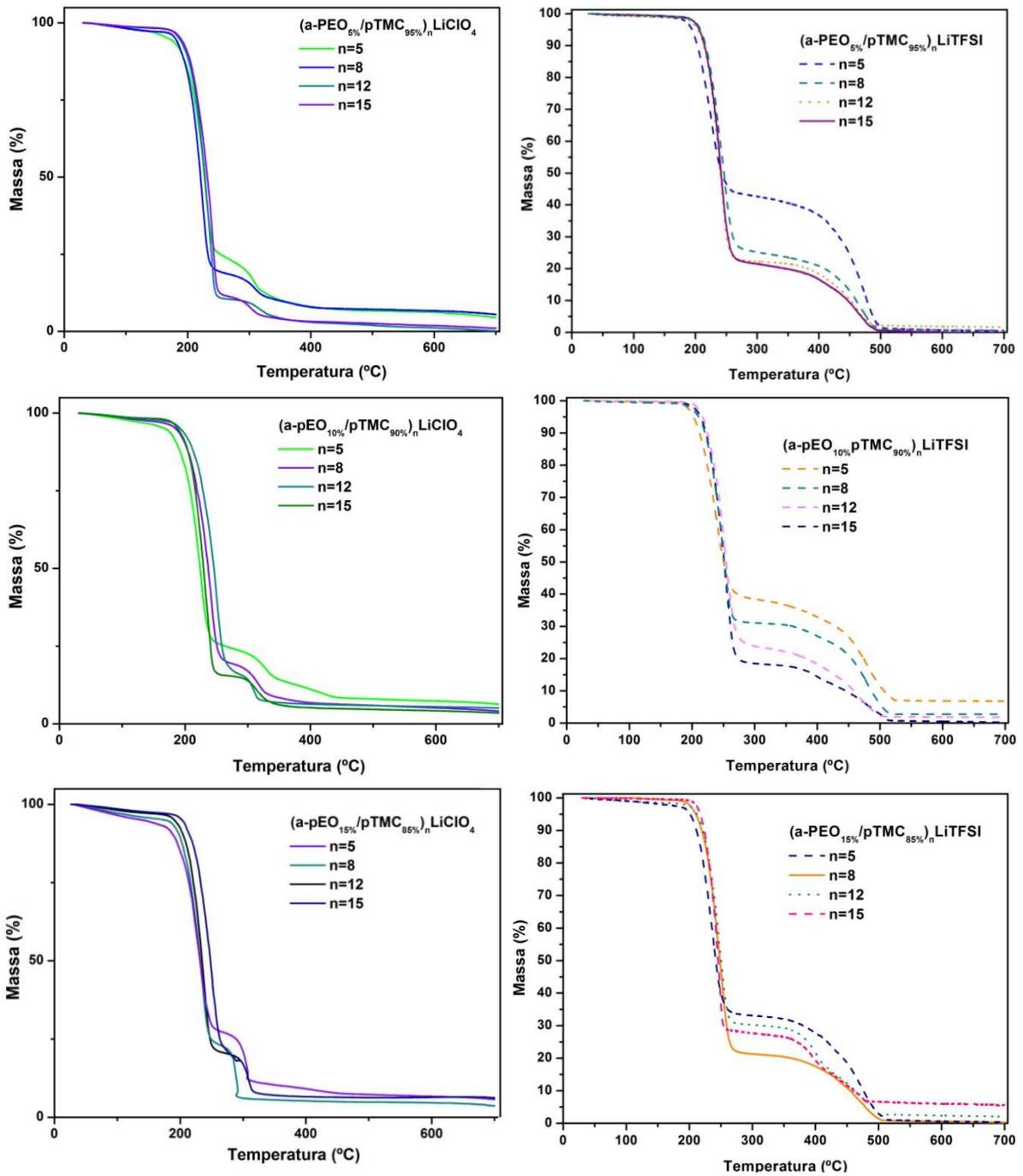


Figura 30- Termograma TGA das matrizes de a-PEO e pTMC.



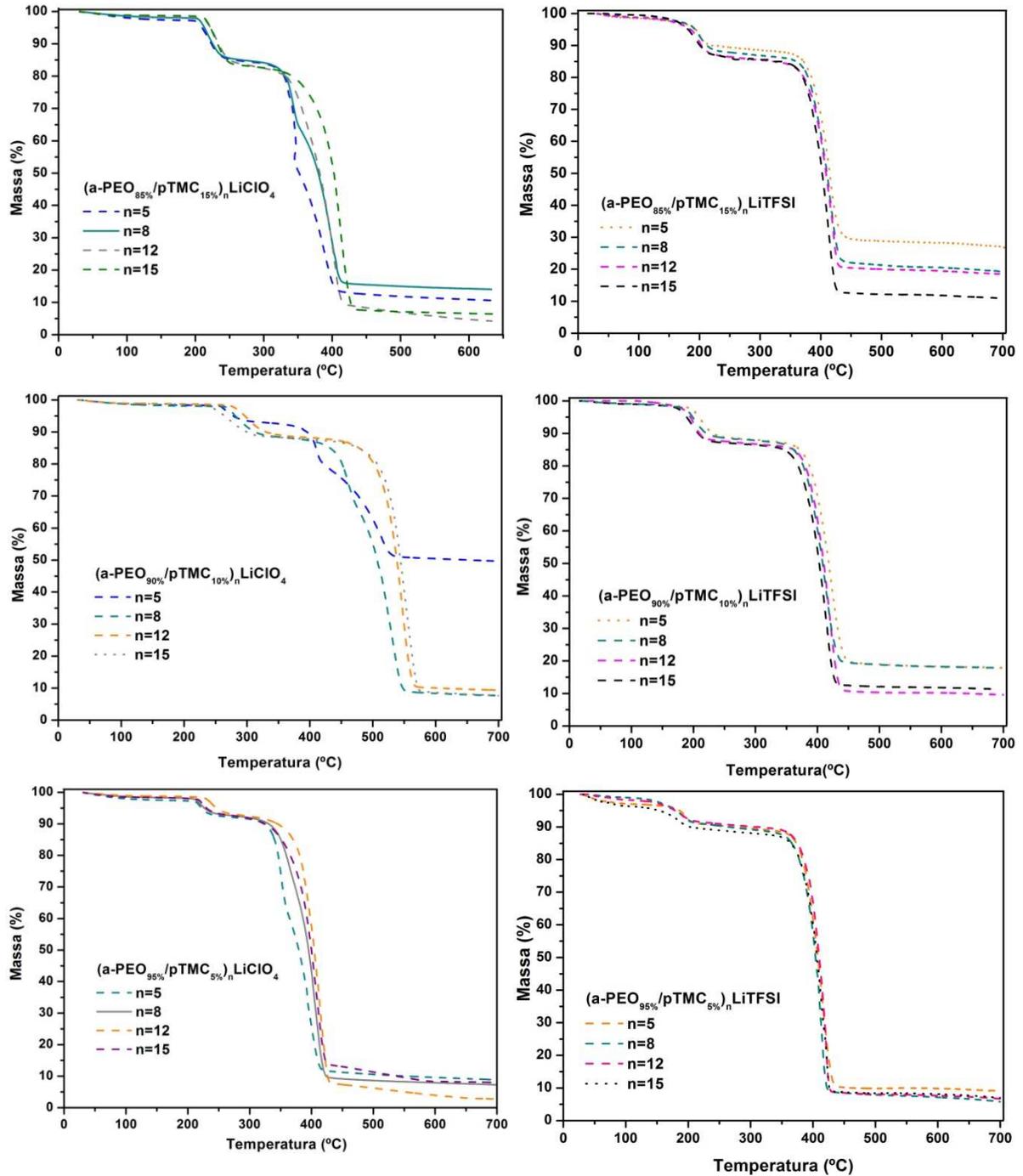


Figura 31- Curvas de TGA dos sistemas $(a\text{-PEO}_{x\%}/p\text{TMC}_{y\%})_n \text{LiX}$

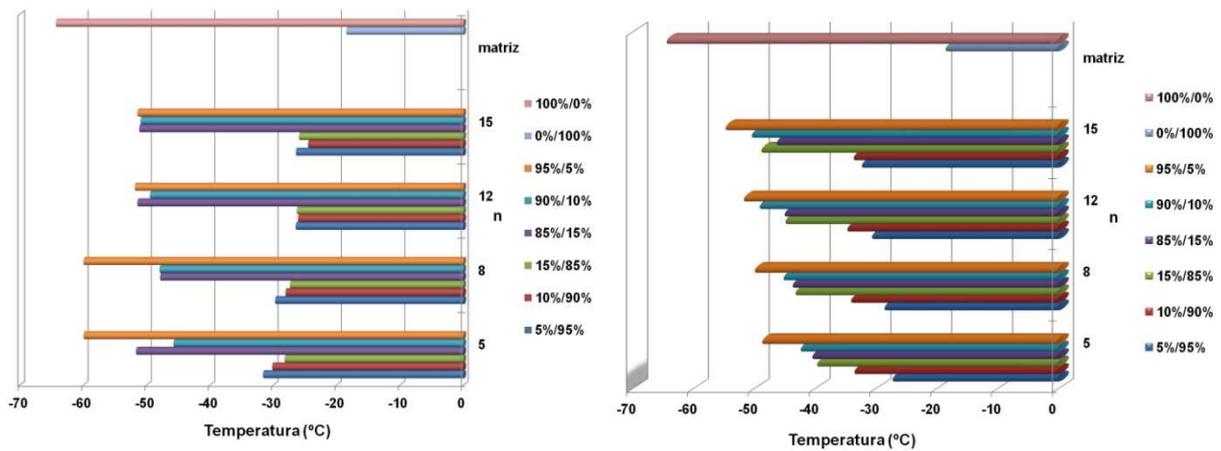


Figura 32- Temperaturas de transição vítrea dos sistemas A: $(a\text{-PEO}_{x\%}/p\text{TMC}_{y\%})_n\text{LiClO}_4$ e B: $(a\text{-PEO}_{x\%}/p\text{TMC}_{y\%})_n\text{LiTFSI}$.

Na rede interpenetrante dopada com LiTFSI, verifica-se um acréscimo da estabilidade térmica com o aumento da quantidade de a-PEO apenas até 15%, onde é atingido o máximo de estabilidade para as amostras estudadas deste sistema. Verifica-se assim que a amostra termicamente mais estável é $(a\text{-PEO}_{15\%}/p\text{TMC}_{85\%})_{15}\text{LiTFSI}$ cuja temperatura de degradação é cerca de 226°C. Quanto à amostra termicamente menos estável é a que possui maior quantidade de a-PEO na sua formulação $(a\text{-PEO}_{95\%}/p\text{TMC}_{5\%})_5\text{LiTFSI}$, com aproximadamente 155°C. O sal adicionado à rede interpenetrante interage mais intensamente com as secções de pTMC o que promove um aumento da temperatura de degradação da amostra. O sal tende a estabelecer ligações intermoleculares mais intensas com a cadeia de pTMC o que dificulta a sua rotura e posterior degradação do eletrólito. A intensificação das interações entre a rede polimérica e o sal adicionado dificulta assim a degradação térmica do eletrólito preparado, uma vez que é necessária uma energia mais elevada para permitir a quebra das ligações presentes na formulação estudada [36]. Embora a adição de matriz a-PEO à rede interpenetrante tenha efeitos diferentes nos dois sistemas estudados, é possível verificar que em ambos a adição de sal a amostras mais ricas em pTMC produz uma desestabilização do sistema, enquanto nas amostras com maior percentagem de a-PEO o efeito é estabilizador.

Na figura 32, encontram-se ilustrados os T_g s obtidos para os sistemas preparados. Para todas as composições do sistema $(a\text{-PEO}_{15\%}/p\text{TMC}_{85\%})_n\text{LiTFSI}$, não ilustradas na figura, verifica-se a presença de duas temperaturas de transição vítrea, associadas a cada um dos polímeros constituintes da rede interpenetrante e à forma como cada um interage com o sal dopante, revelando alguma imiscibilidade das matrizes. Em todas as amostras dos sistemas estudados dopadas com LiTFSI verifica-se um aumento da T_g com a concentração de sal atribuído à redução da mobilidade das cadeias poliméricas pelo aumento das interações polímero-sal (“ionic crosslinking”). No que respeita à dopagem com LiClO_4 é possível verificar que a T_g diminui para concentrações superiores de sal o que revela um efeito plastificante por parte do sal para com a rede interpenetrante. Em todas as composições preparadas deste sistema observa-se a NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

existência de uma única T_g o que revela o grau de miscibilidade elevado das duas matrizes constituintes da rede interpenetrante. Embora para as composições (a-PEO_{95%}/pTMC_{5%})_nLiClO₄, com n=5 e n=8 não seja possível detetar a T_g , uma vez que o limite mínimo de operação do aparelho utilizado é -60°C, os dados obtidos parecem sugerir que também nestas composições se verifica a miscibilidade dos componentes poliméricos. A observação das temperaturas de transição vítrea dos sistemas dopados com LiClO₄ ou LiTFSI revela nitidamente um decréscimo da temperatura em que ocorre o fenómeno térmico em função da concentração de a-PEO. Assim, a introdução de pTMC na rede interpenetrante provoca um deslocamento da T_g para valores superiores.

Estabelecendo uma comparação entre os sistemas baseados na rede interpenetrante a-PEO/pTMC apresentados nesta dissertação com os sistemas baseados na rede interpenetrante contendo PEO e pTMC dopada com LiClO₄ [39], podemos verificar que os sistemas apresentados são vantajosos. Os sistemas baseados em PEO e pTMC, cuja proporção de PEO na sua formulação é mais elevada, apresentam picos de endotérmicos associados à fusão de estruturas cristalinas do PEO [39]. A sua substituição pela matriz amorfa de a-PEO suprime a presença desses picos produzindo SPE completamente amorfos, o que possibilita a obtenção de filmes finos mais homogéneos e com melhores propriedades mecânicas bem como com condutividades mais elevadas à temperatura ambiente o que propicia um mais vasto leque de aplicações possíveis.

4.3.4.2. Condutividade iónica

Na figura 33, encontram-se ilustrados os resultados da variação do logaritmo da condutividade iónica em função da temperatura para os sistemas (a-PEO_{x%}/pTMC_{y%})_nLiX, em que X⁻ representa os aniões ClO₄⁻ e TFSI⁻, com 5 ≤ n ≤ 15 e 5 ≤ x% ≤ 95. Os materiais preparados apresentam, tal como esperado devido à sua amorficidade, uma variação não linear da condutividade, de modo semelhante ao apresentado pelos sistemas baseados na matriz de pTMC e a-PEO dopada com

diferentes sais [20, 35, 38, 40, 41]. Comparando os valores obtidos com os registados para os sistemas baseados em pTMC e dopados com cada um dos sais estudados [35, 38] verifica-se um aumento da condutividade iónica suportada pelos materiais que resultam da rede interpenetrante. Quando comparados com os resultados para os sistemas baseados na matriz de a-PEO dopada com LiClO_4 reportada nesta dissertação verifica-se também um aumento dos valores de condutividade iónica registados. No entanto, quando comparados com os resultados reportados por Ismail et al [42], para a matriz de a-PEO dopada com LiClO_4 ou LiTFSI, a rede interpenetrante apresenta valores de condutividade inferiores, a temperatura igual a 25°C . Verifica-se porém que a matriz utilizada na preparação dos filmes destes autores não foi sujeita ao processo de purificação anteriormente reportado, o que poderá justificar esta diferença. Da observação da figura 33 é ainda possível denotar uma diferença significativa da amplitude de variação da condutividade iónica para as amostras com maior e menor percentagem de a-PEO na sua formulação. Para qualquer uma das formulações com maior proporção de a-PEO obtêm-se valores de condutividade, à temperatura ambiente muito mais elevados do que para as amostras com menor quantidade, comportamento semelhante ao reportado para a utilização de cada uma das matrizes individualmente [35, 38, 42]. Esta observação é concordante com os resultados de T_g reportados na secção anterior, na medida em que o decréscimo da T_g com o aumento da proporção de a-PEO na formulação do eletrólito proporciona um aumento da mobilidade da rede interpenetrante [36], obtendo-se consequentemente um aumento no valor da condutividade registada.

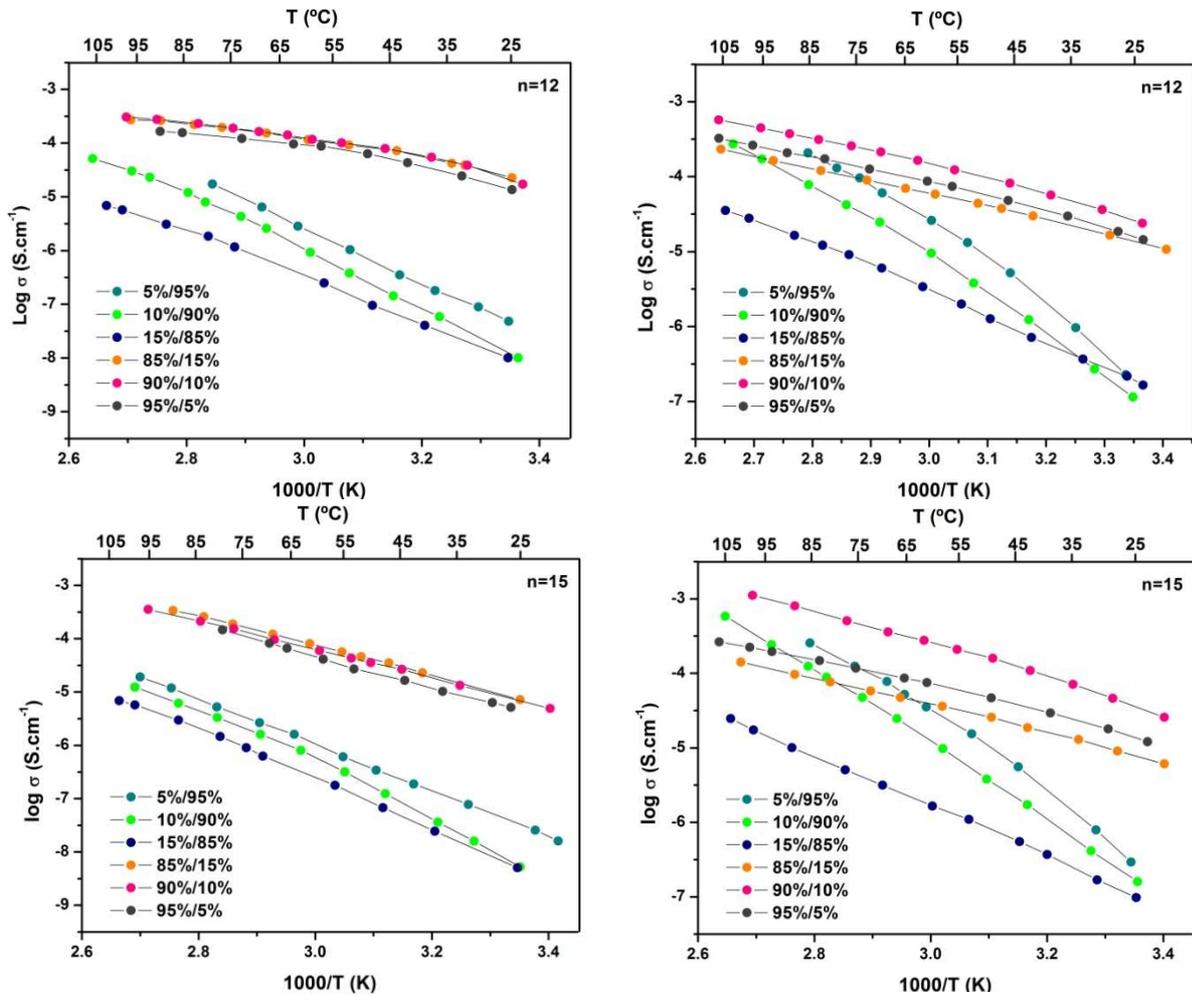


Figura 33- Variação do logaritmos da condutividade iônica em função da temperatura dos sistemas $(a\text{-PEO}_{x\%}/ p\text{TMC}_{y\%})_n\text{LiX}$, com $5 \leq n \leq 15$, em que X^- representa os aniões: A- ClO_4^- e B-TFSI $^-$.

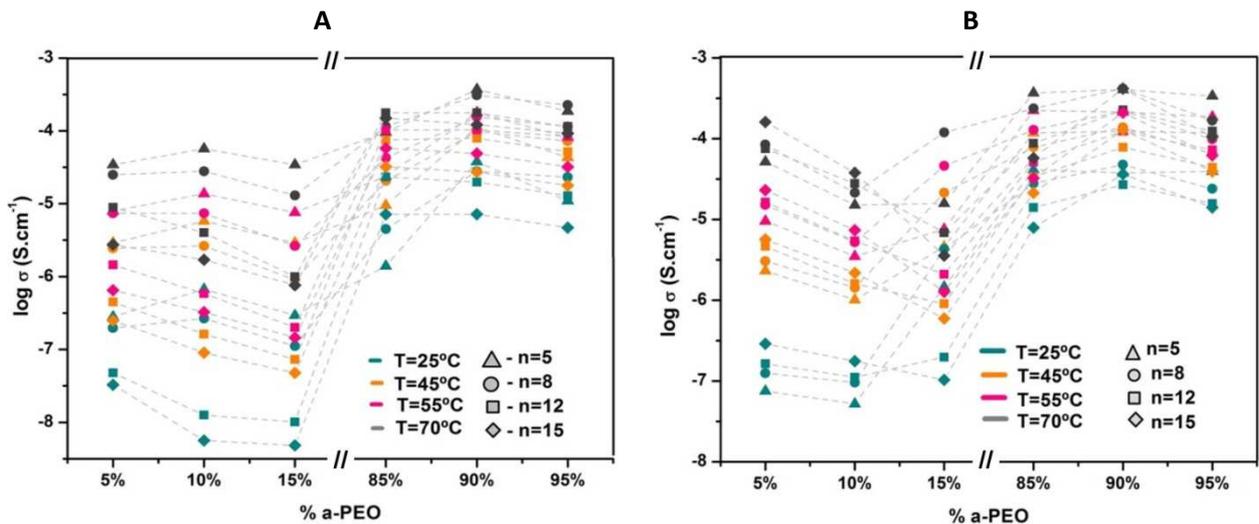


Figura 34- Isotérmicas da condutividade iônica em função da percentagem de a-PEO a formulação da rede interpenetrante dos sistemas $(a\text{-PEO}_{x\%}/ p\text{TMC}_{y\%})_n\text{LiX}$, com $5 \leq n \leq 15$, em que X^- representa os aniões: A- ClO_4^- e B-TFSI $^-$.

Tabela 3- Condutividade iónica a 25 e 70°C para as amostras (a-PEO_{90%}/ pTMC_{10%})₅LiX estudadas.

Amostra	$\sigma_{T=25^{\circ}\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{T=70^{\circ}\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)
(a-PEO _{90%} / pTMC _{10%}) ₅ LiClO ₄	3.76x10 ⁻⁵	3.70x10 ⁻⁴
(a-PEO _{90%} / pTMC _{10%}) ₅ LiTFSI	4.76x10 ⁻⁵	4.18x10 ⁻⁴

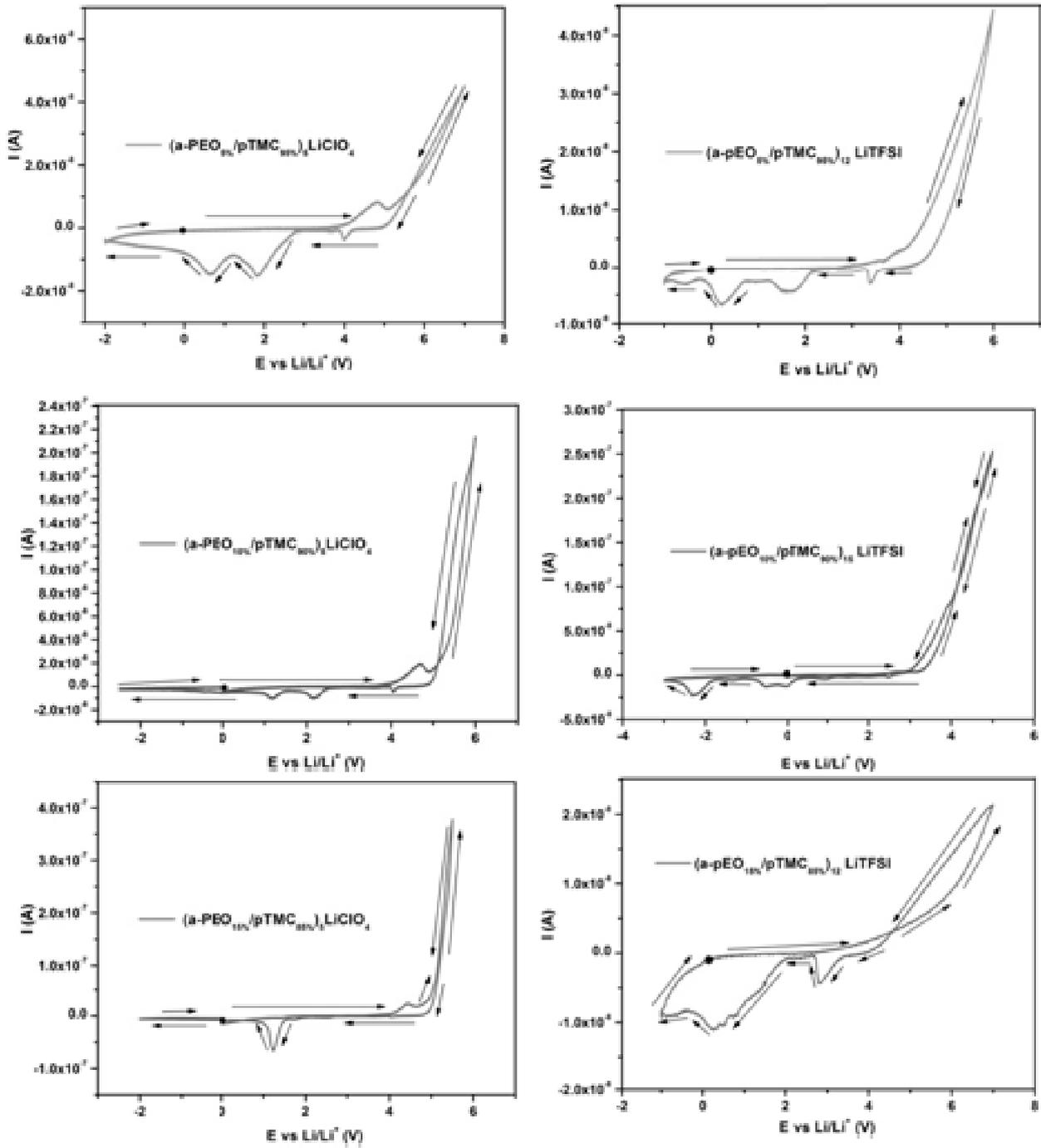
As isotérmicas da condutividade em função da proporção de a-PEO na sua formulação encontram-se ilustradas na figura 34. De um modo geral é possível verificar que a condutividade iónica aumenta com a proporção de a-PEO na formulação do eletrólito até 90% em ambos os sais estudados. Nos sistemas dopados com LiClO₄ e LiTFSI com maior quantidade de a-PEO, na sua formulação, verifica-se um aumento da condutividade com a concentração de sal. Assim, n=5 é a composição que apresenta maiores valores de condutividade iónica, evidenciando o efeito plastificante exercido pelo sal na rede interpenetrante, tal como verificado pelos resultados de T_g anteriormente discutidos. Nos sistemas dopados com LiTFSI, que incorporam menores quantidades de a-PEO, o efeito verificado é o oposto, o que pode dever-se ao facto de o sal interagir mais intensamente com as secções de pTMC presentes na rede interpenetrante, dificultando assim a mobilidade iónica ao longo da rede [36]. Assim, as composições com valores de condutividade mais elevados são (a-PEO_{90%}/ pTMC_{10%})₅LiX, cujos valores, a 25°C e 70°C, se encontram apresentados na tabela 3.

Para as composições (a-PEO_{85%}/pTMC_{15%})_nLiClO₄, (a-PEO_{10%}/pTMC_{90%})_nLiTFSI e (a-PEO_{5%}/pTMC_{95%})_nLiTFSI, verifica-se em toda a gama de temperaturas estudada, que a condutividade iónica diminui de modo evidente para as concentrações mais elevadas de sal. Este efeito poderá ser explicado pela constante dielétrica reduzida de ambas as matrizes incorporadas na rede interpenetrante [43] o que contribui para a formação de agregados iónicos com mobilidade reduzida. Também nos SPE se verifica o aumento da incidência das interações ião-polímero (“ionic crosslinking”) com a

concentração de sal, evidência também verificada pelos resultados de T_g anteriormente reportados.

4.3.4.3. Estabilidade eletroquímica

A janela de estabilidade dos eletrólitos poliméricos foi determinada por voltametria cíclica, à temperatura ambiente, durante o primeiro ciclo de varrimento e encontra-se ilustrada na figura 35 para uma amostra de cada um dos sistemas estudados. A escolha da amostra recaiu sobre a que apresentava maior potencial de aplicação futura em testes de dispositivos protótipo. O limite de decomposição anódico, verificado durante um varrimento de potencial, foi estudado para as amostras que diferem entre si no sal dopante e na proporção em massa de a-PEO e pTMC na formulação de rede interpenetrante. Analisando os resultados obtidos, é possível verificar que para ambos os sais, as amostras que incorporam maior quantidade de a-PEO na sua formulação apresentam uma estabilidade anódica superior às que possuem maior quantidade de pTMC. Assim, todas as amostras cuja quantidade de a-PEO na sua formulação é proporcionalmente superior à de pTMC não apresentam a ocorrência de qualquer fenómeno oxidativo a potenciais inferiores a 5.0V vs Li/Li^+ , enquanto as que possuem a proporção inversa o limite de potencial é de 4.0V vs Li/Li^+ , sendo deste modo o a-PEO electroquimicamente mais estável do que o pTMC. A interação mais intensa existente entre o sal e a matriz de pTMC, evidenciada pelos resultados das análises térmicas anteriormente apresentados, provoca uma redução da mobilidade do eletrólito, reduzindo assim a sua estabilidade [44]. O limite registado para a rede interpenetrante com maior quantidade de pTMC na sua formulação é semelhante ao observado para outros sistemas baseados em pTMC dopado com diferentes sais de lítio como o LiSbF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 [20, 37], tal como também nas formulações com maior quantidade de pTMC das redes interpenetrantes contendo PEO comercial dopadas com LiSbF_6 [45].



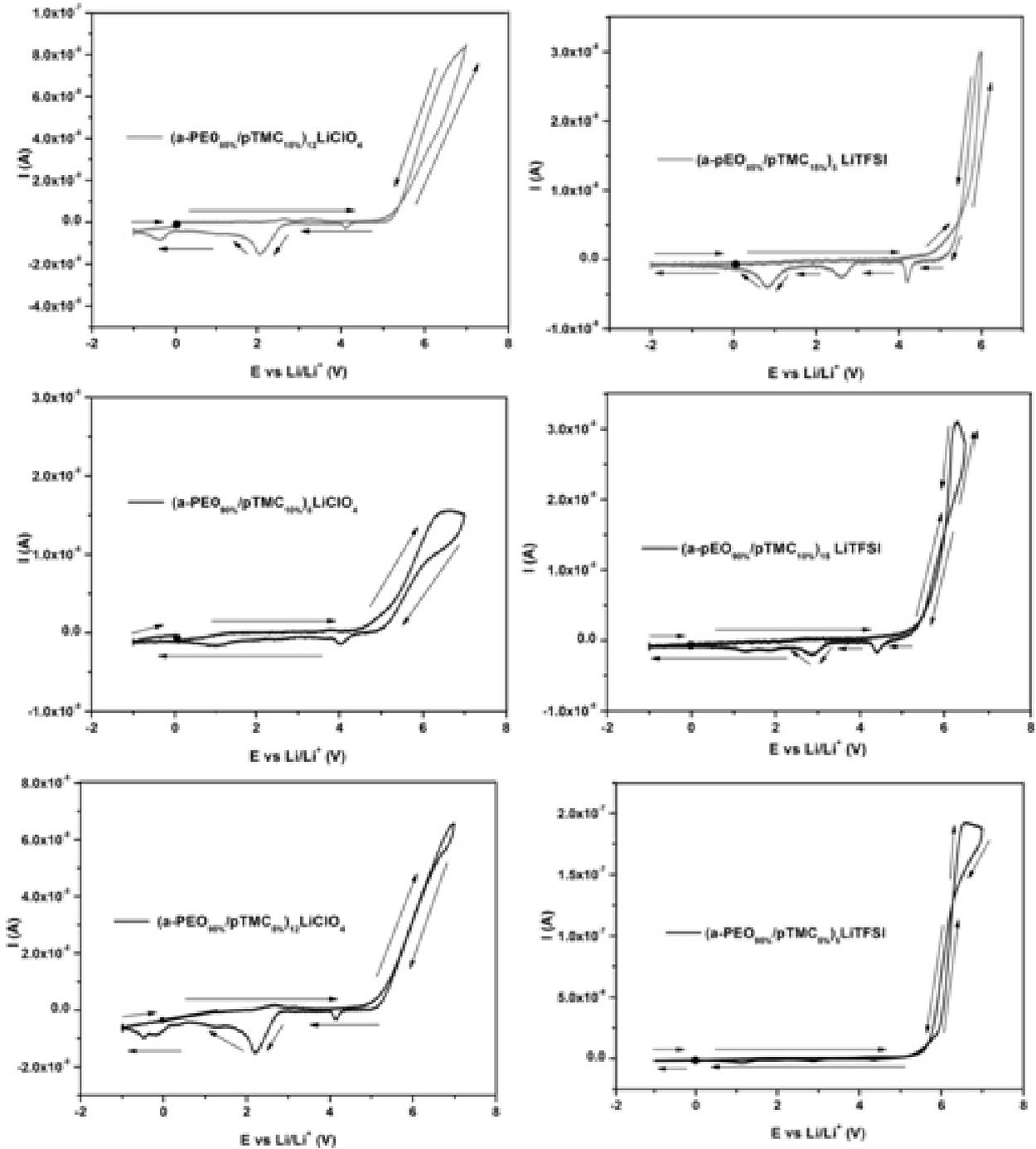


Figura 35- Voltamogramas de amostras selecionadas dos sistemas $(a\text{-PEO}_{x\%}/p\text{TMC}_{y\%})_n\text{LiX}$, com $5 \leq n \leq 15$ e $5\% \leq x\% \leq 95\%$, em que X⁻ representa os aniões ClO_4^- ou TFSI^- .

No varrimento catódico é possível observar o aparecimento de alguns picos a potenciais superiores a 2.0V vs Li/Li^+ que podem ser atribuídos à remoção de produtos de decomposição. A potenciais inferiores a 0V vs Li/Li^+ é possível verificar, em algumas das amostras presentes na figura 35, a deposição do lítio metálico, resultante da

redução dos iões Li^+ , visualização especialmente evidente na amostra (a-PEO_{15%}/pTMC_{85%})₁₂LiTFSI, este fenómeno nas restantes amostras poderá estar oculto pela intensidade do pico de decomposição anódica. De modo a solucionar esta questão poderia ser realizado um varrimento numa gama mais restrita de potencial ou a uma velocidade inferior, permitindo uma observação mais detalhada dos fenómenos em curso.

Os resultados obtidos confirmam deste modo a aplicabilidade dos sistemas preparados pela incorporação dos dois polímeros na rede interpenetrante em dispositivos eletroquímicos. No entanto, de modo a verificar a sua real aplicação em dispositivos eletroquímicos comerciais deveria avançar-se para realização de testes em sistemas protótipo, de modo a avaliar o seu comportamento.

Os resultados obtidos para os sistemas preparados utilizando a rede interpenetrante são animadores, na medida em que possibilitam a sua aplicação em diversos dispositivos eletroquímicos. A incorporação de pTMC e a-PEO na rede tomou possível a obtenção de materiais cujas propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas apresentam progressos significativos no que respeita à sua aplicação comercial, sendo que os valores mais elevados de condutividade iónica foram registados nos materiais cuja proporção de a-PEO na rede é superior. De todos os SPEs preparados e caracterizados o com a formulação (a-PEO_{90%}/pTMC_{10%})₅LiTFSI é o que apresenta valores mais elevados de condutividade iónica. Estes valores são superiores aos apresentados para a matriz de a-PEO dopada com qualquer dos sais discutidos anteriormente na secção 4.3.2.2, [12, 46] e para a matriz de pTMC dopada com qualquer um dos sais estudados [35, 38]. A incorporação de pequenas quantidades de pTMC na matriz de a-PEO possibilita a obtenção de um material mecanicamente mais estável, no entanto com rigidez reduzida na medida em que esta dificultaria a adaptação aos elétrodos, assim a rigidez do material deve ser adequada à aplicação pretendida. O material produzido é também mais transparente, o que permite a sua aplicação a dispositivos electrocrómicos, como as janelas inteligentes. O aumento da estabilidade mecânica do SPE preparado proporciona uma adaptação mais adequada aos elétrodos, o que potencia um melhor contacto entre as superfícies e, consequentemente a obtenção de valores mais encorajadores de condutividade iónica.

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

4.4. Eletrólitos poliméricos preparados pelo método sol-gel

Ao longo dos anos, vários têm sido os eletrólitos estudados cuja matriz polimérica é baseada em poliéteres, sendo o PEO a matriz mais caracterizada [28, 43]. O estudo da matriz polimérica de PEO foi privilegiado devido à capacidade de solubilizar uma vasta gama de sais, produzindo materiais com elevada estabilidade eletroquímica. No entanto, a condutividade iônica obtida para estes materiais é bastante reduzida à temperatura ambiente, devido à tendência que o PEO tem para cristalizar, tal como referido no capítulo 1. De modo a superar este obstáculo têm sido empregues diversas estratégias que alteram a arquitetura do polímero, algumas das quais por via sintética. A estratégia sol-gel permite produzir materiais híbridos O-I inovadores, que combinam a nível molecular as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos [47, 48].

Neste trabalho foram preparados e caracterizados materiais híbridos O-I de classe II, de entre os quais os di-ureasils e os di-uretanosils. Os di-ureasils preparados foram baseados numa rede siliciosa e em cadeias de PEO de diferentes comprimentos, covalentemente ligadas por pontes de ureia. Os di-uretanosils foram preparados baseados numa rede siliciosa e em cadeias de PCL, uma biomolécula largamente explorada no campo da medicina, sendo a ligação, entre os componentes inorgânico e orgânico, efetuada através de nós de ligação do tipo uretano. Os materiais híbridos preparados apresentam vantagens relativamente aos SPEs convencionais, baseados em PEO comercial, tal como foi destacado no capítulo 2. Os SPE produzidos recorrendo ao processo sol-gel apresentam propriedades térmicas, mecânicas e eletroquímicas que permitem a aplicação com sucesso em baterias do estado sólido, dispositivos electrocrómicos e óticos [49-78].

Os di-ureasils preparados neste trabalho foram dopados com dois sais de lítio (LiSbF_6 e LiAsF_6) enquanto os di-uretanosils foram dopados com outros sais de lítio (LiClO_4 , LiBF_4 e LiTFSI). Os sistemas de SPEs de di-ureasils preparados foram designados por d-U(Y)_nLiX (em que Y é igual a 2000, 900, ou 600 e X⁻ a AsF_6^- ou SbF_6^-) onde n representa o número de unidades oxietilénicas por íão lítio. Os eletrólitos di-uretanosil foram designados por d-PCL(530)_nLiX onde n representa o número de unidades repetitivas (C(=O)(CH₂)₅O) PCL por íão lítio.

Os SPEs preparados foram caracterizados recorrendo a diferentes técnicas como a espectroscopia de impedância, termogravimetria, calorimetria diferencial de varrimento e voltametria cíclica. Esta caracterização foi realizada com o objetivo de investigar as propriedades dos SPEs preparados de modo a determinar a aplicabilidade dos materiais produzidos nos diversos domínios comerciais.

4.4.1- Matrizes híbridas preparadas

As matrizes d-U(2000), d-U(900), d-U(600), d-PCL(530), essencialmente as 3 primeiras, foram já amplamente estudadas e caracterizadas [79-82], deste modo as suas propriedades térmicas e eletroquímicas vão ser apresentadas apenas como referência de enquadramento e comparação dos resultados obtidos para os sistemas preparados. As amostras preparadas para estas matrizes encontram-se ilustradas na figura 36, demonstrando a sua transparência. É conveniente destacar que a matriz de diuretanossil apresenta uma tonalidade incolor o que favorece particularmente a sua aplicação em dispositivos óticos. Os sistemas apresentados nesta dissertação foram também caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios-X (XRD) e espectroscopia Raman [83]. Estes resultados não serão apresentados nesta dissertação, apenas referenciados como meio de interpretação de alguns aspetos provenientes da caracterização eletroquímica dos SPE preparados.

4.4.1.1- Propriedades térmicas e mecânicas das matrizes híbridas

Os resultados das análises de DSC das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900), d-U(600) e d-PCL(530) encontram-se ilustrados na figura 37. O termograma da matriz d-U(2000) apresenta dois picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 50°C, associados à fusão das cadeias cristalinas oxietilénicas desta matriz [64]. A natureza semicristalina observada termicamente foi confirmada pelos estudos de difração de raios-X reportados por L.D. Carlos et al [80]. No que respeita aos termogramas das restantes matrizes híbridas é possível verificar a inexistência de picos endotérmicos relacionados não só com a fusão das cadeias de PEO, mas também com a evaporação de solventes,

água e etanol, confirmando a natureza amorfa dos materiais preparados. Estes resultados foram confirmados por difração de raios-X [80, 82].

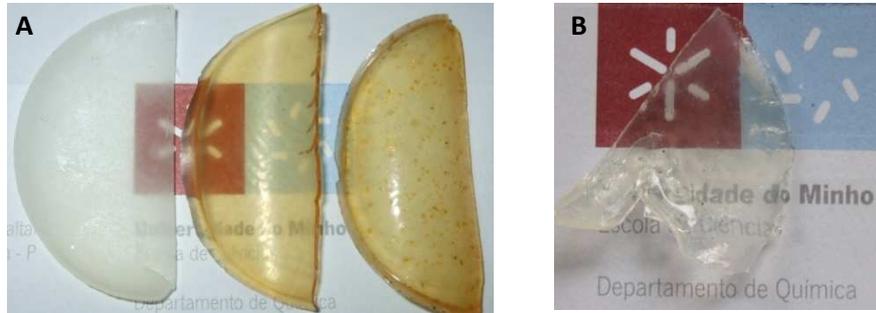


Figura 36- Matrizes híbridas não dopadas: A- di-ureasils d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) (da esquerda para a direita); B- di-uretanosils d-PCL(530).

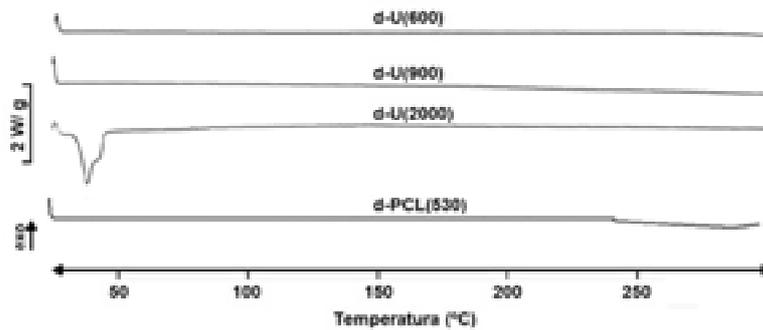


Figura 37- Matrizes híbridas não dopadas: di-ureasils d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) e di-uretanosils d-PCL(530).

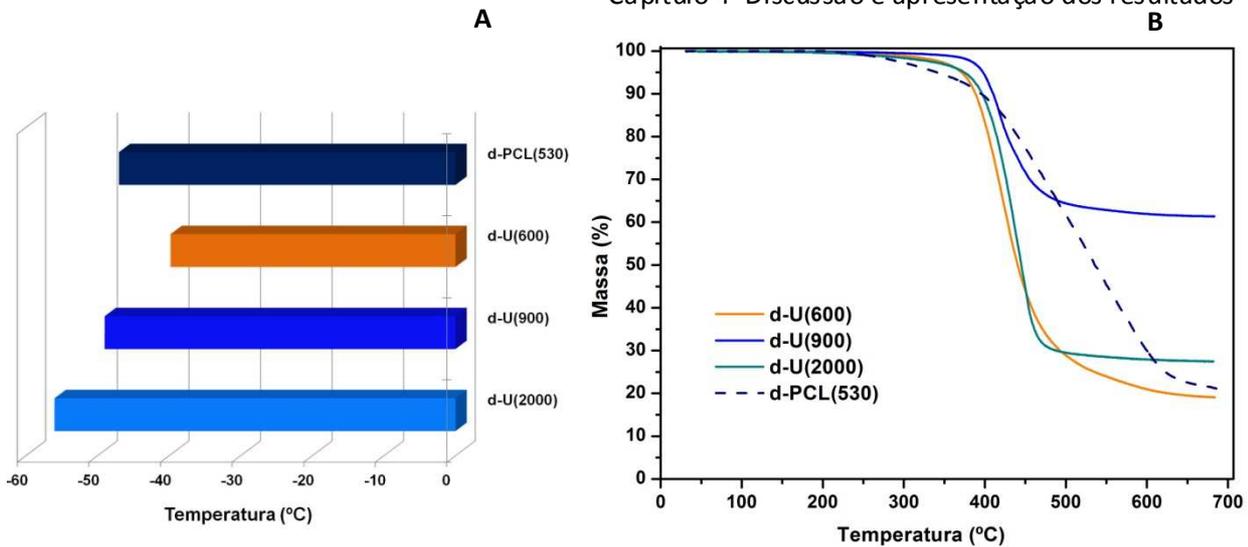


Figura 38- A- Temperatura de transição vítrea (T_g); B- Termogramas TGA das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900), d-U(600) e d-PCL(530).

As temperaturas de transição vítrea dos di-ureasils apresentam uma variação decrescente com o aumento do comprimento das cadeias oxietilénicas, sendo que a matriz d-U(600) é a que apresenta valor mais elevado e a matriz d-U(2000) é a que apresenta menor valor de T_g , como pode ser verificado na figura 38-A. Este decréscimo decorre da influência do comprimento das cadeias na mobilidade e flexibilidade do material preparado, assim quanto menor o comprimento da cadeia, maior a rigidez da rede polimérica e como tal mais elevado o valor de T_g registado. No que respeita à matriz de di-uretanosil a sua temperatura de transição vítrea é inferior à da matriz de d-U(600), cuja massa molecular é superior, o que revela uma maior flexibilidade por parte da estrutura molecular produzida pela utilização da poli-caprolactona de massa molecular 530 g.mol^{-1} . Quando comparamos a matriz de di-uretanosil com as preparadas recorrendo às comercialmente designadas por Jeffamine (di-ureasils), de massa molecular semelhante, verificamos a existência de diferenças na sua estrutura química que podem explicar as diferenças de flexibilidade registadas. A principal diferença reside no grupo éster presente na matriz de d-PCL(530) que confere flexibilidade à cadeia pela sua interacção com o grupo uretano, confirmada por estudos espectroscópicos [81]. A decomposição térmica das matrizes híbridas também decorre de modo diferente, sendo a redução da massa da amostra menos abrupta para a matriz de d-PCL(530), como pode ser observado na figura 38-B. Da mesma

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

figura é possível conduir que as matrizes híbridas preparadas apresentam estabilidade térmica até temperaturas superiores a 260°C e que o processo de decomposição decorre numa só etapa. A matriz mais estável é a d-U(900) cuja temperatura de degradação é de 389°C, no entanto todas as restantes apresentam estabilidade térmica adequada à aplicação em dispositivos comerciais diversos. Para além de ser a matriz termicamente mais estável, a d-U(900), é também a apresenta maior quantidade de resíduo proveniente da sua degradação.

4.4.1.2- Propriedades eletroquímicas das matrizes híbridas

Os resultados da condutividade iónica das matrizes híbridas preparadas encontram-se ilustrados na figura 39. A matriz que apresenta valores de condutividade iónica mais elevados é a matriz de d-U(2000) cujos valores obtidos são $1.24 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ e $1.99 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, a respetivamente 25 e 100°C. Uma vez que ainda não foram introduzidas no processo de síntese espécies iónicas nos filmes de SPEs produzidos a condutividade obtida é devida ao movimento do protão entre os grupos ureia ou uretano vizinhos [50]. A adição de espécies iónicas a cada uma das matrizes irá promover um aumento da condutividade iónica pelo aumento de espécies transportadoras de carga.

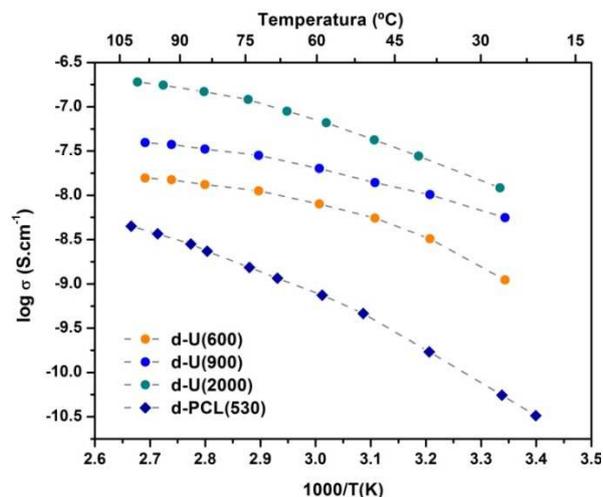


Figura 39- Variação do logaritmo da condutividade em função da temperatura das matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900), d-U(600) e d-PCL(530).

4.4.2- SPEs baseados em matrizes híbridas de ureasils dopadas com sais de lítio

Ao longo dos anos vários grupos de investigação incorporaram diversos sais de lítio nas matrizes híbridas de di-ureasils, cujos aniões testados foram ClO_4^- , BF_4^- , TFSI^- ou CF_3SO_3^- . O estudo da família dos sais de lítio baseados em aniões inorgânicos perfluorinados, como LiMF_6 , em que M representa metais como o As, Sb e P, tem vindo a ser estudados como sal dopante em SPEs para aplicação em baterias secundárias de lítio, no entanto ainda não haviam sido incorporados nestas matrizes. Esta família engloba sais que de acordo com a sua condutividade iónica podem ser ordenados do seguinte modo, $\text{LiPF}_6 \approx \text{LiSbF}_6 < \text{LiAsF}_6$ [84]. Também os sais LiTaF_6 e LiNbF_6 pertencem à família e apresentam condutividades moderadas, no entanto o seu custo é muito elevado o que dificulta a sua aplicação comercial. É ainda de salientar que a sua síntese é complexa na medida em que é difícil obter um produto puro devido à contaminação por espécies do tipo M_2F_{11} . Nanjudiah et al [85] estudaram a estabilidade eletroquímica dos sais da família LiMF_6 em que M representa os metais As, Sb e P, concluindo que o sal LiSbF_6 é o que apresenta maior estabilidade. Este facto pode encontrar-se relacionado com o carácter ácido das espécies conjugadas que assumem a seguinte ordenação $\text{PF}_5 > \text{AsF}_5 > \text{SbF}_5$, sendo o ião PF_6^- o quimicamente menos estável. O sal LiPF_6 apresenta uma elevada sensibilidade à humidade decompondo-se em espécies como o POF_3 e HF [84, 85] que são responsáveis pela dissolução de materiais ativos do cátodo. Este comportamento restringiu a sua aplicação em domínios comerciais pois exige uma temperatura limitada de operação próxima da ambiente e uma atmosfera inerte. Quanto à estabilidade térmica dos sais da família, o composto que apresenta maior estabilidade é o LiSbF_6 enquanto o menos estável é o LiPF_6 , tal como referido anteriormente limita a sua operação apenas a temperaturas próximas da ambiente, uma vez que se decompõe em PF_5 e LiF [84]. No que respeita ao sal LiAsF_6 , apresenta uma elevada condutividade e eficiência eletroquímica tal como também uma boa estabilidade térmica, no entanto possui uma elevada toxicidade devido à formação da espécie reduzida $\text{As}(0)$, o que limita a sua aplicação em domínios comerciais [84].

Nesta dissertação foram preparados SPEs baseados nos dois sais da família LiMF_6 , que apresentavam melhor estabilidade eletroquímica e térmica, o LiAsF_6 e o LiSbF_6 . Os resultados serão comparados com os previamente obtidos para os eletrólitos dopados com os restantes sais estudados [85-96].

4.4.2.1- SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000)

Na figura 40 encontram-se ilustrada duas amostras baseadas na matriz híbrida de d-U(2000) cada uma dopada com um dos sais de lítio, LiSbF_6 e LiAsF_6 . Os materiais preparados são flexíveis e transparentes com uma coloração ligeiramente amarelada. Os resultados da caracterização térmica e eletroquímica das amostras preparadas revelam propriedades promissoras para a aplicação em dispositivos comerciais.



Figura 40- SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000) cuja composição é $\text{d-U(2000)}_8\text{LiSbF}_6$ e $\text{d-U(2000)}_5\text{LiAsF}_6$, (da esquerda para a direita).

4.4.2.1.1- Caracterização térmica

Na figura 41, encontram-se ilustrados os termogramas das amostras dos SPEs preparados com a matriz d-U(2000) dopados com cada um dos sais de lítio. É possível observar que o sistema $\text{d-U(2000)}_n\text{LiSbF}_6$ é totalmente amorfo em toda a gama de composições estudada, tal como os dopados com LiClO_4 e LiTFSI [74, 81, 85, 95], uma vez que não se verifica a existência de qualquer fenómeno térmico devido à fusão das cadeias poliméricas, resultado confirmado por difração de Raios-X e estudos

espectroscópicos [83]. No que respeita ao sistema $d-U(2000)_nLiAsF_6$ verifica-se claramente que se trata de um sistema semicristalino, principalmente para as composições com menor percentagem de sal na sua composição, tal como os dopados com $LiCF_3SO_3$ e $LiBF_4$ [56, 81, 100]. Nestas, verifica-se a existência de picos endotérmicos próximos dos $50^\circ C$, de modo semelhante aos verificados para a matriz anteriormente reportada, associados à fusão das esferulites de PEO [80]. A cristalinidade das amostras preparadas dopadas com o sal $LiAsF_6$, decresce com o aumento da concentração de sal, como pode ser verificado pelos dados reportados na tabela 4, cuja cristalinidade foi calculada de acordo com a equação 2 [6].

$$\%C = \frac{\Delta H_{fusão} d - U(2000)_n LiX}{\Delta H_{fusão}^0 PEO} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

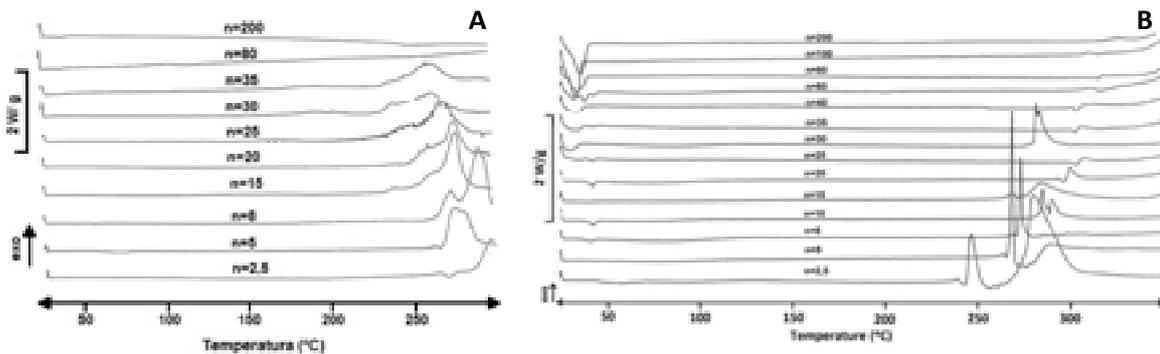


Figura 41- Termogramas de DSC dos SPEs baseados na matriz híbrida $d-U(2000)$: A- dopados com $LiSbF_6$ e B- dopados com $LiAsF_6$.

Tabela 4- Cristalinidade das amostras menos concentradas do sistema $d-U(2000)_nLiAsF_6$.

N	30	35	40	60	80	100	200
Cristalinidade (%)	2.26	5.42	6.23	7.81	12.14	20.70	22.59

A mobilidade iónica dos SPEs é largamente influenciada pelos modos de relaxação da matriz polimérica. Assim menores valores de T_g indicam um movimento das cadeias poliméricas menos restringido pelas interações intermoleculares. As temperaturas de transição vítrea de ambos os sistemas encontram-se ilustradas na figura 42 e demonstram uma variação no sentido crescente da T_g quando a concentração de sal aumenta. Para $n > 8$ no sistema $d-U(2000)_nLiSbF_6$ e $n > 40$ no $d-U(2000)_nLiAsF_6$ as T_g permanecem aproximadamente constantes revelando que para estes intervalos de composições a mobilidade da matriz polimérica não é significativamente influenciada pelas interações ião-polímero, comportamento semelhante ao observado para outros sistemas baseados na mesma híbrida orgânica-inorgânica [85]. As composições cujas concentrações em sal são mais elevadas ($n=2.5$) resultam em materiais mecanicamente pouco adequados para aplicações práticas comerciais, demonstrando baixa flexibilidade e fragmentação quando sujeitos a stress mecânico. Esta rigidez dificulta a sua adaptação aos eléctrodos e compromete a existência de um bom contacto eléctrodo/electrólito inviabilizando a sua aplicação em dispositivos práticos.

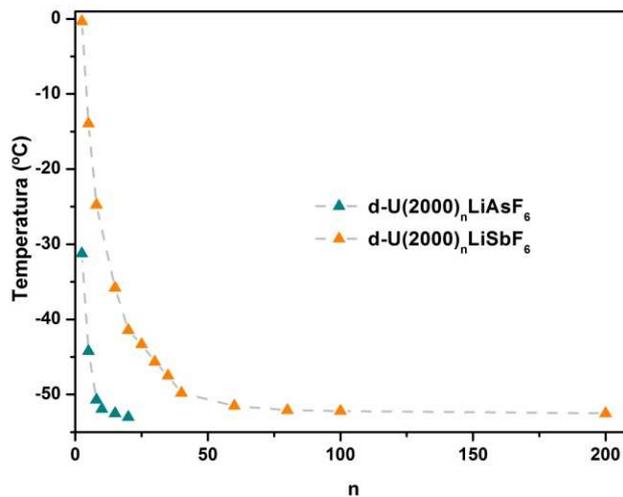


Figura 42- Temperaturas de transição vítrea dos SPEs dos sistemas $d-U(2000)_nLiSbF_6$ e $d-U(2000)_nLiAsF_6$.

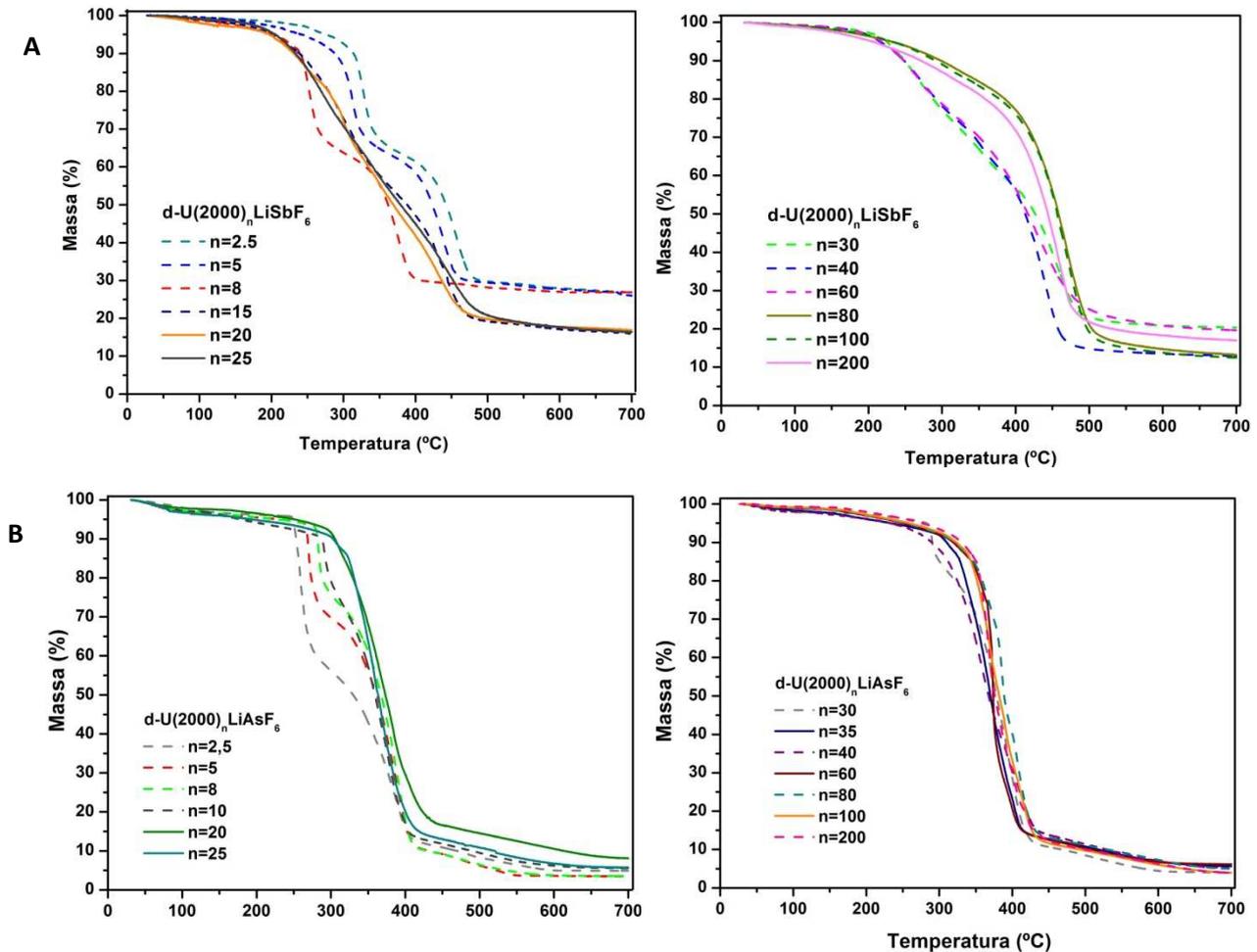


Figura 43- Curvas termogravimétricas dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000): A- dopados com LiSbF_6 e B- dopados com LiAsF_6 .

A temperatura de degradação onset foi determinada por TGA, recorrendo à extrapolação da linha de base e à tangente à curva correspondente ao fenómeno térmico, os termogramas das amostras encontram-se ilustradas na figura 43.

Os termogramas apresentados para ambos os sistemas evidenciam uma perda de massa em duas etapas para as amostras mais concentradas que no caso do sistema $\text{d-U}(2000)_n\text{LiSbF}_6$, se prolonga por um largo intervalo de concentrações ($2.5 \leq n \leq 60$) enquanto no sistema $\text{d-U}(2000)_n\text{LiAsF}_6$, este fenómeno é apenas evidente para concentrações compreendidas entre $n=2.5$ e $n=10$. Os sais adicionados à matriz híbrida produzem efeitos distintos na matriz, enquanto o sal LiSbF_6 estabiliza a matriz, fazendo com que a estabilidade térmica das amostras aumente com a concentração de sal, o oposto se verifica com a adição de LiAsF_6 , em que a amostra mais concentrada é a que

apresenta menor estabilidade térmica. Esta observação evidencia uma maior interação entre a matriz hospedeira e o sal LiSbF_6 , o que dificulta a sua degradação térmica [36]. A intensidade mais elevada das interações é concordante com os resultados obtidos para o T_g , uma vez que interações mais intensas produzem um decréscimo da flexibilidade do eletrólito, e conseqüente aumento de T_g . Assim para o sistema d-U(2000)_nLiSbF₆ a amostra cuja estabilidade térmica é menor é a com composição n=60, momento em que passamos da degradação em duas etapas apenas para uma, com degradação próxima dos 218°C. No sistema d-U(2000)_nLiAsF₆ a amostra com menor estabilidade térmica é a n=2.5 com uma temperatura de degradação de aproximadamente 252°C. Em qualquer um dos sistemas as temperaturas de degradação obtidas mesmo para as amostras termicamente menos estáveis potencializam a aplicação em dispositivos comerciais com temperaturas de operação elevadas. Nos termogramas referentes ao sistema dopado com LiAsF₆ verifica-se em algumas das amostras uma ligeira perda de massa, cerca de 2 a 5%, a temperaturas inferiores a 80°C atribuída à evaporação de solventes utilizados na síntese como o etanol, o THF, ou a água. Este fenômeno ocorre essencialmente para as amostras com maior quantidade de sal, o que leva a supor que a inclusão de maior quantidade de solventes no sistema é devida às propriedades higroscópicas do sal. A incorporação de sais higroscópicos na preparação dos eletrólitos proporciona sempre a introdução de um parâmetro desconhecido de controlo difícil, no que respeita à quantidade de água adicionada. De modo a remover esta fração de solventes as amostras mais concentradas poderiam ter sido sujeitas a uma permanência mais longa a 90°C, quando realizado o passo de secagem no forno de Buchi-T051.

4.4.2.1.2- Condutividade iónica

As condutividades iónicas dos SPEs híbridos orgânicos-inorgânicos com diversas composições foram analisadas, num intervalo de temperaturas compreendido entre aproximadamente 25-100°C, pois é nesta gama de temperaturas que esperamos ter maior número de aplicações, e os resultados encontram-se ilustrados na figura 44. Os SPEs preparados apresentam uma variação contínua e quase linear da condutividade

em função de $1/T$ numa gama de concentrações compreendida entre 2.5 e 200. Este comportamento contrasta com o tipicamente observado para materiais semicristalinos baseados na matriz de PEO, cuja variação de condutividade pode ser representada por dois segmentos lineares cujo ponto de inflexão se situa próximo da temperatura de fusão das esferulites de PEO. No sistema d-U(2000)_nLiAsF₆, a fusão dos componentes cristalinos dos eletrólitos menos concentrados ocorre próxima da temperatura ambiente, exibindo tal com a totalidade do sistema d-U(2000)_nLiSbF₆ curvas de condutividade cuja variação em função da temperatura não é linear, comportamento tipicamente associado a materiais com morfologia amorfa. Dos resultados apresentados na figura 44 é possível verificar que para ambos os sistemas estudados a composição, de entre a gama de concentrações analisada, que apresenta valores mais elevados de condutividade é a n=30, cujos valores a 25°C e 90°C, temperaturas selecionadas como referência, se encontram na tabela 5. Os resultados obtidos são similares aos obtidos por Nunes et al [1, 56, 81, 85, 100] no sistema dopado com LiCF₃SO₃, LiClO₄ e LiBF₄ e ligeiramente inferiores aos obtidos por Silva et al [1, 74, 95] no sistema dopado com LiTFSI. No entanto estes valores são superiores aos obtidos para os sistemas baseados em PEO dopado com os sais em estudo [102, 103]. Comparando os dois sistemas reportados nesta dissertação a composição que apresenta valores mais elevados de condutividade iónica é a d-U(2000)₃₀LiSbF₆, valor semelhante ao reportado para a composição d-U(2000)₈LiTFSI ($1.2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [95]. Esta ordenação apresenta-se inconcordante com a variação dos valores de T_g entre os dois sistemas. Seria esperado que o sistema dopado com LiAsF₆ apresentasse uma condutividade superior na medida em que possui uma maior mobilidade segmental da cadeia polimérica. No entanto, é conveniente salientar que não só a mobilidade influencia a condutividade iónica, também o modo como os iões interagem entre si e com a cadeia polimérica (tendência para formar agregados) pode provocar alterações nos valores de condutividade iónica registados, pela variação do número de transportadores de carga, presentes no sistema.

Tabela 5- Condutividade iónica a 25 e 90°C para a amostra mais condutora de cada um dos sistemas estudados

Amostra	$\sigma_{T=25^{\circ}\text{C}}$ (S.cm⁻¹)	$\sigma_{T=90^{\circ}\text{C}}$ (S.cm⁻¹)
d-U(2000)₃₀LiSbF₆	1.07x10 ⁻⁵	1.10x10 ⁻³
d-U(2000)₃₀LiAsF₆	7.69x10 ⁻⁶	2.41x10 ⁻⁴

As condutividades relativamente reduzidas à temperatura ambiente não são surpreendentes na medida em que os SPE baseados em PEO não são geralmente bons condutores à temperatura ambiente, devido à presença do material cristalino. As isotérmicas da condutividade encontram-se ilustradas na figura 45 e confirmam que os sistemas estudados se comportam de modo semelhante aos anteriormente reportados [61, 82, 95]. O mecanismo de transporte encontra-se relacionado com a flexibilidade da cadeia polimérica assim, a incorporação de componentes que promovam um aumento do volume livre tem influenciado beneficemente os valores de condutividade iónica. Um aumento crescente do conteúdo salino na amostra, resulta num acréscimo da energia necessária à rotação da cadeia, diminuindo deste modo a sua mobilidade segmental, responsável pelo transporte iónico nos SPE. Esta restrição de movimentos provoca uma diminuição da condutividade registada, observação comum em sistemas livres de solvente.

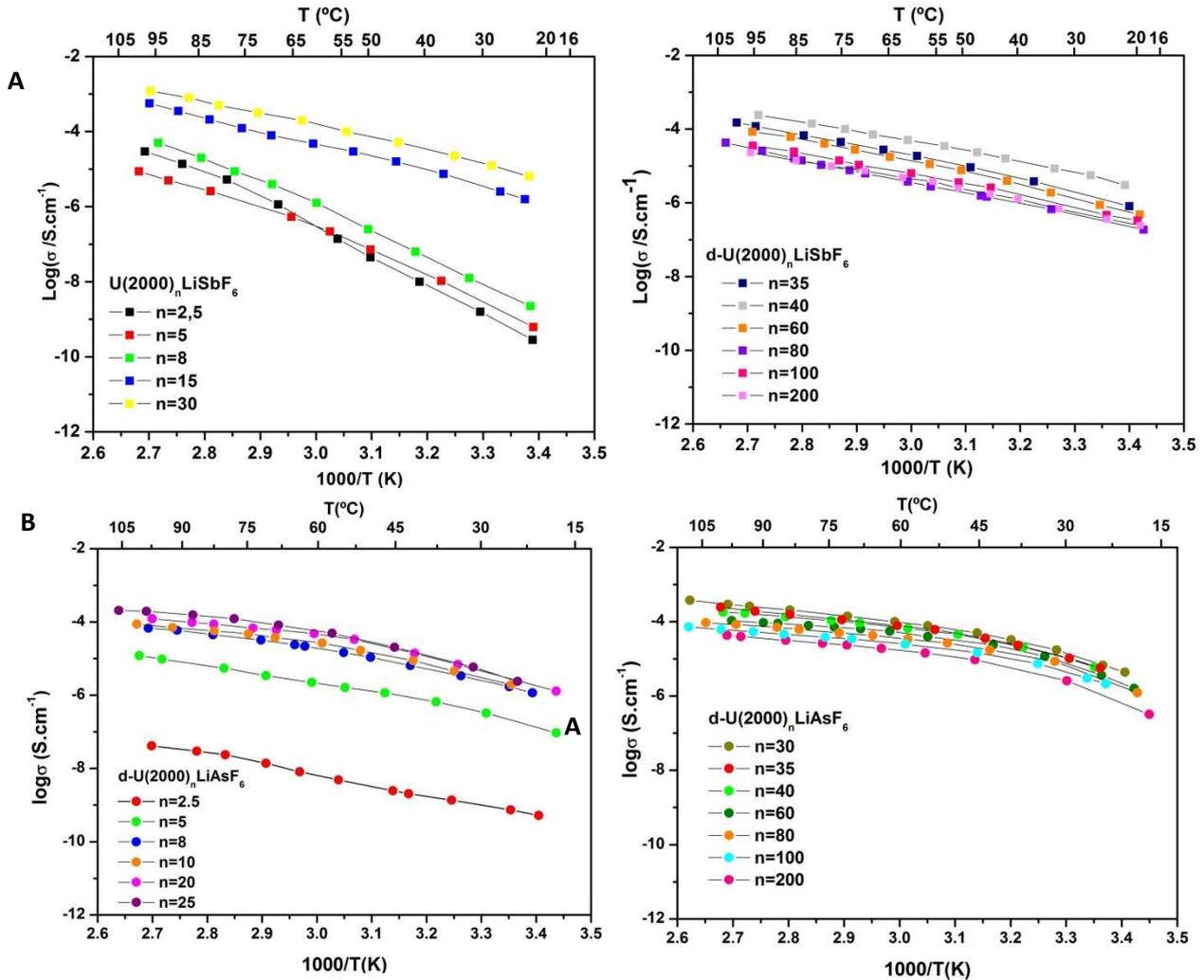


Figura 44- Condutividade iônica em função da temperatura dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000): A- dopados com LiSbF_6 e B- dopados com LiAsF_6 .

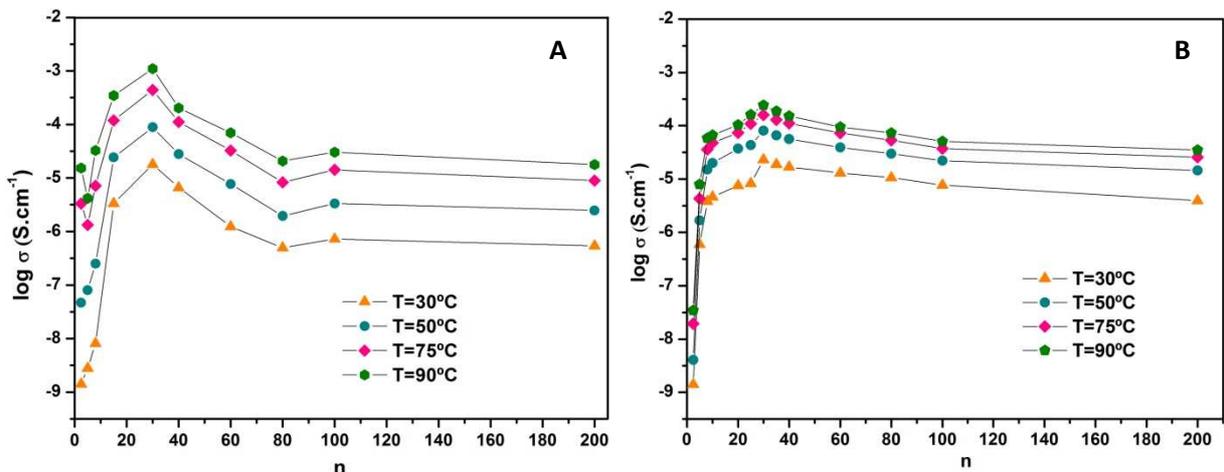


Figura 45- Condutividade iônica em função da temperatura dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000): A- dopados com LiSbF_6 e B- dopados com LiAsF_6 .

4.4.2.1.3. Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica dos eletrólitos preparados utilizando a matriz híbrida d-U(2000) dopados com cada um dos sais de lítio, foram determinadas por voltametria cíclica com um microelectrodo de trabalho, e encontram-se ilustradas na figura 46.

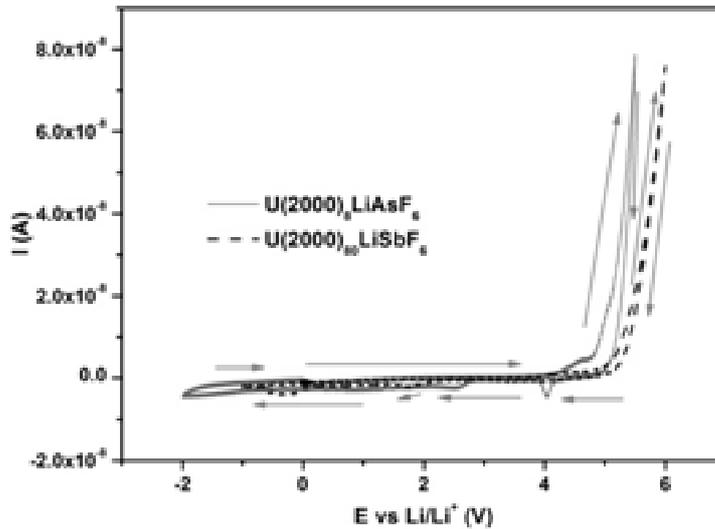


Figura 46- Voltamogramas de amostras de SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000) dopado com cada um dos sais LiSbF_6 e LiAsF_6 .

O limite de potencial foi determinado para cada composição de SPE, como o potencial em que ocorre um rápido aumento da intensidade de corrente quando o varrimento de potencial ocorre no mesmo sentido. No varrimento catódico, da amostra dopada com LiAsF_6 , é observado um pequeno pico próximo de 4.0V vs. Li/Li^+ atribuído à redução de produtos de decomposição formados no limite anódico, pico inexistente na amostra dopada com LiSbF_6 . A deposição do lítio verifica-se a potenciais distintos para as amostras dos dois sistemas ocorrendo a 0.0V vs Li/Li^+ para a amostra dopada com LiSbF_6 e $-1.0 \text{ V vs Li/Li}^+$ para a amostra dopada com LiAsF_6 . A estabilidade de ambos os eletrólitos é adequada não ocorrendo oxidação a potenciais inferiores a 4.0 – 5.0V vs Li/Li^+ . Este resultado confirma que ambos os sistemas apresentam propriedades eletroquímicas que permitem a aplicação em dispositivos comerciais, como dispositivos electrocrômicos e baterias primárias e secundárias. No entanto não só os parâmetros térmicos e eletroquímicos determinam a aplicabilidade dos eletrólitos

preparados a dispositivos comerciais, existem outras propriedades que condicionam igualmente a viabilidade da aplicação comercial [86, 88- 91].

4.4.2.1.4. Protótipos de dispositivos electrocrômicos

De modo a efetuar uma avaliação preliminar da aplicabilidade dos SPE preparados e caracterizados foram construídos protótipos de dispositivos de ambos os sistemas de eletrólito polimérico, nos quais foram introduzidos como camada condutora iônica. A caracterização ótica dos ECDs montados foi efetuada recorrendo a medições de transmitância no intervalo de comprimento de onda compreendidos entre 350 e 750nm, em três estados distintos: após a deposição do SPE no dispositivo, no estado colorido e no estado transparente após descoloração. A densidade ótica foi determinada para os dispositivos electrocrômicos preparados pela incorporação de híbridos O-I, para um comprimento de onda de referência que corresponde à região visível para a qual o olho humano possui maior sensibilidade (550nm) apesar de estes resultados serem ligeiramente inferiores aos obtidos para os 620nm.

Os protótipos foram preparados de acordo com o esquema de estrutura lamelar anteriormente descrito, nos quais se incorporaram as composições selecionadas tendo em conta as suas propriedades térmicas e electroquímicas anteriormente exploradas. Nos sistema d- $U(2000)_nLiAsF_6$ foram avaliadas as composições o $n=8$ e $n=20$ e para d- $U(2000)_nLiSbF_6$, as composições $n=15$ e $n=30$, encontrando-se alguns dos protótipos dos dispositivos electrocrômicos montados ilustrados na figura 46.

Os dispositivos protótipo foram coloridos pela aplicação de uma diferença de potencial de 3.0V por períodos de 20s, observando-se uma mudança de cor, de praticamente transparente para azul. Esta coloração está associada à redução do WO_3 e inclusão simultânea de Li^+ , resultante da aplicação de potencial positivo. Invertendo a polaridade, os dispositivos testados regressam ao estado transparente em poucos segundos ($\approx 3s$), em consequência da oxidação do WO_3 . Os resultados registados para as diferenças de transmitância, obtidas para uma amostra de cada um dos sistemas, encontram-se ilustrados na figura 47. Os valores de transmitância alcançados após a

de posição e quando o dispositivo regressa ao estado transparente após descoloração, são semelhantes, confirmando a reversibilidade do processo de coloração, contribuindo para a viabilidade destes dispositivos em termos comerciais. É evidente que estas conclusões são apenas preliminares, permitindo apenas avaliar a potencialidade das amostras de modo a efetuar uma seleção para avaliações em estudos futuros.

Tabela 6- Transmitância média na região do visível nos 3 estados e variação da densidade ótica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorido) (%)	T (estado transparente) (%)	ΔT (transparente - colorido) (%)	ΔDO (550nm)
d-U(2000) ₁₅ LiSbF ₆	76.44	46.71	76.98	30.27	0.21
d-U(2000) ₃₀ LiSbF ₆	60.14	44.45	61.21	16.76	0.12
d-U(2000) ₈ LiAsF ₆	63.27	36.82	66.74	29.92	0.45
d-U(2000) ₂₀ LiAsF ₆	56.45	39.78	58.39	18.61	0.21

Na tabela 6 encontram-se ilustrados os resultados obtidos para a transmitância média na zona do visível do espectro eletromagnético, nos três estados estudados e a variação da densidade ótica (ΔDO) para os dispositivos construídos. A composição que apresenta valores mais elevados de transmitância quando transparente é a d-U(2000)₁₅LiSbF₆ com valores próximos de 77%. A variação de densidade ótica foi determinada para os protótipos construídos, sendo o melhor resultado obtido para a amostra d-U(2000)₈LiAsF₆ com 0.45, valor próximo dos apresentados para o sistema d-U(2000)_nLiTFSI [1, 93]. O contraste ótico obtido para esta amostra é de cerca de 30%, que quando combinado com a sua densidade ótica potencia a aplicabilidade do protótipo a situações comerciais, após a realização de estudos complementares, tais como estudos cronométricos e do número de ciclos de coloração/descoloração suportados pelo dispositivo.



Figura 46- Protótipo de janelas inteligentes das amostras de SPEs $d-U(2000)_nLiXF_6$: A- $n=8$ $X=As$, B- $n=20$ $X=As$, C- $n=15$ $X=Sb$ nos estados transparente e colorido (da esquerda para a direita).

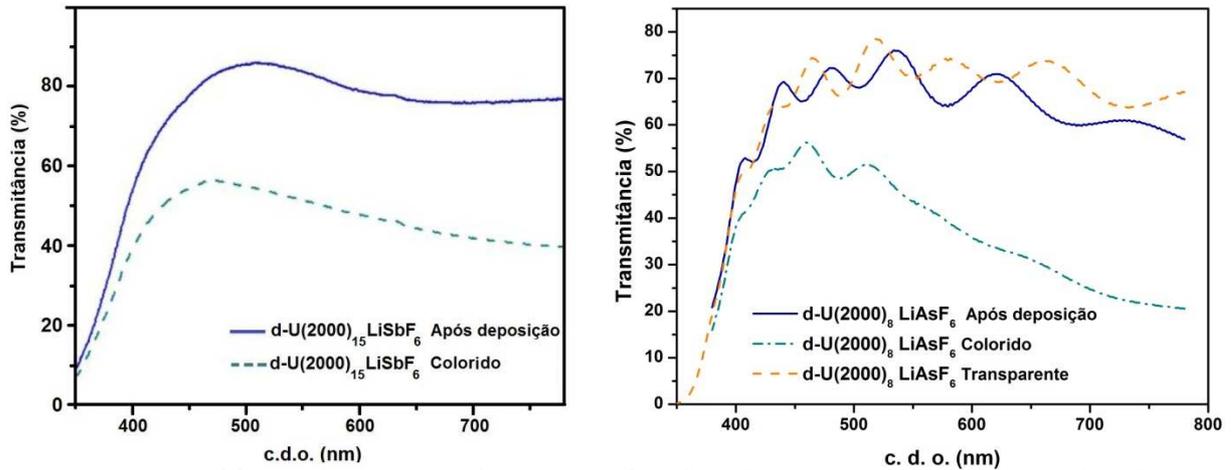


Figura 47- Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda dos protótipos de ECD baseados nos híbridos d-U(2000)_nLiXF₆ (X = Sb ou As) nos estados transparente e colorado.

Da observação dos resultados obtidos é possível verificar que em qualquer dos sistemas reportados não se verifica uma relação de proporcionalidade entre a condutividade iónica da amostra e a densidade ótica obtida no protótipo construído. Assim, embora não seja consensual, a condutividade não influencia diretamente o comportamento do eletrólito quando incorporado num dispositivo, influencia apenas a velocidade do processo de coloração/descoloração [86- 91]. De entre os fatores que determinam a operacionalidade dos dispositivos é possível destacar a obtenção de um bom contacto entre as diversas camadas constituintes da estrutura, assim como também a inclusão de um contra-eléctrodo que assegure a operatividade da célula galvânica [92].

4.4.2.2- SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900)

As amostras presentes na figura 48 ilustram duas amostras obtidas pela dopagem da matriz híbrida de d-U(900) com cada um dos sais de lítio reportados nesta dissertação. A sua inclusão foi efectuada com o objetivo de demonstrar a transparência e flexibilidade dos materiais preparados. Os estudos térmicos e electroquímicos efectuados revelam propriedades que permitem a sua aplicação em dispositivos electroquímicos comerciais. A sua transparência permite a sua incorporação em

dispositivos óticos uma vez que a sua indusão não interfere com a coloração do dispositivo, além disso desempenha ainda o papel de selante evitando utilização de um maior número de componentes, reduzindo conseqüentemente o seu custo de produção.



Figura 48- SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900) com composição é d-U(900)₁₀₀ LiSbF₆ (esquerda) e d-U(900)₂₀₀ LiAsF₆ (di direita).

4.4.2.2.1- Caracterização térmica

A figura 49 ilustra os termogramas dos SPEs preparados com a matriz d-U(900). Da sua análise é possível concluir que ambos os sistemas são totalmente amorfos em toda a gama de composições estudada. Esta observação foi confirmada por estudos espectroscópicos e de difração de Raios-X [83].

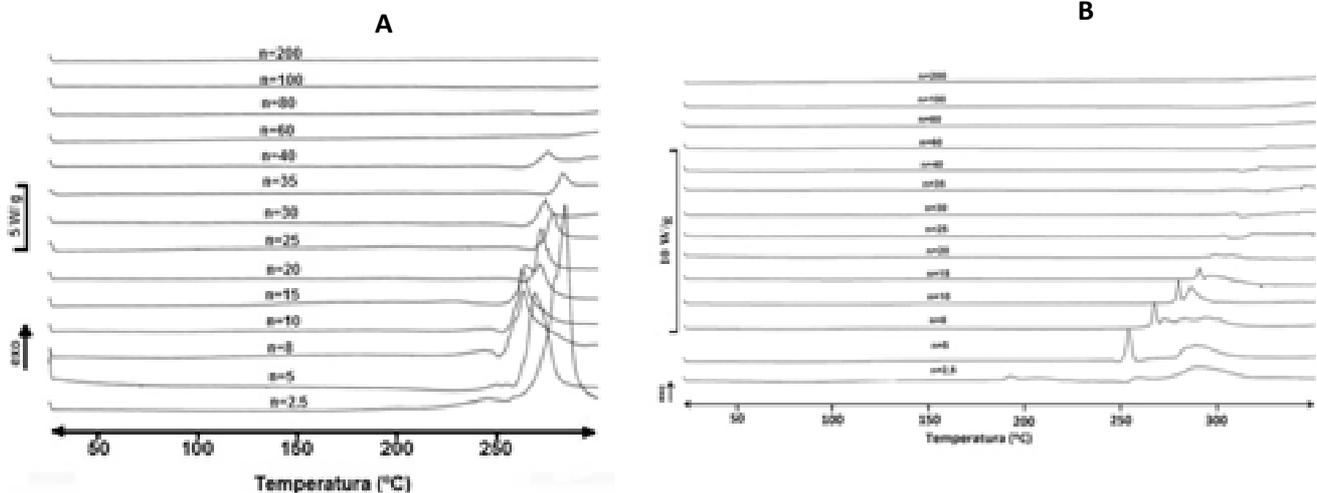


Figura 49- Termogramas de DSC dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900): A-dopados com LiSbF₆ e B-dopados com LiAsF₆.

A variação das T_g s de ambos os sistemas, ilustrada na figura 50, demonstra um aumento da T_g registada para concentrações superiores de sal, tal como anteriormente verificado para a matriz d-U(200) dopada com os mesmos sais. Em ambos os sistemas, as T_g permanecem aproximadamente constantes para $n > 40$, o que revela uma reduzida variação das interações ião-polímero e da mobilidade do eletrólito, nesta gama de concentrações. Este comportamento é comumente observado noutros sistemas baseados na mesma híbrida O-I [94, 97].

Os termogramas obtidos por TGA e ilustrados na figura 51 mostram uma perda de massa em duas etapas, até $n=25$ para d-U(900)_nLiSbF₆, e $n \leq 30$ para d-U(900)_nLiAsF₆. Pela determinação da temperatura “onset” de degradação dos eletrólitos preparados é possível verificar que os sais adicionados à matriz híbrida lhe produzem o mesmo efeito desestabilizante. Para ambos os sistemas a amostra cuja estabilidade térmica é menor é a com composição $n=2.5$, com uma temperatura de degradação de aproximadamente 200 e 307°C, para as amostras dopadas com LiAsF₆ e LiSbF₆, respetivamente. No entanto, tendo em conta as aplicações comerciais possíveis, como por exemplo células e dispositivos electrocrómicos, qualquer um dos eletrólitos estudados, inclusive os com menor estabilidade térmica, possibilitam a sua aplicação em qualquer dispositivo comercial, mesmo com temperaturas de operação elevadas. Nos termogramas do sistema d-U(900)_nLiAsF₆ em que $n \leq 25$, verifica-se uma ligeira redução de massa nos primeiros 65°C analisados, também observada em sistemas anteriormente reportados. O alargamento do período de secagem, tal como referido para o sistema d-U(2000), poderia remover esta quantidade residual de solvente, especialmente para as amostras mais concentradas, uma vez que se supõe esta presença de solvente ser essencialmente devida ao carácter higroscópico do sal. No entanto, as moléculas de sal por vezes apresentam estruturas instáveis que permitem a agregação de moléculas de água no seu interior. Estas frações de água são de remoção muito dificultada por tratamento térmico, pela sua localização no interior da estrutura cristalina do sal exigindo um tratamento térmico mais intenso [58, 70, 111]. Estas podem também encontrar-se alojadas nos volumes livres da estrutura polimérica ou associadas aos seus centros coordenadores de carga o que devido à interação gerada, forças intermoleculares, dificulta a sua remoção por tratamento térmico.

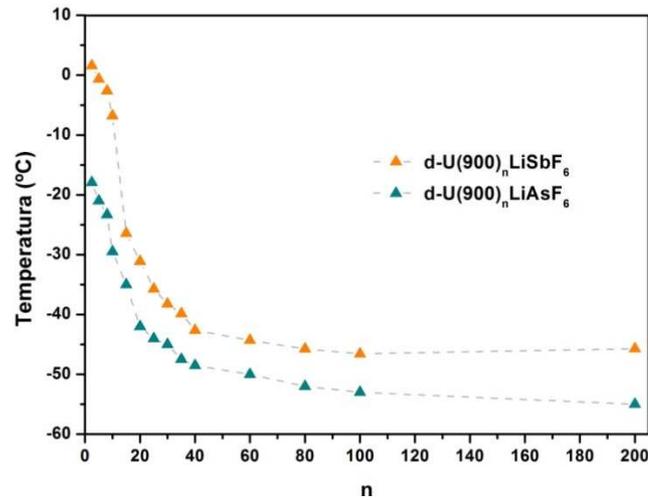


Figura 50- Temperaturas de transição vítrea dos SPEs dos sistemas $d-U(900)_nLiSbF_6$ e $d-U(900)_nLiAsF_6$.

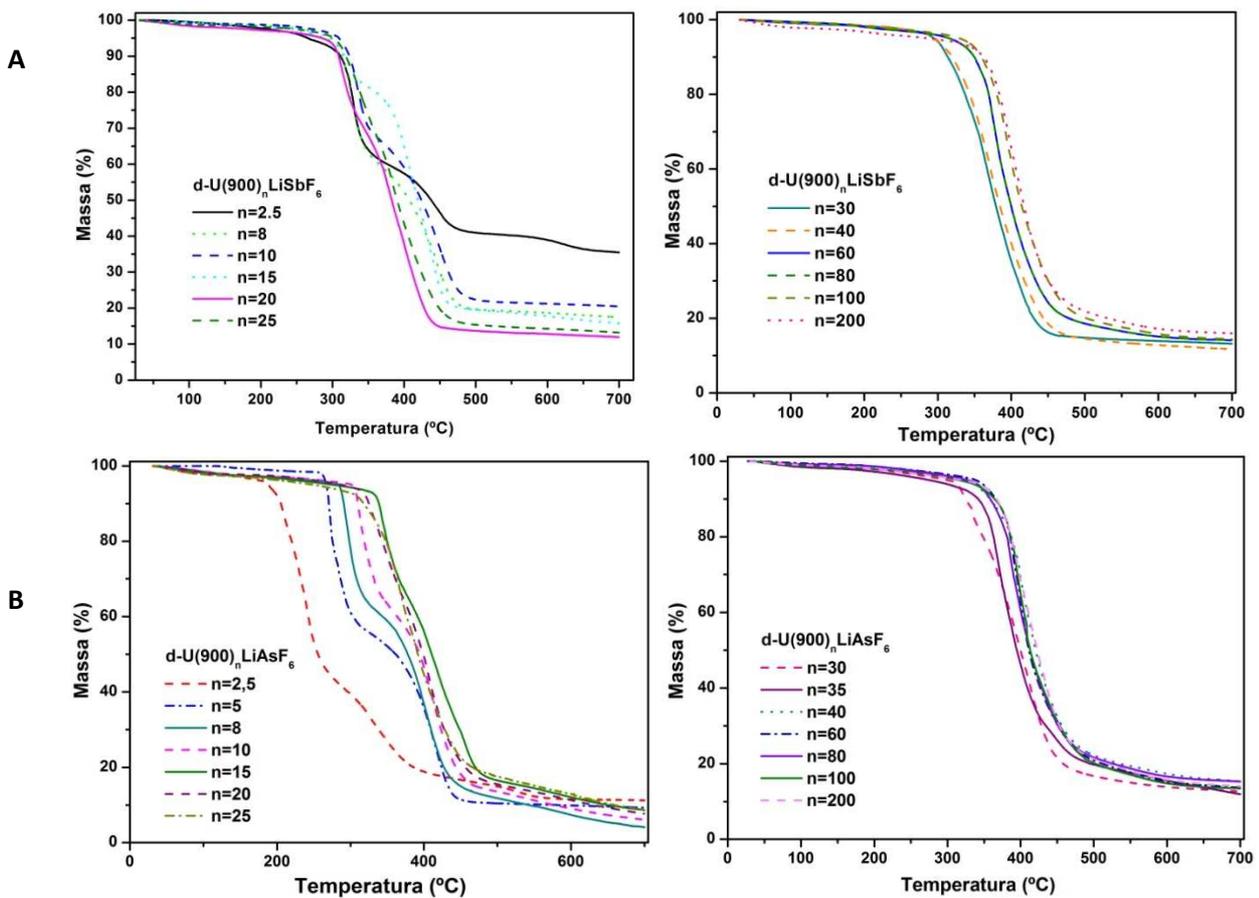


Figura 51- Curvas termogravimétricas dos SPEs baseados na matriz híbrida $d-U(900)$: A- dopados com $LiSbF_6$ e B- dopados com $LiAsF_6$.

4.4.2.2.2- Condutividade iónica

As condutividades iónicas dos SPEs híbridos O-I, tal como para o sistema anteriormente descrito foram analisadas, e os resultados ilustrados na figura 52. Os sistemas d-U(900)_nLiAsF₆ e d-U(900)_nLiSbF₆, exibem curvas contínuas de condutividade com uma variação não linear em função da temperatura, tal como observado no sistema d-U(2000)_nLiSbF₆, em que se apresentavam materiais de natureza amorfa. A composição que apresenta valores mais elevados de condutividade é a n=10 para o sistema dopado com LiAsF₆ e n=15 para o dopado com LiSbF₆, figura 52, cujos valores a 25°C e 90°C se encontram na tabela 7. Estes valores são superiores aos obtidos para os sistemas baseados em PEO e dopados com os sais em estudo [102, 103]. No entanto, são ligeiramente inferiores aos obtidos por Silva et al [1, 81, 94, 97] nos sistemas dopados com LiClO₄, LiTFSI e especialmente LiBF₄ à temperatura ambiente. A temperaturas mais elevadas, verifica-se que o sistema dopado com LiSbF₆ apresenta valores superiores aos registados para a mesma matriz dopada com LiTFSI [1, 94]. A comparação dos valores de condutividade obtidos para as temperaturas de referência, tabela 7, permite afirmar que a composição mais condutora é a d-U(900)₁₅LiSbF₆, apresentando valores semelhantes aos reportados para a composição d-U(900)₃₅LiBF₄ (a 95°C, 1.7 x10⁻⁴ S.cm⁻¹) [74, 97]. Tal como no sistema incorporando d-U(2000) o máximo de condutividade é distinto do esperado de acordo com as análises térmicas, podendo esta estar também relacionada com as interações existentes entre as espécies iónicas e o polímero.

Tabela 7- Condutividade iónica a 25 e 90°C para cada a amostra mais condutora de cada um dos sistemas estudados

Amostra	$\sigma_{T=25^{\circ}\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{T=90^{\circ}\text{C}}$ (S.cm ⁻¹)
d-U(900) ₁₅ LiSbF ₆	9.81x10 ⁻⁷	1.38x10 ⁻⁴
d-U(900) ₁₀ LiAsF ₆	7.50x10 ⁻⁷	4.46x10 ⁻⁵

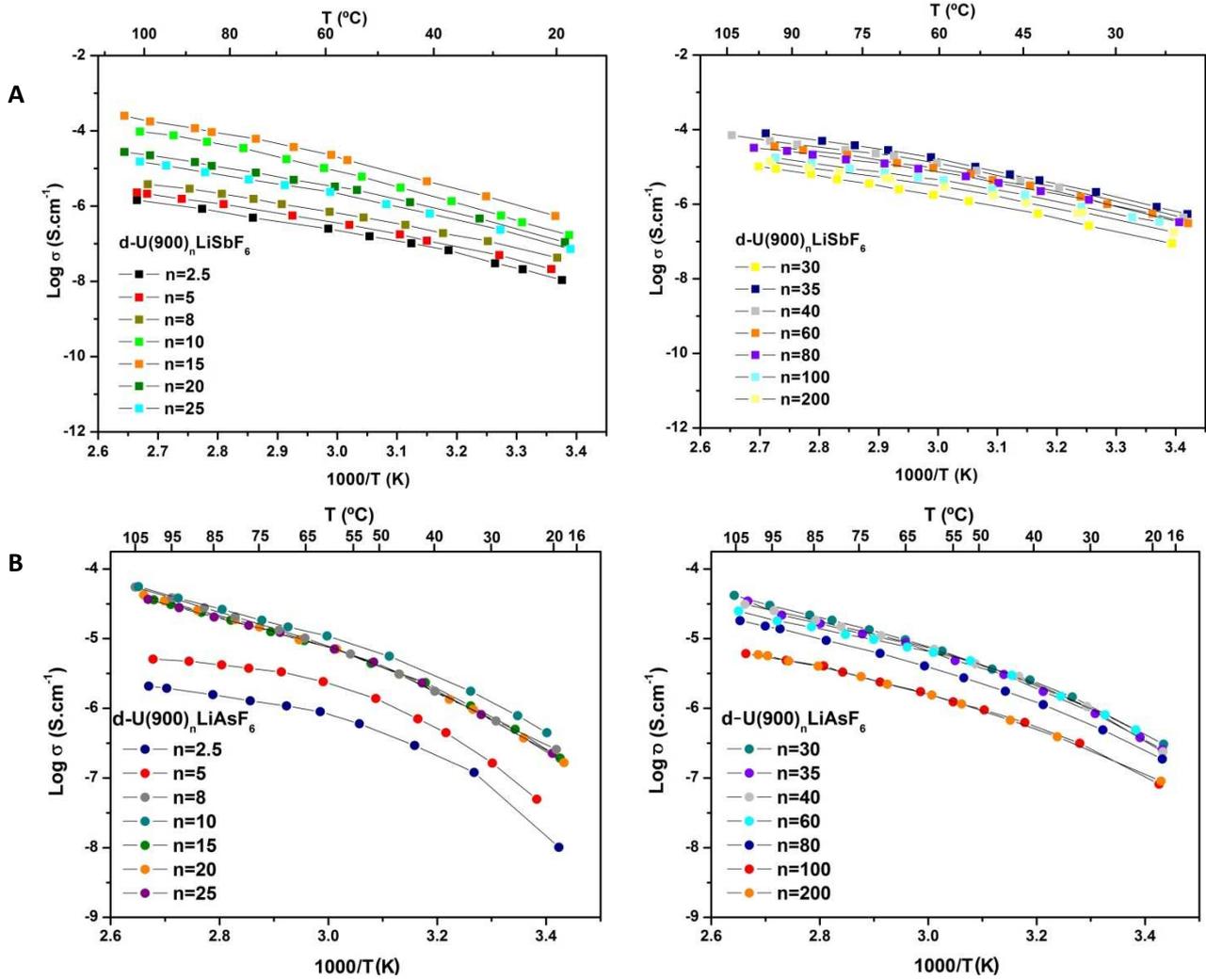


Figura 52- Condutividade iônica em função da temperatura dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900): A- dopados com LiSbF₆ e B- dopados com LiAsF₆.

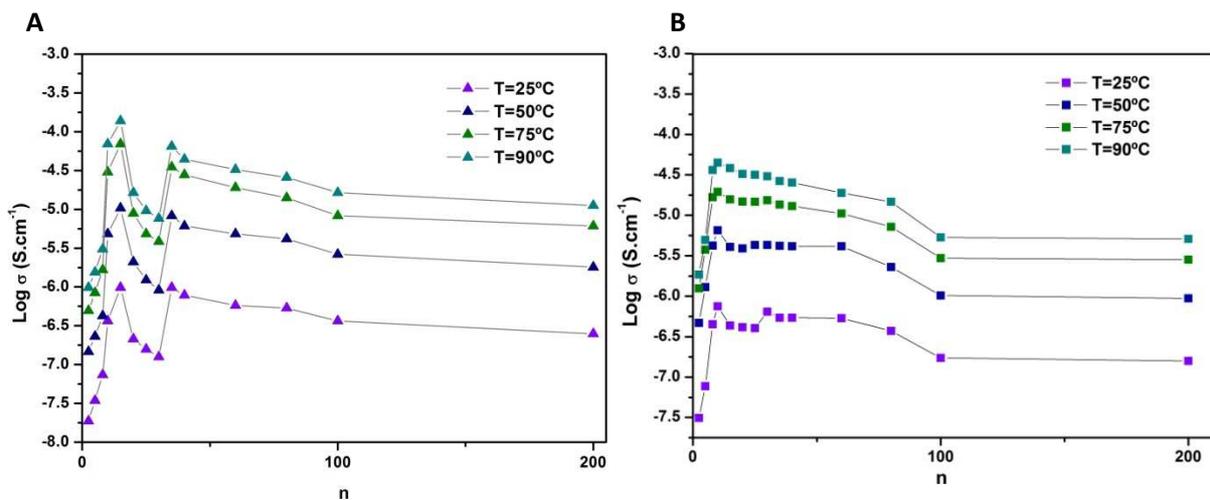


Figura 53- Iso térmicas da condutividade iônica em função da composição dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900): A- dopados com LiSbF₆ e B- dopados com LiAsF₆.

O comportamento dos sistemas estudados figura 53, e dos anteriormente reportados [1, 74, 94, 97] é semelhante. No sistema dopado com LiSbF_6 é evidente a existência de dois máximos de condutividade, tal como no sistema dopado com LiBF_4 [1, 76, 97], o aumento de condutividade verificado para $n=15$ poderá estar relacionado com o decréscimo acentuado verificado na T_g para esta composição, figura 50. O máximo localizado em $n=30$, poderá ser devido ao número crescente de espécies transportadoras de carga livres no sistema. Continuando a aumentar a concentração de sal no sistema verifica-se a diminuição da condutividade associada à possível formação de agregados iónicos e consequente diminuição do número de transportadores de carga. No sistema dopado com LiAsF_6 os dois máximos de condutividade apenas são observados à temperatura ambiente, podendo relacionar-se com o facto de que as amostras $15 \leq n \leq 25$, não se encontram perfeitamente adaptadas aos eléctrodos nas medições realizadas a temperaturas próximas da ambiente, dificultando o ajuste do semi-círculo obtido por espectroscopia de impedância para esta temperatura, devido à sua menor definição.

4.4.2.2.3. Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica dos eletrólitos baseados na matriz híbrida d-U(900) encontra-se ilustrada na figura 54.

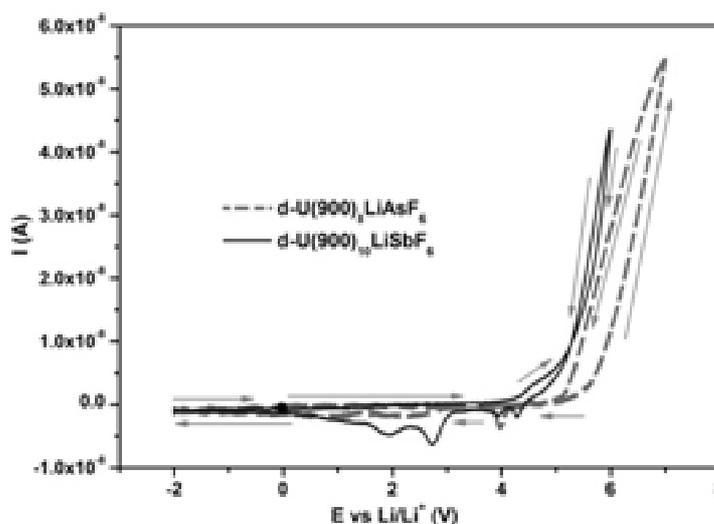


Figura 54- Voltamogramas de amostras de SPEs baseados na matriz híbrida d-U(900) dopado com cada um dos sais LiSbF_6 e LiAsF_6 .

O limite de potencial foi determinado para cada composição de SPE, de modo semelhante ao anteriormente reportado. O recurso ao microeléctrodo no estudo da cinética associada aos eléctrodos foi conveniente, na medida em que permitiu a redução da corrente de carga e da distorção da forma de onda voltamétrica. A curva voltamétrica obtida é constituída por duas secções, a catódica refere-se ao processo de intercalação de iões lítio enquanto a anódica reflete o processo de extração desses iões [98]. No varrimento catódico, das amostras de ambos os sistemas, é observado um pequeno pico próximo de 4.0V vs Li/Li⁺ atribuído à remoção de produtos de decomposição formados no limite anódico, pico repetido próximo dos 2.0 e 3.0 V vs Li/Li⁺ para a amostra dopada com LiSbF₆, e atribuído ao mesmo fenómeno. Uma vez que os sistemas apresentam uma janela de estabilidade de aproximadamente 6V, não se verificando a ocorrência de qualquer fenómeno oxidativo a potenciais inferiores a 4.0 V vs Li/Li⁺, para qualquer uma das amostras estudadas, podemos afirmar que a sua estabilidade é adequada à aplicação em dispositivos electroquímicos comerciais. A sua viabilidade reside na inexistência de fenómenos oxidativos até potenciais muito superiores aos efetivamente necessários para aplicações semelhantes às atualmente comercializadas. No entanto, tal como anteriormente referido, não só as propriedades térmicas e electroquímicas dos materiais determinam a sua aplicação comercial.

4.4.2.2.4. Protótipos de dispositivos electrocrómicos

Composições seleccionadas dos SPEs, tendo em conta as suas propriedades térmicas e electroquímicas, foram incorporadas como condutores iónicos em protótipos de janelas inteligentes. A caracterização ótica dos ECDs montados, foi realizada de modo semelhante ao anteriormente apresentada para os electrólitos baseados na matriz d-U(2000). A densidade ótica foi determinada para os dispositivos electrocrómicos preparados pela incorporação de híbridos O-I, para o comprimento de onda utilizado como referência, 550nm. Os protótipos foram preparados incorporando as composições n=8 e n=20 do sistema d-U(900)_nLiAsF₆ e n=15 e n=35 do d-U(900)_nLiSbF₆ e o seu funcionamento encontra-se ilustrado na figura 55.

Da observação da figura 56, é possível verificar semelhança entre o comportamento dos protótipos preparados com recurso à matriz de d-U(900) e os com d-U(2000), anteriormente reportados, no que respeita à reversibilidade do processo de descoloração. Este facto contribui para a viabilidade destes dispositivos, na aplicação em janelas inteligentes comerciais. No entanto esta reversibilidade tem que ser mantida por um largo número de ciclos, estudo ainda não efetuado para as amostras em análise.

Tabela 8- Transmitância média na região do visível nos 3 estados e variação da densidade ótica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorido) (%)	T (estado transparente) (%)	ΔT (transparente - colorido) (%)	ΔDO (550nm)
d-U(900)₁₅LiSbF₆	62.53	38.23	63.45	25.22	0.22
d-U(900)₃₅LiSbF₆	65.09	47.86	66.12	18.26	0.12
d-U(900)₈LiAsF₆	54.86	39.10	59.54	20.44	0.26
d-U(900)₂₀LiAsF₆	58.78	39.81	64.11	24.3	0.21

A tabela 8 resume os resultados obtidos para os dispositivos estudados. Os valores de transmitância mais elevados no estado transparente ocorrem para a formulação que inclui o eletrólito d-U(900)₃₅LiSbF₆ com valores próximos de 66%. No entanto a formulação que apresenta valores mais elevados de densidade ótica é a do protótipo que incorpora d-U(900)₈LiAsF₆ com 0.26, valor próximo dos apresentados para o sistema d-U(900)_nLiBF₄ [1, 97]. O contraste ótico obtido para este dispositivo é de cerca de 20%, possibilitando a aplicação a dispositivos em que se pretende obter uma tonalidade menos intensa, uma vez que a sua densidade ótica também não é elevada.

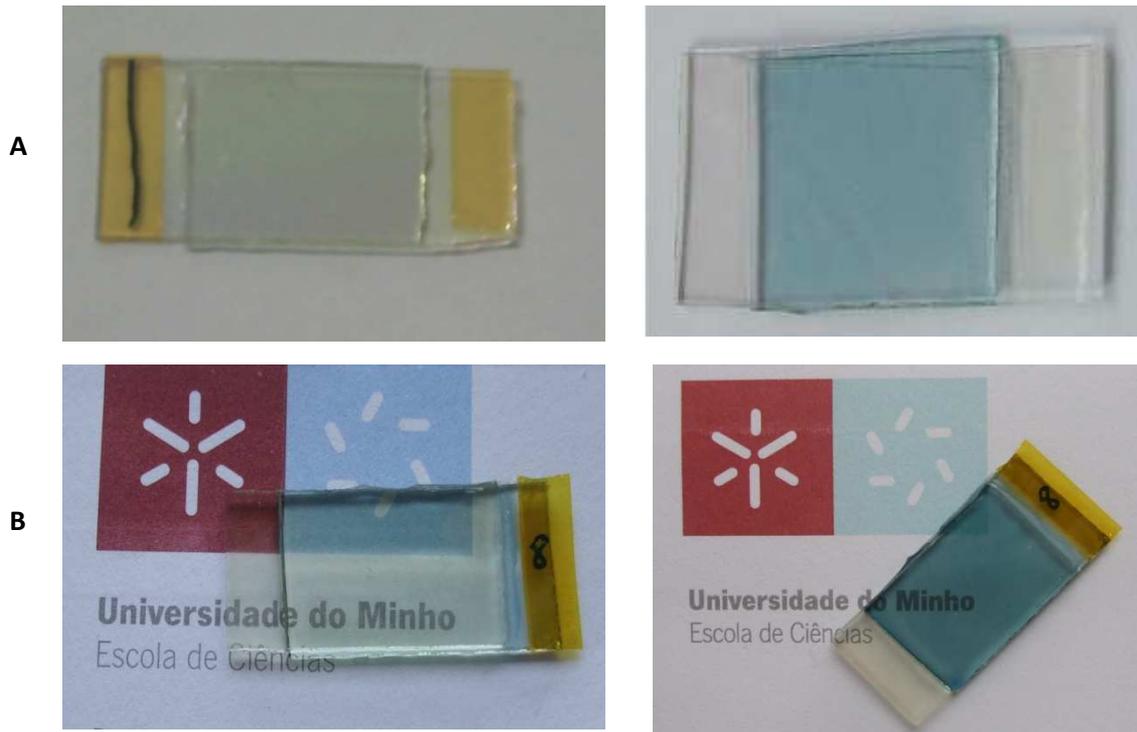


Figura 55- Protótipo de janelas inteligentes das amostras de SPEs $d-U(900)_nLiXF_6$: A- $n=20$ $X=As$, B- $n=15$ $X=Sb$ nos estados transparente e colorido (da esquerda para a direita).

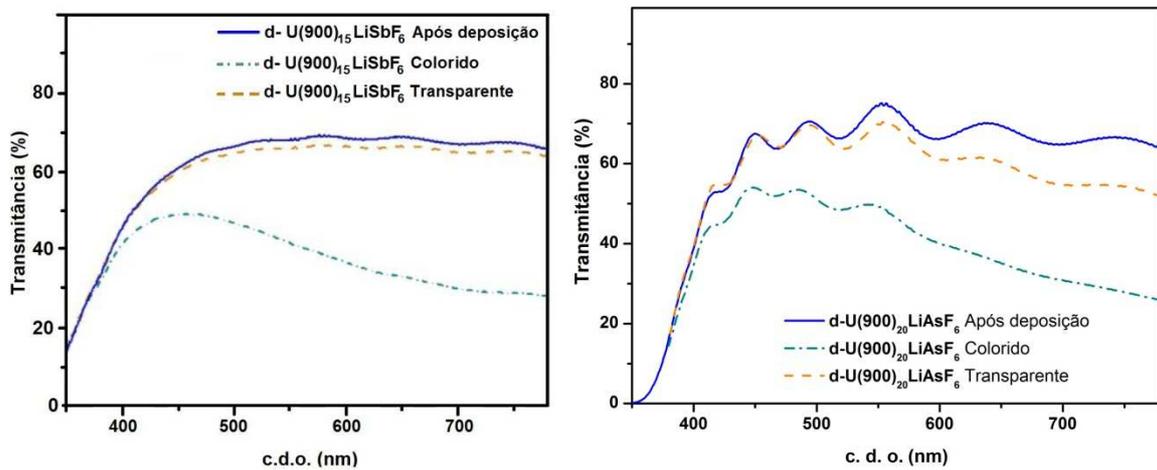


Figura 56- Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda dos protótipos de ECD baseados nos híbridos $d-U(900)_nLiXF_6$ ($X = Sb$ ou As) nos estados transparente e colorido.

Nos dois sistemas reportados verifica-se uma relação de proporcionalidade entre a condutividade iónica da amostra e a densidade ótica obtida no protótipo construído. Embora neste sistema se verifique a existência desta relação de proporcionalidade, o parâmetro condutividade não é o único que influencia o comportamento do dispositivo. Assim, como verificado em outros sistemas da mesma família a obtenção de um bom desempenho do dispositivo não é sempre precedida de valores elevados de condutividade obtidos para o eletrólito incorporado [86, 88- 91].

4.4.2.3- SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600)

As amostras preparadas utilizando a matriz híbrida de d-U(600) apresentam-se sob a forma de filmes finos transparentes e flexíveis, como se pode ver na figura 57. As limitações térmicas e eletroquímicas apresentadas por estes materiais não impedem a sua aplicação em dispositivos eletroquímicos comercializáveis.



Figura 57- SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600) cuja composição é d-U(600)₂₅ LiSbF₆ e d-U(600)₂₀₀ LiAsF₆, (da esquerda para a direita).

4.4.2.3.1- Caracterização térmica

Os termogramas das amostras dos SPEs preparados com a matriz d-U(600), figura 58, permitem afirmar que ambos os sistemas são totalmente amorfos em toda a gama de composições estudada. Os resultados decorrentes das análises térmicas foram confirmados por difração de Raios-X e estudos espectroscópicos [83]. A amorfidade

obtida pela utilização da estratégia sol-gel constitui por si só uma vantagem evidente comparativamente aos materiais obtidos pela incorporação da matriz semicristalina de PEO comercial. As composições com maior quantidade de sal ($2.5 \leq n \leq 25$) do sistema d-U(600)_nLiSbF₆ apresentam uma degradação exotérmica muito intensa, semelhante à detetada para a mesma matriz dopada com LiClO₄, o que não se verifica para o sistema d-U(600)_nLiAsF₆ de modo semelhante à dopada com LiTFSI ou LiBF₄ [1, 97].

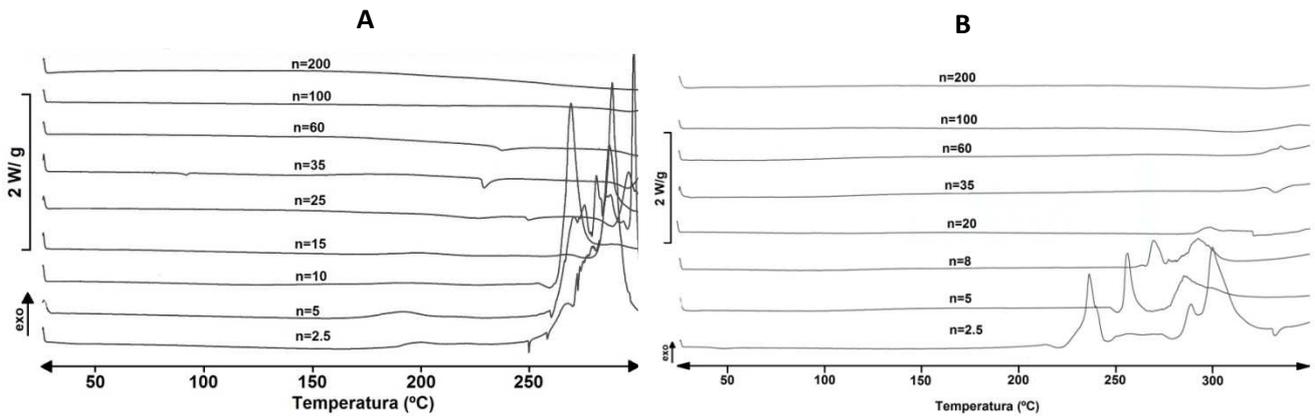


Figura 58- Termogramas de DSC dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600): A- dopados com LiSbF₆ e B- dopados com LiAsF₆.

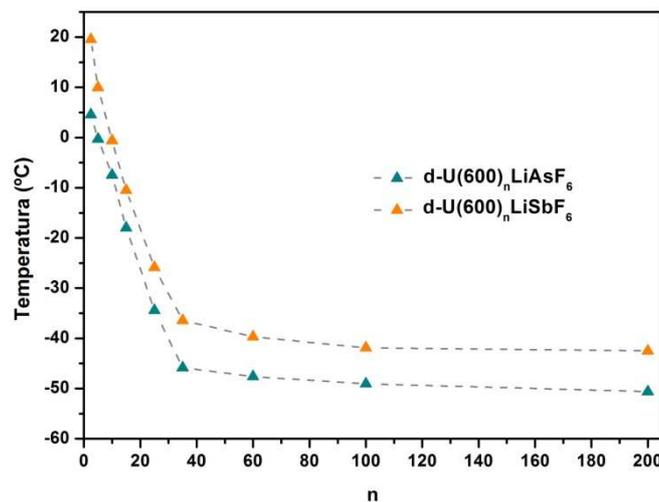


Figura 59- Temperaturas de transição vítrea dos SPEs dos sistemas d-U(600)_nLiSbF₆ e d-U(600)_nLiAsF₆.

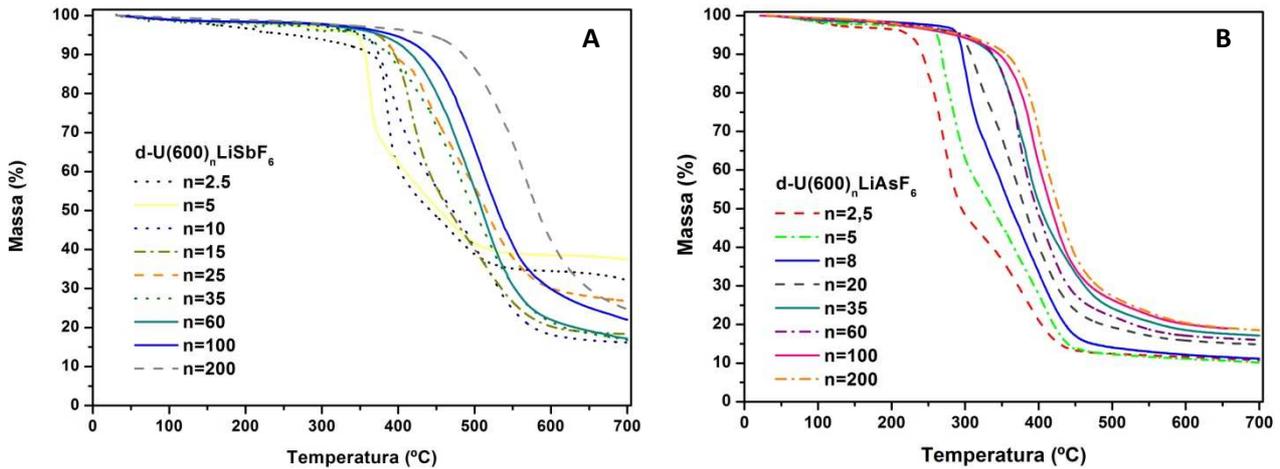


Figura 60- Curvas termogravimétricas dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600): A- dopados com LiSbF_6 e B- dopados com LiAsF_6 .

Tal como observado anteriormente reportados para outros sistemas baseados na mesma híbrida o-i, ou em matrizes de outros comprimentos de cadeia dopados com os mesmos sais [1, 97], a T_g diminui com a diminuição da proporção de sal adicionada ao eletrólito, mantendo-se aproximadamente constante para $n > 40$, figura 59.

Os termogramas ilustrados na figura evidenciam uma perda de massa em duas etapas para as amostras mais concentradas. Esta redução fracionada da massa ocorre até $n=25$ no sistema $\text{d-U}(600)_n\text{LiSbF}_6$, e para $n < 20$ no sistema $\text{d-U}(600)_n\text{LiAsF}_6$. Quando comparada a estabilidade térmica da matriz com a obtida para os SPEs produzidos é possível verificar que os sais adicionados desempenham comportamentos idênticos na interação com a matriz. O aumento da concentração de sal promove um decréscimo da estabilidade térmica dos SPEs produzidos, sendo a amostra mais concentrada a que apresenta menor estabilidade térmica. Assim, a composição $n=2.5$, com uma temperatura de degradação de aproximadamente 237 e 378°C, para as amostras dopadas com LiAsF_6 e LiSbF_6 , respetivamente, é a menos estável. As temperaturas de degradação obtidas não produzem qualquer limitação à sua aplicação em dispositivos comerciais com qualquer temperatura de operação. Tal como anteriormente referido para os restantes comprimentos de matriz híbrida e, especialmente nas amostras mais concentradas do sistema dopado com LiAsF_6 verifica-se uma ligeira perda de massa a temperaturas inferiores a 80°C, cerca de 1 a 3%, atribuída à evaporação de solventes.

4.4.2.3.2- Condutividade iónica

Os sistemas d-U(600)_nLiAsF₆ e d-U(600)_nLiSbF₆, exibem curvas de perfil semelhante às apresentadas pelos materiais amorfos anteriormente reportados. Dos resultados apresentados na figura 61 é possível verificar que os sistemas preparados apresentam valores de condutividade iónica inferiores aos obtidos para os sistemas baseados em PEO e dopados com os sais em estudo [102, 103], e também inferiores aos reportados nas secções anteriores para os materiais de massas moleculares superiores. Este decréscimo dos valores obtidos pode ser justificado pelo facto de as cadeias oxietilénicas d-U(600) serem de menor tamanho do que as cadeias da matriz de PEO, contribuindo deste modo para um decréscimo da mobilidade obtida e consequentemente da condutividade iónica. Os nós de ureia da matriz polimérica tornam-na mais rígida, aumentando esta rigidez com o decréscimo do comprimento da cadeia oxietilénica que lhe deu origem. A 25°C a composição que apresenta valores mais elevados de condutividade iónica é a n=35 com $1.14 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, e n=100 com $1.86 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, para os sistemas dopados com LiSbF₆ e LiAsF₆, respetivamente, tabela 9. Estes valores embora inferiores aos apresentados pela mesma matriz dopada com LiTFSI, são da mesma ordem de grandeza [1]. Para temperaturas próximas de 70°C verifica-se uma alteração da composição mais condutora para o sistema dopado com LiSbF₆, passando de n=35 para n=10, figura 62. Assim a 90°C a condutividade máxima obtida por cada um dos sistemas apresentados é $3.27 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ para a amostra d-U(600)₁₀LiSbF₆ e $7.23 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ para a amostra d-U(600)₁₀₀LiAsF₆, em qualquer dos casos uma ordem de grandeza inferior aos valores obtidos para os sistemas dopados com LiTFSI, LiBF₄ e LiClO₄ [1, 74]. A amostra mais condutora é assim a d-U(600)₁₀₀LiAsF₆, resultado concordante com o esperado tendo em conta a temperatura de transição vítrea de cada uma destas amostras, uma vez que corresponde um valor superior de condutividade à amostra que apresenta uma maior mobilidade segmental da cadeia.

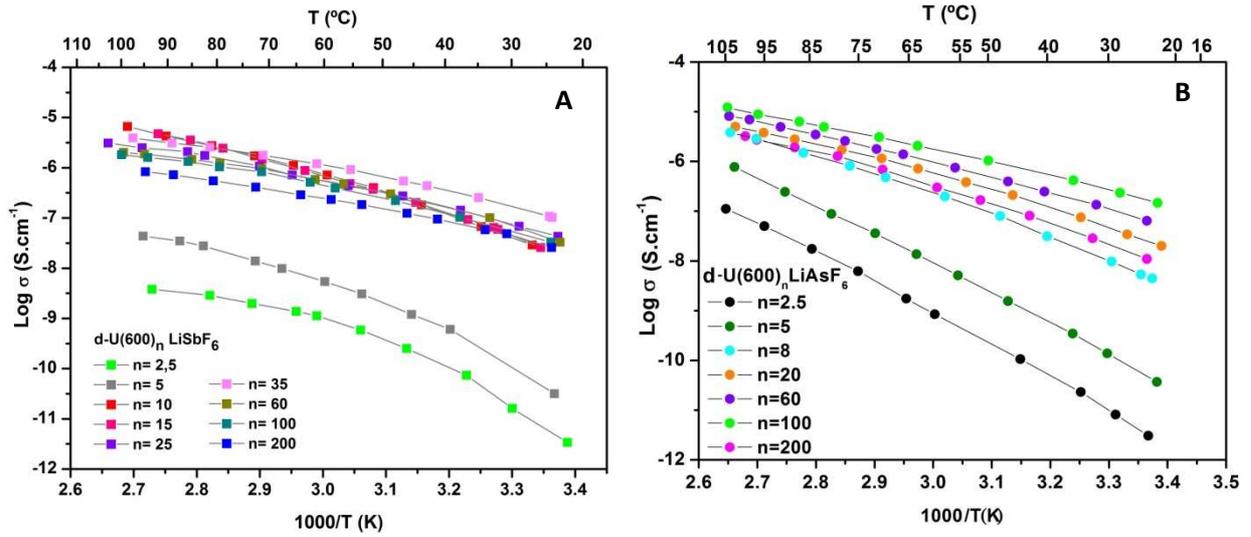


Figura 61- Condutividade iônica em função da temperatura dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600): A- dopados com LiSbF_6 e B- dopados com LiAsF_6 .

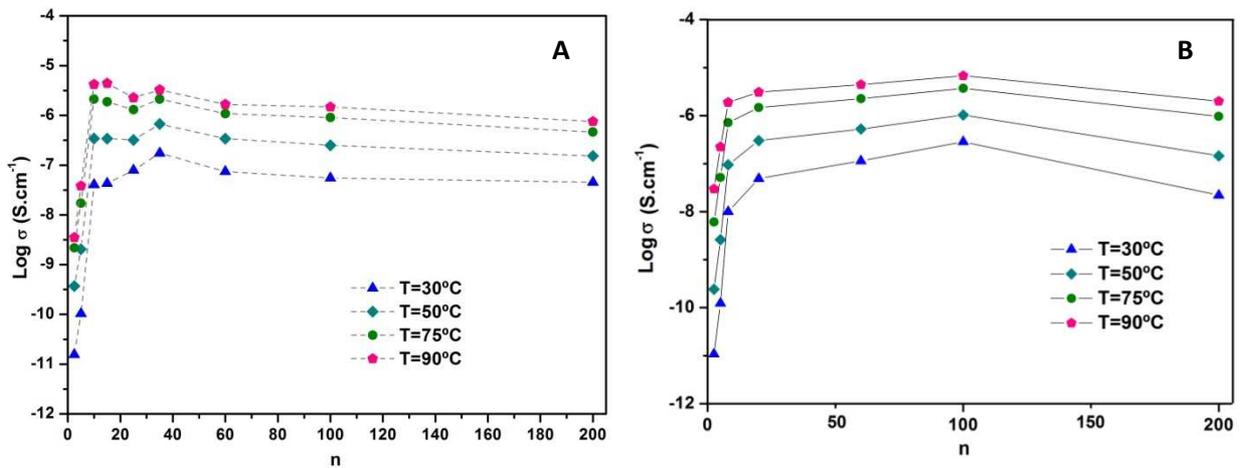


Figura 62- Isotérmicas da condutividade iônica em função da composição dos SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600): A- dopados com LiSbF_6 e B- dopados com LiAsF_6 .

Tabela 9- Condutividade iónica a 25 e 90°C para cada a amostra mais condutora de cada um dos sistemas estudados

Amostra	$\sigma_{T=25^{\circ}\text{C}}$ (S.cm⁻¹)	$\sigma_{T=90^{\circ}\text{C}}$ (S.cm⁻¹)
d-U(600)₃₅LiSbF₆	1.14x10 ⁻⁷	-
d-U(600)₁₀LiSbF₆	-	3.27x10 ⁻⁶
d-U(600)₁₀₀LiAsF₆	1.86x10 ⁻⁷	7.23x10 ⁻⁶

As isotérmicas da condutividade, figura 62, confirmam a existência de um comportamento muito parecido entre os sistemas estudados e os anteriormente reportados [1, 74, 97]. No sistema dopado com LiSbF₆ e especialmente para T≥50°C, ainda é evidente a existência de dois máximos de condutividade, tal como no sistema dopado com LiBF₄ [1, 74, 97]. Esta observação pode estar relacionada com as variações de T_g, na medida em que o máximo de condutividade verificado a n=35 se localiza no ponto onde uma diminuição da concentração de sal deixa de provocar alterações significativas na movimentação segmental da cadeia. O máximo observado para n=10 pode resultar do aumento do número de transportadores de carga e da forma como decorre a interação ião-polímero (“ionic crosslinking”). A diminuição da condutividade para n<10 relaciona-se com a mobilidade reduzida das cadeias poliméricas, provocada pela interação entre os centros coordenadores da matriz polimérica e os cátions, que se traduzem num aumento significativo da T_g e num decréscimo da condutividade iónica. A variação da T_g tal como da condutividade iónica não é significativa para n≥35, confirmando que possivelmente as interações de maior intensidade, entre as espécies iónicas e as cadeias poliméricas, ocorrem apenas a elevadas concentrações de sal. Este efeito confirma o facto de a mobilidade das cadeias poliméricas se encontrar diretamente relacionada com a mobilidade iónica na matriz.

4.4.2.3.3. Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica dos eletrólitos preparados com recurso à matriz híbrida d-U(600) encontra-se ilustrada na figura 63.

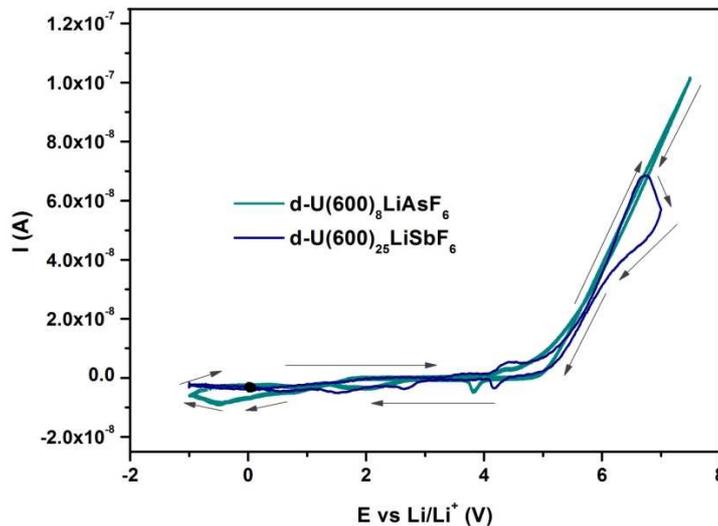


Figura 63- Voltamogramas de amostras de SPEs baseados na matriz híbrida d-U(600) dopado com cada um dos sais LiSbF_6 e LiAsF_6 .

À semelhança dos híbridos d-U(2000) e d-U(900) são observados picos na região catódica para potenciais compreendidos entre 0 e 4.5 V vs Li/Li^+ atribuídos à possível remoção de produtos de decomposição. O limite de potencial foi determinado para cada composição de SPE e os resultados obtidos para ambos os sistemas são encorajadores, na medida em que impedem a sua aplicação em dispositivos electroquímicos.

4.4.2.3.4. Protótipos de dispositivos electrocrómicos

A montagem e caracterização dos dispositivos preparados incluindo amostras seleccionadas de SPEs, foi efetuada de forma idêntica à descrita para os ECDs construídos com eletrólitos baseados na matriz d-U(2000) e d-U(900). Os ECDs ilustrados na figura 64, incorporaram as formulações $n=8$ e $n=20$ do sistema d-U(600) $_n$ LiAsF_6 e as $n=15$ e $n=35$ do d-U(600) $_n$ LiSbF_6 .

Como anteriormente verificado, a reversibilidade obtida no processo de coloração/descoloração, observada na figura 65, potencia a realização de estudos futuros para a viabilização comercial destes materiais na incorporação de dispositivos óticos, como janelas inteligentes.

O resumo dos resultados obtidos para a caracterização dos dispositivos montados, encontra-se na tabela 10. O dispositivo que apresenta menor absorvância no estado transparente é o que incorpora a composição d-U(600)₃₅LiSbF₆ com valores de transmitância próximos de 71%. A amostra d-U(600)₃₅LiSbF₆ com 0.18, é a que apresenta o valor mais elevado de variação de densidade ótica, valor próximo dos apresentados para os ECDs incorporando eletrólitos dos sistemas baseados na mesma matriz e dopados com LiBF₄, LiClO₄ e LiTFSI [1, 97]. O contraste ótico obtido para os ECDs avaliados é em média de 18%, pressupondo aplicabilidade apenas em dispositivos onde se pretende obter uma tonalidade azul ligeira. A inexistência de uma relação de proporcionalidade entre a condutividade iônica da amostra e a densidade ótica obtida no protótipo construído, para o sistema d-U(600)_nLiAsF₆, é concordante com as observações anteriormente reportadas [86- 91].

Tabela 10- Transmitância média na região do visível nos 3 estados e variação da densidade ótica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorido) (%)	T (estado transparente) (%)	ΔT (transparente - colorido) (%)	ΔDO (550nm)
d-U(600) ₁₅ LiSbF ₆	66.11	45.88	66.45	20.57	0.15
d-U(600) ₃₅ LiSbF ₆	70.04	45.42	71.21	25.79	0.18
d-U(600) ₈ LiAsF ₆	57.58	52.15	65.31	13.16	0.10
d-U(600) ₂₀ LiAsF ₆	60.07	55.66	67.21	11.55	0.08



Figura 64- Protótipo de janelas inteligentes das amostras de SPEs $d-U(600)_nLiXF_6$: A- $n=20$ $X=As$, B- $n=15$ $X=Sb$ nos estados transparente e colorido (da esquerda para a direita).

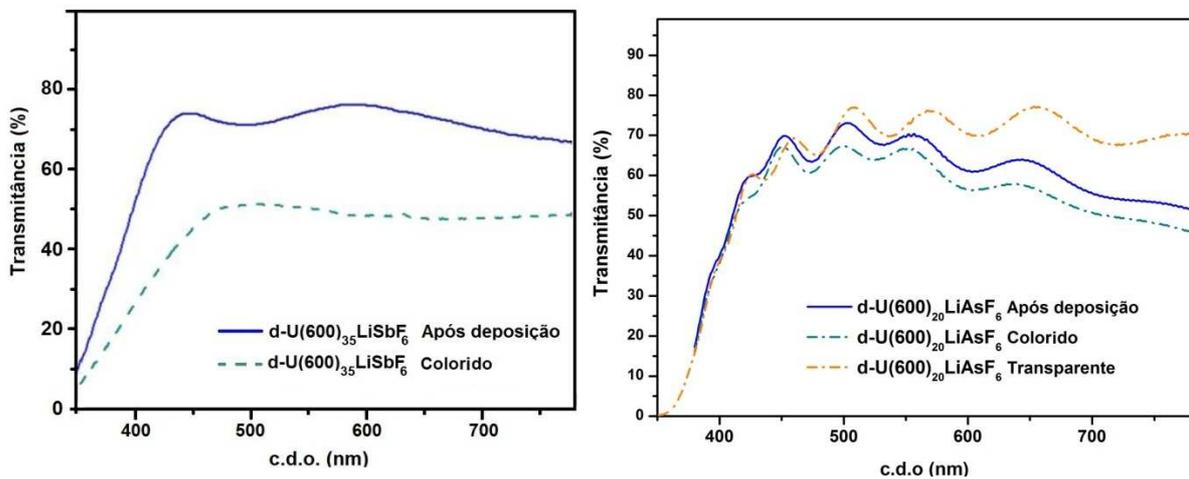


Figura 65- Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda dos protótipos de ECD baseados nos híbridos $d-U(600)_nLiXF_6$ ($X = Sb$ ou As) nos estados transparente e colorado.

4.4.2.4- Comparação dos SPEs baseados nas matrizes híbridas d-U(2000), d-U(900) e d-U(600) dopada com os sais LiSbF_6 ou LiAsF_6 .

Neste estudo foram apresentadas diferentes matrizes híbridas de di-ureasils dopadas com dois sais de lítio. De modo a sistematizar os resultados obtidos e verificar a influência do comprimento das cadeias oxietilénicas nos materiais preparados, foram elaboradas comparações dos resultados obtidos para as análises térmicas e eletroquímicas dos SPEs preparados com o mesmo sal de lítio e matrizes híbridas de diferentes comprimentos, compreendidos entre 600 e 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.4.2.4.1- Comparação das análises térmicas

Na figura 66, encontram-se ilustrados os resultados das análises térmicas dos sistemas $\text{d-U}(Y)_n\text{LiX}$, em que Y representa o comprimento das cadeias oxietilénicas 2000, 900 ou 600 e X^- representa os aniões SbF_6^- ou AsF_6^- . Esta figura foi induzida com o objetivo de comparar os resultados obtidos para os SPEs baseados em diferentes matrizes híbridas dopadas com cada um dos sais. Deste modo torna-se possível observar a influência do comprimento dos segmentos oxietilénicas das cadeias poliméricas nas propriedades térmicas dos materiais preparados.

Da observação da figura 66 A, é possível denotar, que à exceção da adição do sal LiSbF_6 à matriz de d-U(2000) em que se verifica um efeito estabilizador na mesma, os restantes sistemas preparados diminuem a sua estabilidade térmica pelo aumento da concentração de sal adicionado. O efeito destabilizador verificado pode dever-se ao facto do aumento da concentração de sal promover um enfraquecimento das ligações existentes na cadeia polimérica, pelo aumento das interações da cadeia com os iões [36]. Verifica-se no entanto que a adição de pequenas quantidades de LiSbF_6 à matriz d-U(600) lhe produz um efeito estabilizador que se desvanece pela adição de maiores quantidades de sal. Pela adição de LiSbF_6 à matriz de maior comprimento de cadeias oxietilénicas, d-U(2000) a intensidade da interação ião-polímero é mais reduzida, devido ao afastamento dos nós de ureia, não sendo obtido o mesmo efeito

desestabilizante na cadeia polimérica. É possível ainda verificar que quando dopada com LiAsF_6 os SPEs com maior estabilidade térmica são os baseados na matriz híbrida d-U(900) enquanto que os dopados com LiSbF_6 são os baseados na matriz d-U(600). Os resultados contidos na figura 66 B, permitem conduir que a incorporação dos sais de lítio na preparação dos materiais híbridos estudados provoca um aumento da T_g , sobretudo quando são adicionadas quantidades de sal mais elevadas, isto é quando $n \leq 35$. O aumento da quantidade de sal nos eletrólitos origina um acréscimo do número de interações polímero-ião-polímero (“ionic cross-linking”), que tal como referido nas secções anteriores, resulta numa redução da mobilidade dos segmentos da cadeia da matriz hospedeira e consequentemente um desvio da T_g para valores mais elevados. O aumento do número de agregados e do seu volume promove a redução do volume livre do sistema dificultando a progressão das espécies iónicas. Os SPEs baseados na matriz híbrida de d-U(2000), como se verifica pela observação da figura 66 B, apresentam valores de T_g mais baixos, enquanto que os baseados na matriz d-U(600) apresentam valores mais elevados. O aumento da T_g com a adição de sal é mais pronunciado para as matrizes com segmentos oxetilénicos menores, facto que se encontra relacionado com a restrição da mobilidade segmental das cadeias poliméricas de menor comprimento.

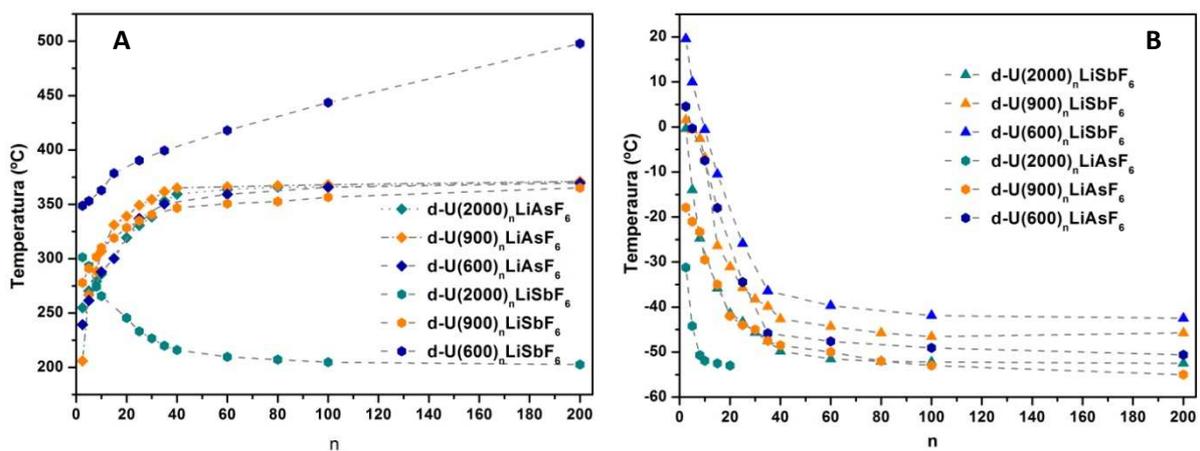


Figura 66- A- Temperaturas de degradação e B- Temperaturas de transição vítrea dos sistemas d-U(Y)_nLiX, em que Y=2000, 900 ou 600 e X=SbF₆⁻ e AsF₆⁻.

4.4.2.4.2- Comparação da condutividade iônica

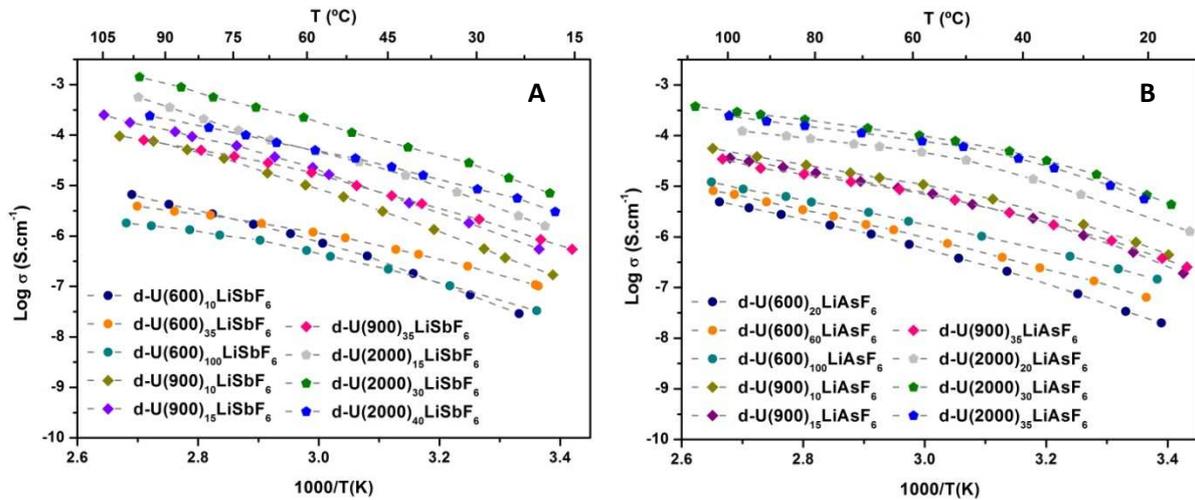


Figura 67- Variação do logaritmo das condutividades iônicas em função da temperatura dos sistemas d-U(Y)_nLiX, em que Y=2000, 900 ou 600 e A-X=SbF₆⁻ e B-AsF₆⁻.

Na figura 67, encontram-se ilustrados os resultados da condutividade iônica de amostras selecionadas dos sistemas d-U(Y)_nLiX. Para os sistemas híbridos dopados com LiSbF₆ verifica-se que existe uma tendência para a obtenção de condutividades mais elevadas para valores de n inferiores quando nos deslocamos para temperaturas mais elevadas, o que não se verifica a temperaturas próximas da ambiente. A figura 67 permite comparar a condutividade iônica apresentada pelos SPEs baseados nas diferentes matrizes híbridas mas dopados com o mesmo sal de lítio. Para ambos os sistemas híbridos estudados é possível denotar que a condutividade é superior para os SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000) e menor para a matriz d-U(600). Tal como a T_g também a condutividade iônica depende da mobilidade segmental da cadeia polimérica, assim estes resultados eram esperados e encontram-se em concordância com os obtidos para outros sistemas híbridos dopados com outros sais de lítio [1, 74, 97]. Este efeito foi observado não só para os híbridos de classe II di-ureasil, mas também para os baseados na matriz sílica-PEG, na qual a inclusão de PEGs de diferentes comprimentos de cadeia (200, 800, 1900) promove a obtenção de materiais NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

híbridos cuja condutividade aumenta com o aumento do tamanho da cadeia [53]. Outro fator importante a destacar da análise dos resultados de condutividade é a composição onde se localiza o valor máximo obtido. Contrariamente ao reportado por outros autores [53, 105, 106] que consideram existir uma composição para a qual todos os sistemas baseados em determinada matriz apresentam o máximo de condutividade, o mesmo não se verifica para os sistemas híbridos estudados e para os restantes híbridos di-ureasils. Para estes sistemas verifica-se que a composição que permite obter o máximo de condutividade varia com a matriz utilizada na preparação dos SPEs e com o sal dopante [1, 61, 74, 81, 82, 94, 95, 97-103]. Assim, não se verifica o máximo de condutividade para a mesma composição de eletrólito em todos os sistemas analisados, podendo variar em toda a gama de composições estudada, uma vez que tal com anteriormente referido a condutividade iónica é influenciada pela mobilidade da cadeia polimérica e esta pela intensidade das interações existentes entre a cadeia e os iões presentes na solução e entre os próprios iões [43]. Assim, a polaridade de cada um dos sais adicionados à matriz polimérica vai provocar interações de intensidades distintas entre os iões adicionados e os centros coordenadores do polímero hospedeiro, proporcionando a obtenção de máximos de condutividade para formulações de eletrólito completamente distintas para matrizes diferentes e sais diferentes [43].

4.4.2.4.3- Comparação da estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica dos eletrólitos preparados utilizando diferentes matrizes híbridas dopadas com cada um dos sais de lítio, foi determinada à temperatura ambiente e os resultados encontram-se ilustrados na **figura 68**.

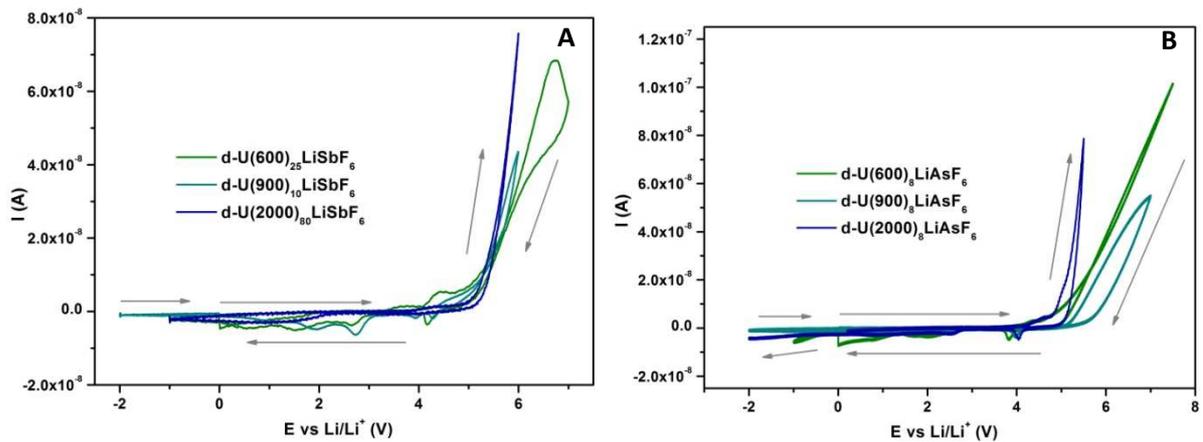


Figura 68- Voltamogramas dos sistemas d-U(Y)_nLiX, em que Y=2000, 900 ou 600 e A- X=SbF₆⁻ e B- AsF₆⁻.

Para os sistemas dopados com LiSbF₆ verifica-se que, de modo similar ao reportado para outros sistemas híbridos dopados com sais de lítio como LiBF₄, LiClO₄ e LiTFSI [1, 74], o limite de potencial anódico aumenta com o comprimento dos segmentos da cadeia polimérica. A estabilidade eletroquímica obtida, permite assim prever que o fato do comprimento da cadeia oxietilénica aumentar permite obter uma maior estabilização eletroquímica do sal nela incorporado [99]. Para os sistemas dopados com LiAsF₆ existe uma exceção para a matriz d-U(900) que apresenta uma estabilidade eletroquímica superior à da matriz d-U(2000). Para ambos os sistemas é possível verificar a ocorrência de picos catódicos a potenciais semelhantes que podem resultar da deposição de produtos de decomposição quimicamente idênticos. A deposição coincidente existente a 4.0V vs Li/Li⁺ pode ser atribuída a produtos de deposição decorrentes da decomposição da cadeia polimérica, enquanto o pico a 2.0V vs Li/Li⁺ observado nos sistemas dopados com LiSbF₆, podem ser devidos a produtos de decomposição associados ao anião.

4.4.2.4.4- Comparação do comportamento quando aplicados em ECDs

Amostras representativas de cada um dos sistemas híbridos foram avaliadas como camada condutora incorporada em protótipos de “janelas inteligentes”, cujos resultados se encontram nas secções 4.4.2.1.4, 4.4.2.2.4 e 4.4.2.3.4. As variações de NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

densidade ótica, mais elevadas, obtidas para cada um dos sistemas encontram-se ilustradas na figura 69, que permite comparar a variação da densidade ótica com o comprimento da cadeia oxietilénica. Como se pode verificar pelos resultados ilustrados na figura 69, a densidade ótica dos sistemas dopados com LiSbF_6 não varia significativamente, no entanto nos dopados com LiAsF_6 verifica-se um aumento pronunciado da variação da densidade ótica com o aumento do comprimento da cadeia oxietilénica. Na base dos resultados obtidos para este sistema como também para vários outros sistemas híbridos anteriormente reportados as melhores características óticas obtidas correspondem aos dispositivos preparados recorrendo à matriz híbrida d-U(2000) [1, 74, 95, 97]. Os dispositivos concebidos poderão ter aplicabilidade em janelas comercializáveis dado que possuem um bom desempenho nos processos de coloração/descoloração e boa estabilidade eletroquímica, no entanto estudos complementares têm que ser realizados de modo a viabilizar a sua aplicação. Todos os dispositivos testados apresentaram efeito de memória, mantendo a sua coloração após a cessação da aplicação da diferença de potencial. É de destacar ainda que a transparência dos SPEs preparados impulsiona a sua aplicabilidade uma vez que não interfere com o contraste de cor apresentado pelo dispositivo. Estes SPEs possuem também um elevado poder adesivo, não necessitando de induir resinas de modo a selar o dispositivo, reduzindo assim o número de componentes necessários à construção e conseqüente, os custos de fabrico. Embora seja difícil no curso do presente estudo retirar conclusões válidas, os eletrólitos preparados apresentam propriedades que permitem a sua indução em estudos futuros via à sua comercialização.

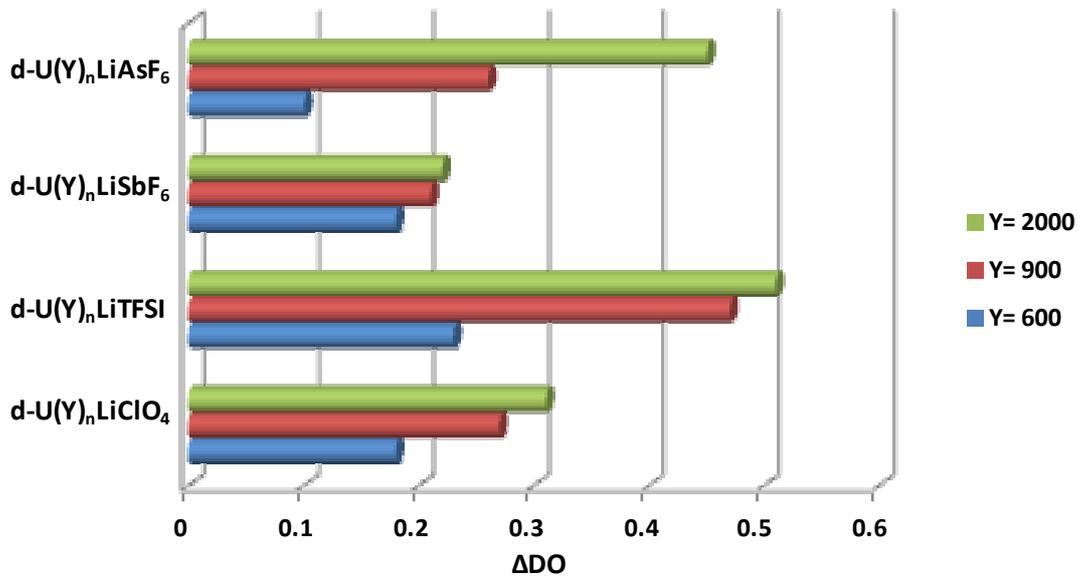


Figura 69- Variação da densidade ótica em função do comprimento da cadeia oxetilénica da melhor amostra de cada dos sistemas d-U(Y)_nLiX, em que Y=2000, 900 ou 600 e X= ClO₄⁻ [1, 101], TFSI⁻ [1, 93, 94, 95], SbF₆⁻ e AsF₆⁻.

4.4.3- SPEs baseados em matrizes híbridas de uretano dopadas com sais de lítio

Um dos parâmetros mais importantes a ter em conta na preparação de SPEs é a sua futura aplicação em dispositivos comercializáveis. Assim, um SPE deve possuir uma condutividade iónica adequada associada a uma condutividade eletrónica negligenciável. De um modo geral, sais com um catião polarizável e um anião volumoso capaz de deslocalizar eficientemente a sua carga e com baixa energia de rede são as escolhas mais adequadas para dopar SPEs. Apesar dos perigos associados ao anião, o sal perclorato de lítio (LiClO₄) é um sal que satisfaz as condições anteriormente especificadas. No que respeita ao tetrafluoroborato de lítio (LiBF₄) e triflato de lítio (LiCF₃SO₃), são também muito estudados como material dopante no contexto de preparação de SPEs [110]. Uma vez que o sal triflato de lítio, já havia sido incorporado por Nunes et al [82], este sal não se encontra englobado nos estudos induídos nesta dissertação. O sal cujas particularidades têm impulsionado a sua aplicação na preparação de SPEs é o bis(trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI). Este sal para além de satisfazer os requisitos anteriormente referidos, possui ainda uma reduzida tendência para a formação de pares iónicos, promovendo um aumento da NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

movilidade iônica. Este funciona também como plastificante em eletrólitos baseados em poliéter pela criação de volume livre, que é uma vantagem significativa, uma vez que reduz a tendência de cristalização apresentada pelos materiais semicristalinos.

Nesta dissertação foram preparados SPEs baseados nos sais LiClO_4 , LiBF_4 e LiTFSI . Estes resultados serão comparados com os previamente obtidos para as dopagens com os restantes sais estudados [82, 111].

4.4.3.1- SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) dopada com diferentes sais de lítio

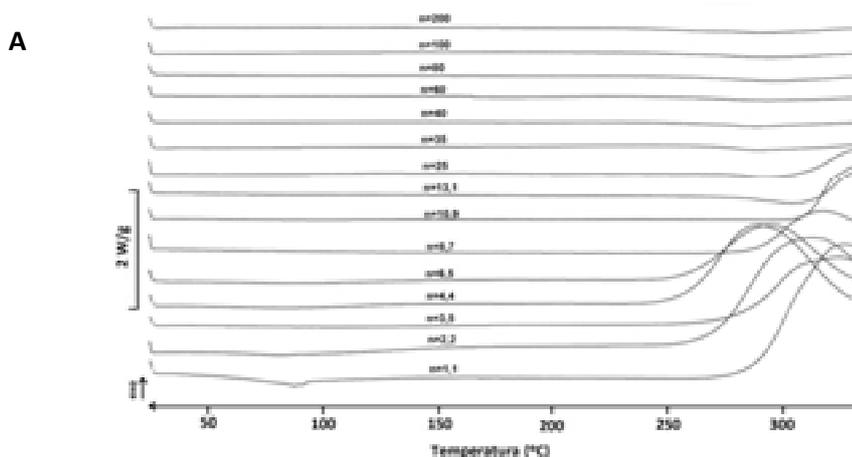
Na figura 70 encontram-se representadas amostras baseadas na matriz híbrida de d-PCL(530) dopadas com os sais de lítio estudados, LiClO_4 , LiBF_4 e LiTFSI , confirmando a flexibilidade e transparência dos materiais preparados. Nesta dissertação vão ser reportados estudos térmicos e eletroquímicos que revelam a potencialidade de aplicação destes materiais em dispositivos eletroquímicos comercializáveis. A sua aplicação é particularmente em dispositivos óticos, uma vez que as amostras preparadas apresentam uma transparência elevada.



Figura 70- SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) cuja composição é $\text{d-PCL(530)}_{15} \text{LiClO}_4$, $\text{d-PCL(530)}_{20} \text{LiBF}_4$ e $\text{d-PCL(530)}_{40} \text{LiTFSI}$, (da esquerda para a direita).

4.4.3.2- Caracterização térmica

Os termogramas, da figura 71, ilustram a variação da intensidade do pico de fusão em função da temperatura das amostras dos SPEs preparados com a matriz d-PCL(530). É possível observar que os sistemas são totalmente amorfos em toda a gama de composições estudada, à exceção das $n < 3.5$ do sistema dopado com LiClO_4 . A ausência de cristalites nas restantes amostras estudadas, foi confirmada por difração de Raios-X e estudos espectroscópicos [83]. Para estas duas composições, $n=1.1$ e 2.2 , verifica-se a existência de um pequeno pico endotérmico próximo do 80°C que pode estar associado a várias causas, como evaporação de solventes ou fusão de complexos polímero-sal. No entanto, a gama de temperaturas obtida é reduzida quando comparada com outros complexos polímero-sal formados noutros sistemas, não permitindo a sua identificação. Observando o termograma referente ao mesmo sistema, dopado com LiClO_4 , é possível verificar que nas amostras mais concentradas, $n \leq 25$, se verifica a ocorrência de um fenómeno térmico que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de sal. O fenómeno exotérmico, observada a temperaturas superiores a 220°C encontra-se relacionado com a degradação do eletrólito verificando-se com maior intensidade para maiores concentrações de LiClO_4 , este fenómeno é frequentemente observada noutros SPEs, dopados com o mesmo sal [85, 107-109].



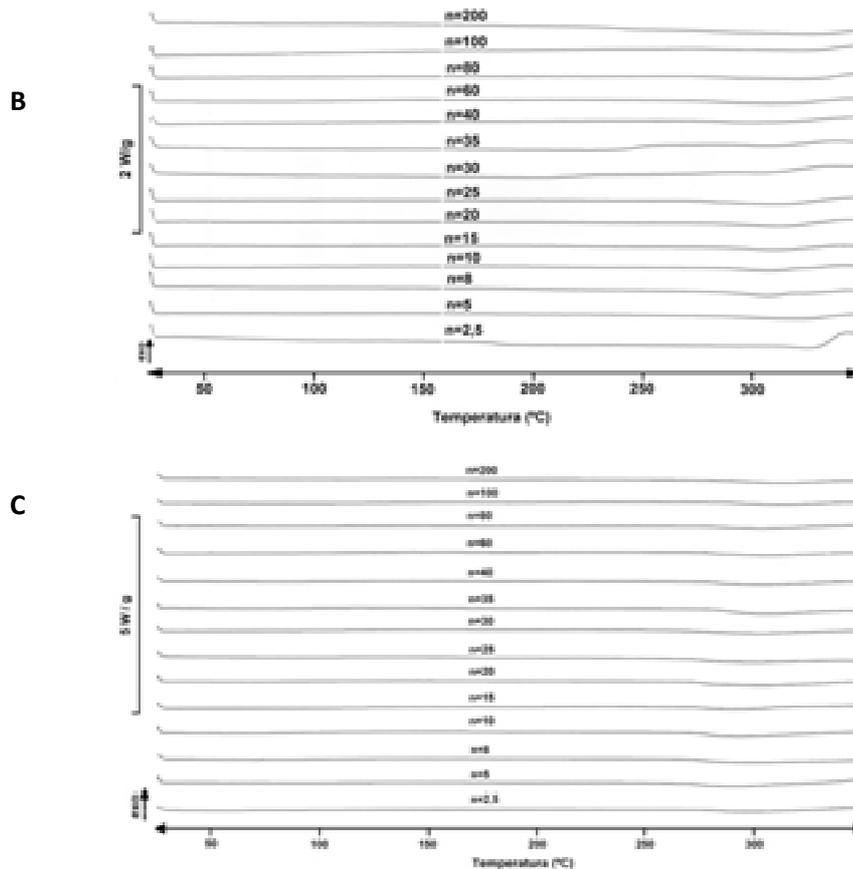


Figura 71- Termogramas de DSC dos SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) dopada com A- LiClO_4 , B- LiBF_4 e C- LiTFSI

As temperaturas de transição vítrea dos sistemas estudados encontram-se ilustradas na figura 72 na qual se pode observar um desvio da T_g para temperaturas superiores, quando a concentração de sal aumenta. Este acréscimo relaciona-se com o aumento das interações intermoleculares provocadas pela adição de sal que provocam um decréscimo da mobilidade iónica registada. Para $n > 40$ as T_g permanecem aproximadamente constantes revelando que para concentrações de sal inferiores a $n = 40$ a adição de pequenas quantidades de sal à matriz não provoca uma alteração significativa na mobilidade iónica, comportamento semelhante ao observado para outros sistemas baseados noutras matrizes híbridas o-i [85, 74]. As composições com maior percentagem de sal na sua formulação ($n = 1.1-2.5$) apresentam-se sob a forma de materiais mecanicamente pouco flexíveis cuja fragmentação ocorre facilmente

devidos à sua elevada rigidez. Estas composições, uma vez que não se adaptam convenientemente aos eléctrodos, provocando dificuldades de contacto, sendo pouco adequadas para aplicações práticas comerciais.

Os termogramas obtidos por TGA para as amostras de cada um dos sistemas estudados, encontram-se na figura 73.

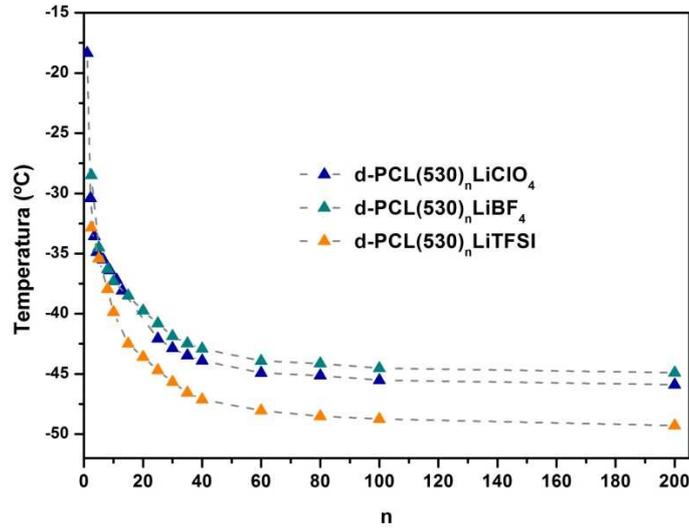
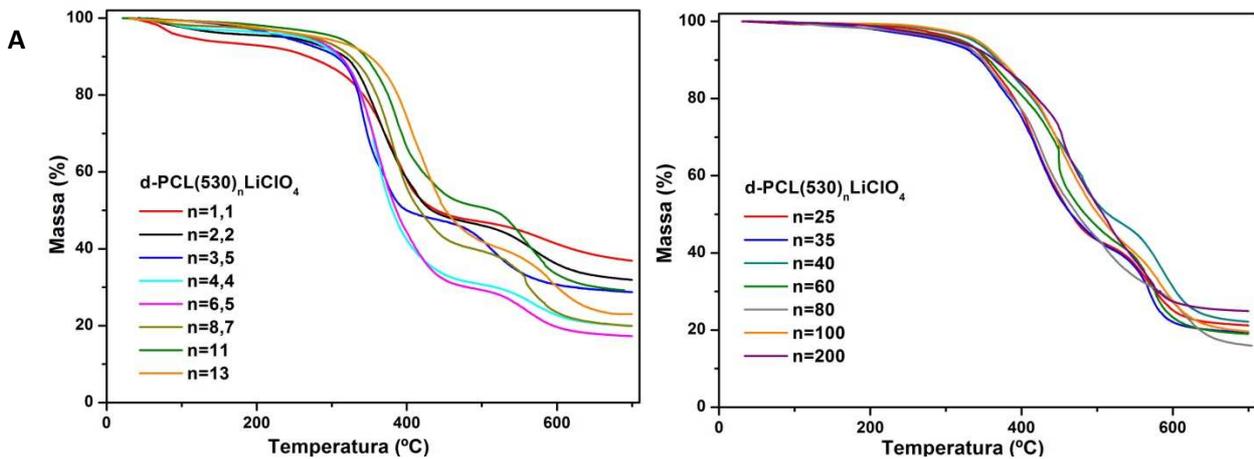


Figura 72- Temperaturas de transição vítrea dos SPEs dos sistemas $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiClO}_4$, $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiBF}_4$ e $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiTFSI}$.



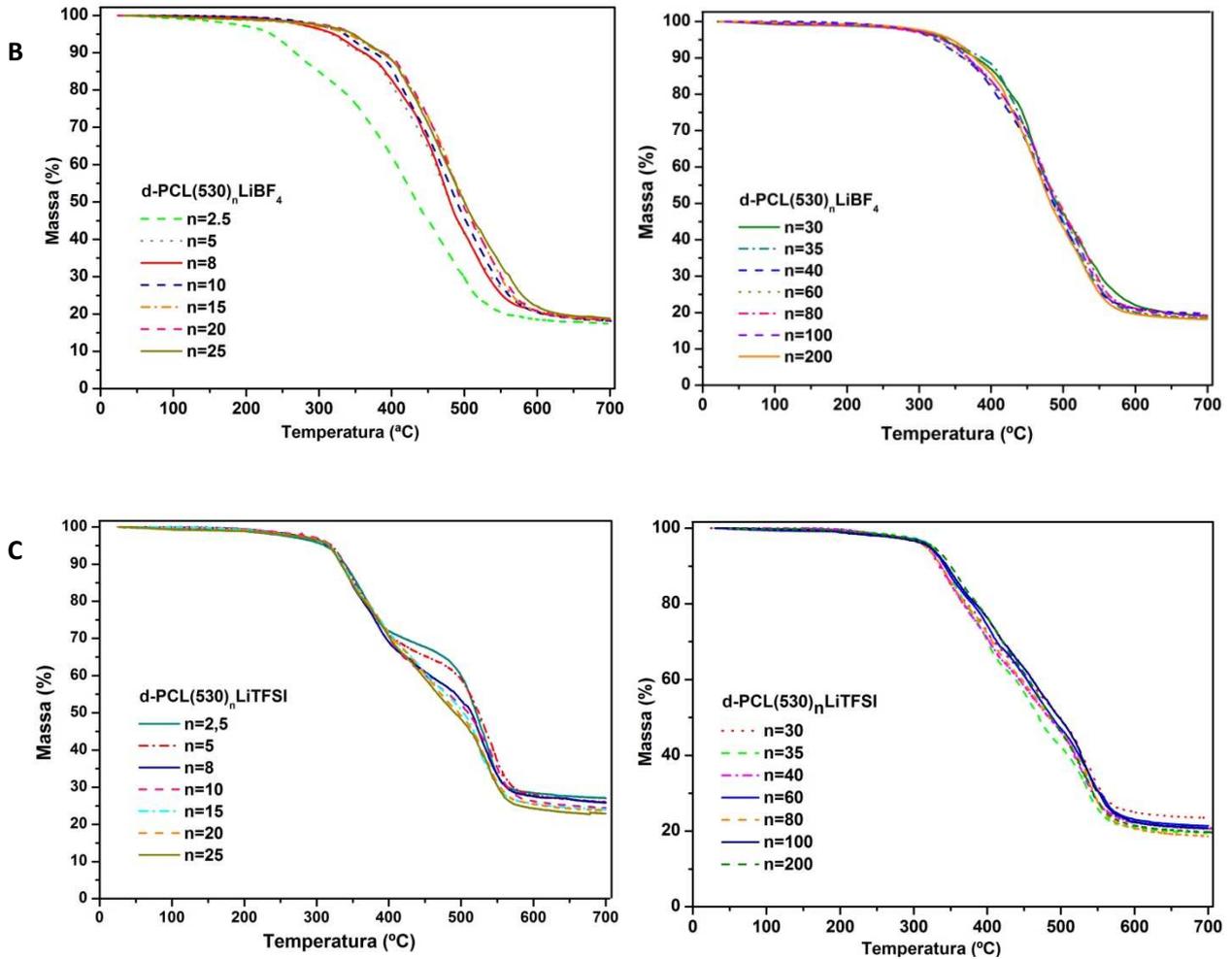


Figura 73- Curvas termogravimétricas dos SPEs A- $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiClO}_4$, B- $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiBF}_4$ e C- $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiTFSI}$.

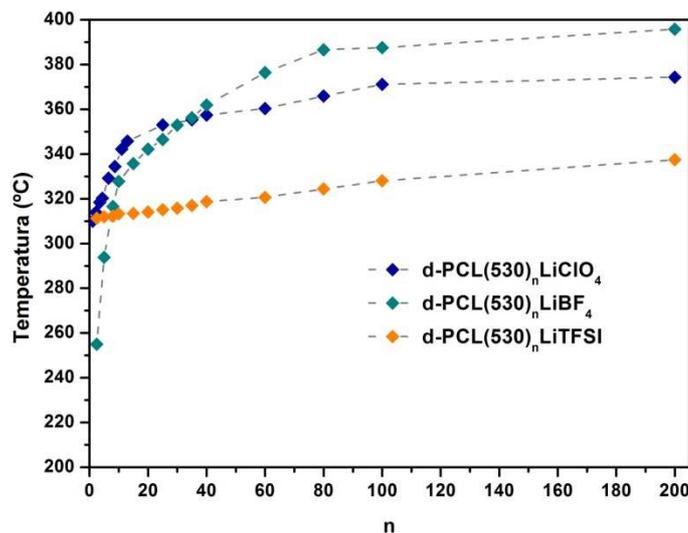


Figura 74- Temperaturas de degradação dos SPEs dos sistemas: $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiClO}_4$, $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiBF}_4$ e $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiTFSI}$.

As amostras mais concentradas dos sistemas estudados apresentam uma perda de massa em duas etapas observada nos respectivos termogramas. No sistema dopado com LiBF_4 esta diferenciação entre as duas etapas é menos evidente que nos outros dois sistemas estudados. A perda de massa em duas etapas prolonga-se por um largo intervalo de concentrações ($2.5 \leq n \leq 80$, para os sistemas dopados com LiBF_4 e LiTFSI e em toda a gama de concentrações para o sistema dopado com LiClO_4). A estabilidade térmica dos SPEs diminui com o aumento da concentração de sal, de modo ligeiro para o sistema dopado com LiTFSI e mais pronunciado para os dois restantes sistemas, figura 74, revelando o efeito desestabilizador produzido pela adição de sal. A matriz híbrida utilizada possui uma estabilidade térmica de 275°C , deste modo a introdução de quantidades reduzidas de LiBF_4 à matriz ($n \geq 80$), produz um efeito estabilizante, não evidenciado para qualquer outra composição estudada. As interações geradas pela adição de sal tornou os SPEs mais estáveis, na medida em que é necessário fornecer uma maior quantidade de energia para quebrar as ligações estabelecidas [36]. Para as restantes amostras a incorporação de sal desestabiliza termicamente a matriz polimérica, efeito semelhante ao registado pela adição de outros sais à mesma matriz ou dos mesmos a outras matrizes híbridas [1, 74, 82, 85]. Dos sistemas estudados a amostra que apresenta menor estabilidade térmica é a $n=2.5$ com uma temperatura de degradação de aproximadamente 254°C , para o sistema dopado com LiBF_4 . Assim qualquer um dos SPEs estudados possui uma estabilidade térmica que permite a sua aplicação em dispositivos comerciais, mesmo os com temperaturas de operação elevadas. Nos termogramas referentes ao sistema dopado com LiClO_4 verifica-se nas amostras com maior quantidade de sal, $1.1 \leq n \leq 8.7$, uma perda de massa a temperaturas inferiores a 80°C , de cerca de 3 a 7%, atribuída à evaporação de solventes utilizados na síntese como o etanol, o THF, ou a água. Uma vez que esta perda de massa se desvanece à medida que a quantidade de sal incorporado na matriz reduz, a presença destes solventes é atribuída ao sal e ao seu carácter higroscópico.

4.4.3.3- Condutividade iônica

As condutividades iônicas dos SPEs híbridos O-I encontram-se ilustradas na figura 75, apresentando uma variação não linear da condutividade em função da temperatura. Este comportamento é idêntico ao verificado para os sistemas de di-ureasils, e frequentemente associada a sistemas predominantemente amorfos, comportamento concordante com a obtida pelas análises de DSC. No sistema d-PCL(530)_nLiBF₄, verificam-se valores de condutividade bastante reduzidos em toda a gama de concentrações estudada, podendo estar relacionada com uma interação muito intensa entre os iões e o polímero o que reduz a mobilidade da cadeia e consequentemente impede a progressão dos iões. Nos restantes dois sistemas estudados as condutividades obtidas são bastante superiores às apresentadas para a mesma matriz dopada com LiBF₄, mas também com LiCF₃SO₃ [78] e Mg(CF₃SO₃)₂ [111], figura 76 D. Os valores de condutividade iônica obtidos para estes sistemas são ainda superiores aos reportados pelos sistemas baseados em PEO dopados com os sais em estudo, no entanto inferiores aos obtidos para a matriz híbrida d-U(2000) também dopada com os mesmos sais. Dos resultados da figura 75 e 76 é possível verificar que os sistemas apresentam máximos estreitos de condutividade localizados a composições diferentes, n=4.4, n=5 e n=10 para a matriz dopada com LiClO₄, LiBF₄ e LiTFSI, respetivamente, confirmando as diferentes intensidades das interações intermoleculares resultantes da influência de cada um dos sais na mobilidade da cadeia hospedeira. Os valores de condutividade iônica obtida para cada dos destes eletrólitos encontram-se resumidos na tabela 11. A condutividade iônica depende do número disponível de espécies iônicas capazes de efetuar o transporte de carga, assim de forma simplista podia ser esperado que a condutividade aumentasse indefinidamente com a concentração de sal. Experimentalmente verifica-se que existe um limite de concentração a partir do qual a condutividade inverte esta tendência pela formação de complexos polímero-sal. O mecanismo de transporte iônico é diretamente dependente da flexibilidade da cadeia polimérica, uma vez que a existência de volume livre na cadeia polimérica a torna flexível, permitindo a sua movimentação que promove o deslocamento dos iões transportadores de carga e consequentemente possibilita a condução iônica. Assim, limitando esta mobilidade pelo aumento da interação polímero-sal produz-se um

decréscimo da condutividade iónica obtida [104]. Comparando os sistemas reportados nesta dissertação a composição que apresenta valores mais elevados de condutividade iónica é a $d\text{-PCL}(530)_{4,4}\text{LiClO}_4$, valores da mesma ordem de grandeza dos obtidos pelo sistema de eletrólitos dopados com LiTFSI, figura 76 D. Embora este último eletrólito apresente valores ligeiramente inferiores aos do LiClO_4 é mais seguro, devido à degradação térmica observada para o LiClO_4 , o que favorece a sua aplicabilidade em sistemas comerciais. A inclusão de eletrólitos baseados em LiClO_4 em dispositivos comerciais implicaria custos mais elevados na contenção do eletrólito, uma vez que existia a necessidade de o proteger de aumentos de temperatura, como também evitar possíveis fugas do produto de degradação para o exterior.

Tabela 11- Condutividade iónica a 25 e 90°C para cada a amostra mais condutora de cada um dos sistemas estudados.

Amostra	$\sigma_{T=25^\circ\text{C}}$ (S.cm^{-1})	$\sigma_{T=90^\circ\text{C}}$ (S.cm^{-1})
$d\text{-PCL}(530)_{4,4}\text{LiClO}_4$	9.64×10^{-6}	2.53×10^{-4}
$d\text{-PCL}(530)_5\text{LiBF}_4$	1.41×10^{-8}	2.77×10^{-7}
$d\text{-PCL}(530)_{10}\text{LiTFSI}$	1.63×10^{-6}	1.61×10^{-4}

As isotérmicas da condutividade, ilustradas na figura 76 de A a C, confirmam que os sistemas estudados se comportam de modo semelhante a anteriormente reportados baseados nas matrizes híbridas $d\text{-U}(Y)$ [61, 95] e na mesma matriz dopada com diferentes sais [82, 111]. A redução de flexibilidade da cadeia polimérica verificada pelos valores crescentes de T_g resulta num acréscimo da energia necessária à rotação da cadeia, pela formação de complexos iónicos, diminuindo deste modo a sua mobilidade segmental, responsável pelo transporte iónico nos SPE. A redução da liberdade de movimentos da cadeia resulta num decréscimo da condutividade, comportamento comum em sistemas livres de solvente.

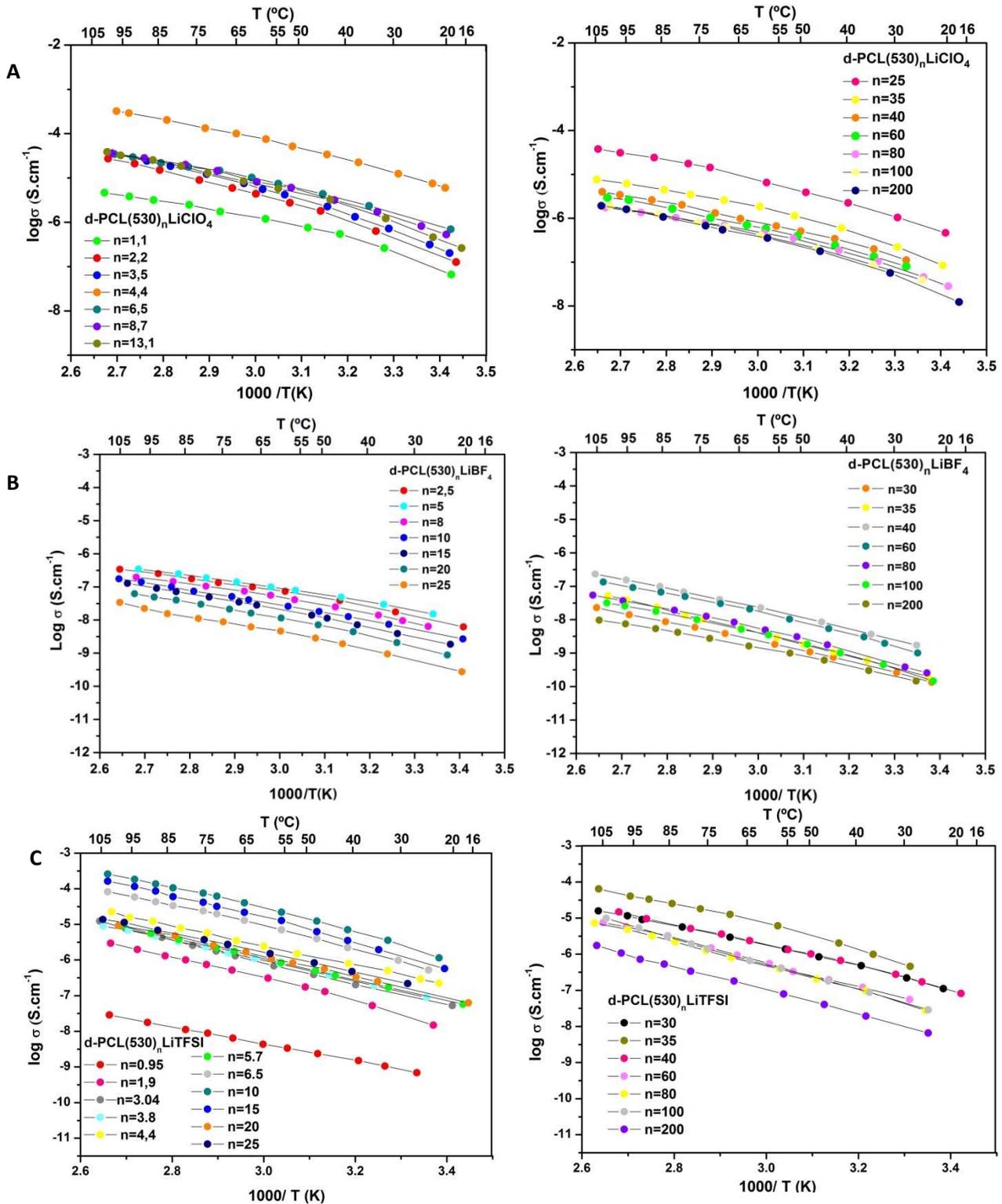


Figura 75- Condutividade iônica em função da temperatura dos SPEs: A- d-PCL(530)_nLiClO₄, B- d-PCL(530)_nLiBF₄ e C- d-PCL(530)_nLiTFSI.

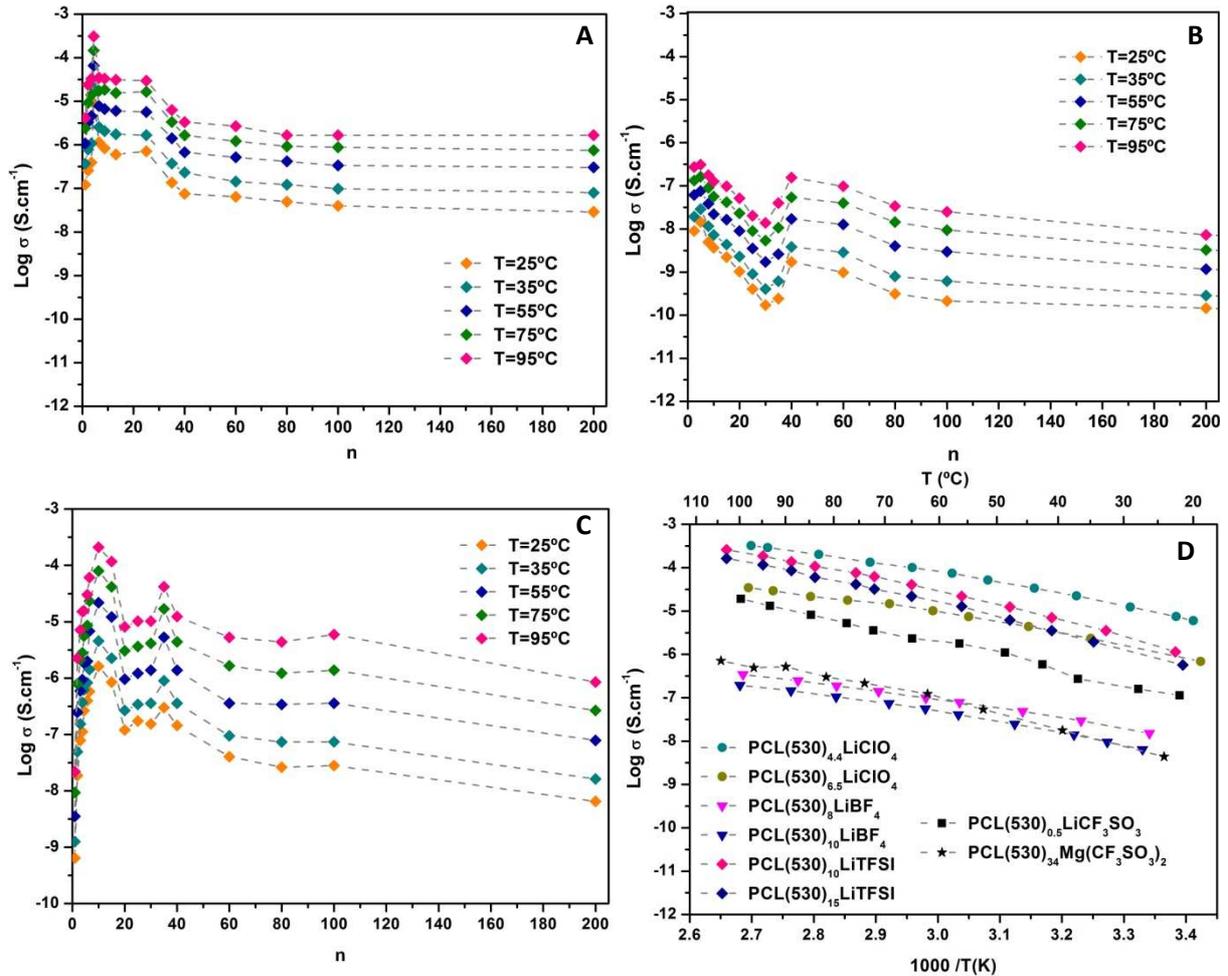


Figura 76- Condutividade iônica em função da temperatura dos SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) dopados com: A- LiClO_4 , B- LiBF_4 e C- LiTFSI ; D- Comparação das melhores composições de cada um dos sistemas estudados com a dos sistemas dopados com LiCF_3SO_3 [78] e $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [111].

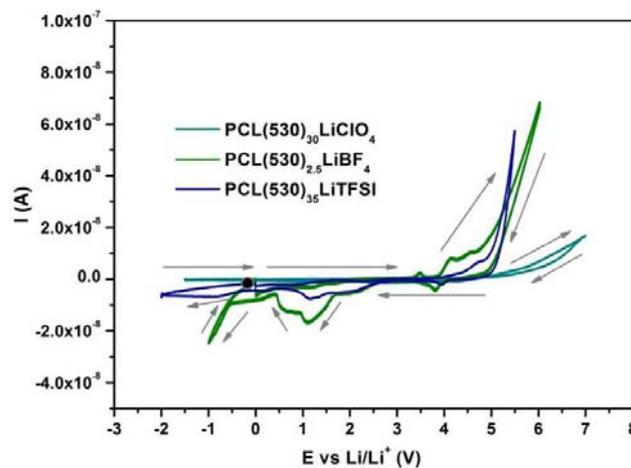


Figura 77- Voltamogramas de amostras de SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) dopada com cada um dos sais LiClO_4 , LiBF_4 e LiTFSI .

4.4.3.4. Estabilidade eletroquímica

A estabilidade eletroquímica dos eletrólitos baseados na matriz híbrida d-PCL(530) foram determinadas por voltametria cíclica, e encontram-se ilustradas na figura 77.

As amostras foram sujeitas a um varrimento de potencial até ao seu limite de potencial anódico, momento em que é invertido o sentido do varrimento. No varrimento catódico, das amostras dopadas com LiBF_4 e LiTFSI é observado um pequeno pico próximo de 4.0V vs. Li/Li^+ atribuído à remoção de produtos de decomposição formados no limite anódico, pico inexistente na amostra dopada com LiClO_4 . Ainda para as amostras dopadas com LiBF_4 e LiTFSI verifica-se a presença de um pico a aproximadamente 1.0V vs. Li/Li^+ , mais intenso para a amostra dopada com LiBF_4 , também este associado à deposição de produtos de decomposição formados no limite anódico. A deposição do lítio verifica-se a potenciais distintos para as amostras dos sistemas ocorrendo a 0 V vs Li/Li^+ para a amostra dopada com LiBF_4 e -0.5 V vs. Li/Li^+ para a amostra dopada com LiTFSI . A estabilidade de qualquer um dos eletrólitos é adequada não ocorrendo oxidação a potenciais inferiores a 4.0V vs Li/Li^+ , sendo que o sal que produz eletrólitos electroquimicamente mais estáveis é o LiClO_4 e menos estáveis é o LiBF_4 . No entanto os resultados confirmam que todos os sistemas apresentam propriedades eletroquímicas que permitem a aplicação em dispositivos comerciais, como dispositivos electrocrómicos e baterias primárias e secundárias. A viabilidade comercial destes eletrólitos não é confirmada nesta dissertação, uma vez que implicaria a realização de estudos complementares capazes de determinar o seu comportamento quando incorporados num dispositivo real.

4.4.3.5. Protótipos de dispositivos electrocrómicos

Amostras selecionadas dos SPEs baseados na matriz híbrida d-PCL(530) foram incorporadas em protótipos de dispositivos electrocrómicos, sendo a sua caracterização ótica efetuada de modo semelhante ao descrito para os sistemas di-ureasils.

Os protótipos foram preparados de acordo com a estrutura lamelar, tendo-se incorporado as composições $n=4.4$, $n=6.5$ e $n=8.7$ do sistema $\text{d-PCL(530)}_n\text{LiClO}_4$, $n=5$ e $\text{NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes}$

$n=40$ do $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiBF}_4$ e $n=25$, $n=30$ e $n=40$ do $d\text{-PCL}(530)_n\text{LiTFSI}$. A figura 78 foi induída com o objetivo de ilustrar o comportamento dos protótipos avaliados.



Figura 78- Protótipo de janelas inteligentes das amostras de SPEs baseados na matriz híbrida $d\text{-PCL}(530)$: A- dopada com LiClO_4 , B- dopada com LiBF_4 e C- dopada com LiTFSI ; nos estados transparente e colorido (da esquerda para a direita).

Os dispositivos montados foram caracterizados quanto à sua transmitância nos estados colorido e transparente, sendo que os resultados obtidos na sua caracterização se encontram na tabela 12 e figura 79. Estabelecendo uma comparação entre os valores apresentados é possível verificar a composição que apresenta transmitância elevada no estado transparente é a $d\text{-PCL}(530)_{40}\text{LiTFSI}$ com valores próximos de 72%. No que respeita à variação de densidade ótica foi determinada, para

o c.d.o. de referência, sendo a amostra d-PCL(530)₂₅LiTFSI com 0.46, o melhor resultado obtido. Este valor é próximo do 0.5 obtido no estudo dos ECDs incorporando o sistema d-U(2000)_nLiTFSI [1, 93]. A amostra apresenta ainda um elevado contraste ótico, 43%, o que permite a obtenção de um dispositivo cuja coloração azul é bastante intensa. É de destacar que em qualquer dos sistemas reportados não se verifica uma relação de proporcionalidade entre a condutividade iónica da amostra e a densidade ótica obtida no protótipo construído. O que permite supor que o número de espécies iónicas presentes no eletrólito não influencia diretamente o comportamento do dispositivo electrocrómico, tendo que ser realizadas avaliações complementares que viabilizem a aplicação [88-91].

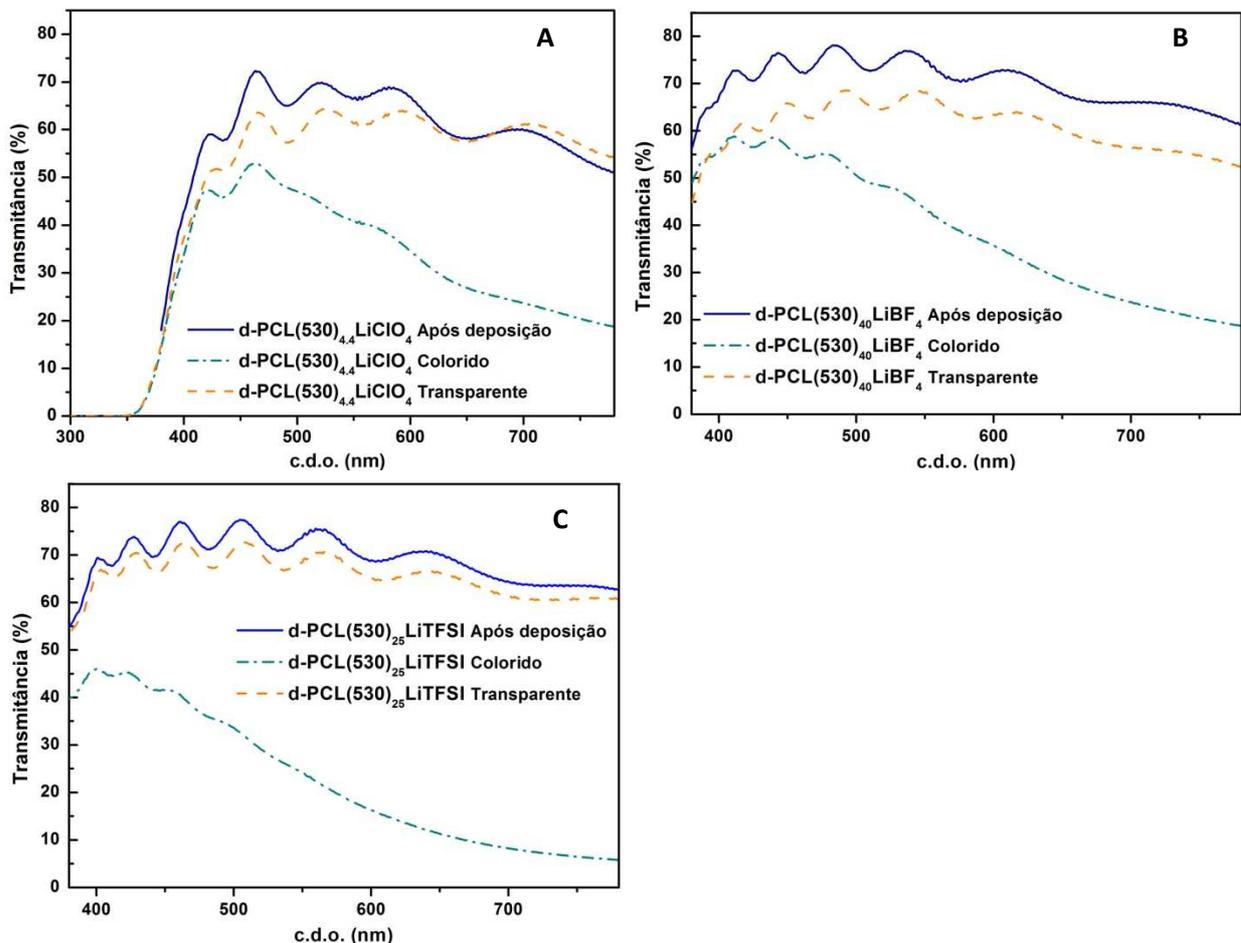


Figura 79- Gráficos da transmitância em função do comprimento de onda dos protótipos de ECD baseados nos híbridos d-PCL(530)_nLiX: A- n=4.4, LiClO₄, B- n=40, LiBF₄ e C- n=25, LiTFSI; nos estados transparente e colorido.

Tabela 12- Transmitância média na região do visível nos 3 estados e variação da densidade ótica dos ECDs construídos.

Amostra	T (após deposição) (%)	T (estado colorado) (%)	T (estado transparente) (%)	ΔT (transparente - colorado) (%)	ΔDO (550nm)
d-PCL(530) _{4,4} LiClO ₄	60.28	34.55	57.07	22.52	0.22
d-PCL(530) _{6,5} LiClO ₄	61.69	25.80	50.84	25.04	0.29
d-PCL(530) _{8,7} LiClO ₄	61.38	34.71	58.62	18.84	0.23
d-PCL(530) ₅ LiBF ₄	69.84	45.04	63.26	18.22	0.15
d-PCL(530) ₄₀ LiBF ₄	71.00	38.31	62.00	23.69	0.19
d-PCL(530) ₂₅ LiTFSI	69.80	22.64	65.62	42.98	0.46
d-PCL(530) ₃₅ LiTFSI	66.93	51.87	66.76	14.89	0.11
d-PCL(530) ₄₀ LiTFSI	71.98	24.19	65.07	40.88	0.43

A reversibilidade do processo de coloração, tal como nos sistemas anteriores foi confirmada pela semelhança da transmitância obtida entre os ECDs após deposição e no estado transparente, o que contribui para a possível viabilidade destes dispositivos em termos comerciais, pós testes complementares. De modo a verificar o comportamento dos protótipos lamelares montados quanto à absorvância das radiações da região dos UV alargou-se o intervalo de frequências analisado, para frequências superiores, para o sistema dopado com LiClO₄, confirmando-se a previsão de que a absorvância de qualquer dos ECDs preparados na região do UV é praticamente total.

A amostra d-PCL(530)₂₅LiTFSI de todas as analisadas é a que apresenta maior intensidade de variação de cor e variação de densidade ótica sendo o candidato mais

NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

promissor a prosseguir para testes futuros que permitam a sua viabilização para a aplicação em “janelas inteligentes” comerciais.

À semelhança dos SPEs híbridos baseados na matriz polimérica d-U(Y), anteriormente reportados, os materiais incorporando a matriz d-PCL(530) aplicados nos ECDs descritos, possuem elevado poder adesivo, não sendo assim necessária a utilização de resinas/colas para a selagem dos dispositivos. A sua transparência permite a sua incorporação na estrutura lamelar proposta sem qualquer interferência na coloração do dispositivo preparado. Os SPEs baseados nas matrizes híbridas apresentam ainda a vantagem de funcionarem com filtro UV. No entanto, a relação existente entre os resultados de transmitância obtidos e os da caracterização eletroquímica, em particular de condutividade iónica, ainda não se encontra totalmente explorada sendo ainda necessário o recurso a outras técnicas de caracterização complementar.

4.5. Referências

- [1] P. Barbosa, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Portugal, 2010.
- [2] J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 81.
- [3] C. V. Nicholas, D. J. Wilson, C. Booth, J. R. M. Giles, *Br. Polym J.* 20 (1988) 289.
- [4] C. Booth, C. V. Nicholas, D. J. Wilson, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 2, editado por J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, Reino Unido, 1989, Cap. 7.
- [5] M. Nekoomanesh, C. Booth, *Iranian J. Polym. Sci. Technol.* 1 (1992)36.
- [6] R. P. Chartoff, em *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Vol. 1, ed. E. A. Turi., Academic Press, EUA, 2ª Edição, 1997, Cap. 3.
- [7] 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.
- [8] J. Shi, Ph.D. Thesis, University of St. Andrews, UK, 1994.
- [9] C. J. R. Silva, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Portugal, 1996.
- [10] F. M. Gray, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 637.
- [11] S. Nagae, H. M. Nekoomanesh, C. Booth, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1118.
- [12] C. Passingham, P.J. Hendra, M.E.A. Cudby, V. Zichy, M. Weller *Eur Polym J.*, 26 (1990) 631-638.
- [13] P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, M. Costa, *ECS Trans* 25(35), (2010) 383–394.
- [14] L.C. Rodrigues, M.M. Silva, H. I. M. Veiga, J. M. S. S. Esperança, M. Costa, M.J. Smith, *Journal of Solid State Electrochemistry*, DOI 10.1007/s10008-011-1569-3.
- [15] D. R. Payne, P. V. Wright, *Polymer* 23 (1982) 690-693.
- [16] L.Costa, A.M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Macromolecules*, 25 (20) (1992) 5512–5518.

- [17] G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, M. Sanesi, *Solid State Ionics*, 1009, (1988) 28-30.
- [18] S. M. Zahurak, M. L. Kaplan, E. A. Rietman, D. W. Murphy, R. J. Cava, *Macromolecules*, 2 (1988) 654-660.
- [19] G. K. Jones, G. C. Farrington, A. R. McGhie, L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. D. Ingram, M. Y. Qureshi, em *Proceedings of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, editado por B. Scrosati, Elsevier, Amsterdão, 1990.
- [20] M. M. Silva, S. Cerqueira, M. J. Smith, J. R. MacCallum, *Electrochim Acta* 49 (2004) 1887-1891.
- [21] S.-M. Mai, R.A. Colley, J.H. Thatcher, F. Heatley, P. M. Budd. C. Booth, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1099.
- [22] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Dudot, em *Fast ion transport in solids*, editado por P. Vashita, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, 1979, Amsterdão, pp 131-136.
- [23] E. Linden, J. R. Owen, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 994.
- [24] C. D. Robitaille, D. Fateux, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 315.
- [25] M. Armand, *Solid State Ionics* 9&10 (1983) 745.
- [26] W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *Solid State Ionics* 18 & 19 (1986) 295.
- [27] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature*, 412, (2001) 520-523.
- [28] M. B. Armand, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, editado por J. R. MacCullum, C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap. 1.
- [29] B. Scrosati, em *Polymer Electrolyte Reviews*, Vol. 1, editado por J. R. MacCullum, C. A. Vincent, Elsevier Applied Science, Reino Unido, 1987, Cap. 10.

- [30] F. Alloin, J-Y. Sanchez, M. Armand, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1915.
- [31] D. J. Wilson, C. V. Nicholas, R. H. Mobbs, C. Booth, Br. Polym. J. 22 (1990) 129.
- [32] J. D. Stenger-Smith, M. M. Lerner, S. E. Sloop, J. P. Lemmon, A. L. Tipton, T. S. Stephens, US Patent H1666, 1997.
- [33] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, J. Cybinska, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Legendziewicz, M. M. Silva, M. J. Smith, D. Ostrovskii, Journal of Alloys and Compounds 451 (2008) 510-515.
- [34] M. Fernandes, S. S. Nobre, L. C. Rodrigues, A. Gonçalves, R. Rego, M. C. Oliveira, R. A. S. Ferreira, E. Fortunato, M. M. Silva, L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3 (2011) 2953–2965.
- [35] M. J. Smith, M. M. Silva, S. Cerqueira, J. R. MacCallum, Solid State Ionics, 140 (2001) 345-351.
- [36] A.V. Machado, G. Botelho, M. M. Silva, I. C. Neves, A. M. Fonseca, J Polym Res, online publishing Springer (2011), doi: 10.1007/s 10965-011-9580-z.
- [37] M. M. Silva, P. Barbosa, A. Evans, M. J. Smith, Solid State Sciences, 8 (2006) 1318-1329.
- [38] J. R. MacCallum, M. M. Silva, S. C. Barros, M. J. Smith, E. Fernandes, em Advanced Batteries and Supercapacitors, The Electrochemical Society Proceedings Series PV2001-21G, editado por Nazri, R. Koetz, B. Scrosati, P.A. Moro, E.S. Takeuchi, 2003, p. 476.
- [39] P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, A. J. Parola, F. Pina, C. Pinheiro, Electrochim. Acta 55 (2010) 1495.
- [40] M. M. Silva, S. C. Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum, J. Power Sources 111 (2002) 52.
- [41] S. Cerqueira Barros, M. M. Silva, M. J. Smith, J. R. MacCallum, Adv. Mater. Forum II, Trans Tech Publications, 455-456 (2004) 596.

- [42] I. M. Ismail, J. R. Owen, *Solid State Ionics* 85 (1996) 163.
- [43] F. M. Gray, em *Solid Polymer Electrolytes – Fundamentals and Technological Applications*, VCH Publishers, Reino Unido, 1ª Edição, 1991.
- [44] D. Baril, C. Michot, M. Armand, *Solid State Ionics* 94 (1997) 35-47.
- [45] P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, *ECS Transactions*, 16 (29) (2009) 157-165.
- [46] L. C. Rodrigues, M. M. Silva, H. I. M. Veiga, J. M. S. S. Esperança, M. Costa, M. J. Smith, a ceite em *J Solid State Electrochem* DOI 10.1007/s10008-011-1569-3.
- [47] J. Livage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 132.
- [48] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* 13 (2001) 163.
- [49] M. Armand, C. Poinignon, J.-Y. Sanchez, V. Zea Bermudez, *US. Pat.* 5, 283-310, 1994.
- [50] V. de Zea Bermudez, C. Poinignon, M. Armand, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1677.
- [51] K. Dahmouche, M. Atik, N.C. Mello, T.J. Bonagamba, H. Panepucci, M. Aegerter, P. Judeinstein, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 711.
- [52] 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.
- [53] K. Dahmouche, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, A.F. Craievich, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4937.
- [54] H. Kao, T. Hung, G. T. K. Fey, *Macromolecules* 40 (2007) 8673.
- [55] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, L. D. Carlos, *J. Mol. Struct.* 702 (2004) 39.
- [56] 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.

- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. J. Smith, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1467.
- [63] C.O. Avellaneda, K. Dahmouche, L.A. Bulhões, A. Pawlička, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 447.
- [64] M. M. Silva, V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, A. P. Passos de Almeida, M. J. Smith, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1735.
- [65] 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.
- [66] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, I. Orion, V. de Zea Bermudez, J. Rocha, *J. Lumin.* 87-89 (2000) 702.
- [67] 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.
- [68] 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.

- [69] K. Dahmouche, C. A. Ribeiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 427.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] C. Molina, S.J.L. Ribeiro, K. Dahmouche, C.V. Santilli, A.F. Craievich, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 615.
- [73] F. Alloin, C. Iojiu, em *Polymer Electrolytes Fundamentals and applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing in Materials Limited, Oxford, 2010, Cap 4.
- [74] V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, em *Polymer Electrolytes Fundamentals and applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing in Materials Limited, Oxford, 2010, Cap 5.
- [75] J. N. de Freitas, J. E. Benedetti, F. S. Freitas, A. F. Nogueira, M. A. de Paoli em *Polymer Electrolytes Fundamentals and applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing in Materials Limited, Oxford, 2010, Cap 10.
- [76]. Fu, em *Polymer Electrolytes Fundamentals and applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing in Materials Limited, Oxford, 2010, Cap 12.
- [77] W. J. Liang, P. L. Kuo, *Polymer*, 45 (2004) 1617-1626.
- [78] L. Ye, F. Feng, em *Polymer Electrolytes Fundamentals and applications*, editado por C. Sequeira, D. Santos, Woodhead Publishing in Materials Limited, Oxford, 2010, Cap 14.
- [79] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, L. Alcácer, *Chem. Mater.* 11 (1999) 569.

- [80] L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, L. Marques, M. Assunção, *Chem. Mater.* 11/3 (1999) 581.
- [81] S. C. Nunes, Tese de Doutoramento, Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, Portugal, 2008.
- [82] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M. M. Silva, M. J. Smith, E. Morales, L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, J. Rocha, *J Solid State Electrochem* (2006) 10: 203–210.
- [83] M. Fernandes, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, resultados não publicados.
- [84] L. A. Dominey, em *Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives*, Vol.5, ed. G. Pistoia, Elsevier Science, Amesterdã, 1994, Cap. 4.
- [85] M. M. Silva, S. C. Nunes, P. C. Barbosa, A. Evans, V. de Zea Bermudez, M. J. Smith, D. Ostrovskii, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1542.
- [86] C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 60 (2000), 201–262.
- [87] R. Baetens, B. P. Jelle, A. Gustavsen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010) 87-105.
- [88] H Uramoto, N. Kowabata, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2181-2186.
- [89] K. M. Abraham, Z. Jiang, B. Carroll, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1978-1988.
- [90] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1436.
- [91] G. B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, M. Mastragostino, F. Ronci, B. Scrosati, F. Soavi, A. Zanelli, F. Alessandrini, P. P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 4132.
- [92] D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783.
- [93] S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, D. Ostrovskii, P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, *Chemical Physics* 345 (2008) 32.

- [94] P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 607.
- [95] P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, S. C. Nunes, V. de Zea Bermudez, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1002.
- [96] L. C. Rodrigues, P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, *Optical Materials* 31 (2009) 1467.
- [97] P. Barbosa, L. Rodrigues, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 723.
- [98] H. Zhou, L. Ding, N. Gu, S. Dong, *Electrochim. Acta* 43 21/22 (1998) 3353.
- [99] T. T. Wooster, M. L. Longmire, H. Zhang, M. Watanabe, Royce W. Murray, *Anal. Chem.* 64 (1992) 1132-1140.
- [100] P.C. Barbosa, M. Fernandes, S.M.F. Vilela, A. Gonçalves, M. C. Oliveira, E. Fortunato, M.M. Silva, M.J. Smith, R. Rego, V. de Zea Bermudez, *Int. Journal of Electrochemical Science*, 6, (2011) 3355-3374.
- [101] P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2938.
- [102] M. Armand, J.M. Chabagno, M. Dudot, *Extended Abstracts Second International Conference on Solid Electrolytes*, St Andrews, Scotland, 1978.
- [103] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* 412 (2001) 520.
- [104] G. Di Marco, M. Lanza, A. Pennisi, F. Simone, *Solid State Ionics*, 127 (2000) 23-29.
- [105] M. Popall, H. Durand, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1593.
- [106] H.-M. Kao, T.-T. Hung, G. T. K. Fey, *Macromolecules* 40 (2007) 8673.
- [107] L. C. Rodrigues, P. C. Barbosa, M. M. Silva, M. J. Smith, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1427.
- [108] R. Penkova, I. Goshev, S. Gorinstein, P. Nedkov, *J. Protein Chem.* 18 (1999) 397.

[109] R. Cortesi, C. Nastruzi, S.S. Davis, *Biomaterials* 19 (1998) 1641.

[110] A. J. Appleby, *Sci. Am.*, 281 (1999) 74-79.

[111] J.C.S. Teixeira, M. Fernandes, V. de Zea Bermudez, P.C. Barbosa, L.C. Rodrigues, M.M. Silva, M.J. Smith, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 1328-1332.

Capítulo 5

Conclusão e perspectivas futuras

5.1. Conclusão

No decorrer deste trabalho foi realizada a preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos cuja síntese se baseia em dois métodos simples: o método de deposição e o sol-gel. A implementação destes dois métodos permitiu a obtenção de materiais com propriedades diferentes com potencialidades de aplicação comercial em dispositivos eletroquímicos. De modo a demonstrar a viabilidade técnica da sua aplicabilidade foram construídos protótipos de dispositivos electrocrómicos, ECDs.

Os sistemas baseados no método de deposição preparados no âmbito desta dissertação foram:

- * a-PEO_nLiX, onde X⁻ representa ClO₄⁻, BF₄⁻ ou SbF₆⁻;
- * (a-PEO_{x%}/pTMC_{y%})_nLiX, onde X⁻ representa ClO₄⁻ ou TFSI⁻.

A síntese da matriz de a-PEO, descrita nesta dissertação, possui como principal inovação a inclusão de um processo de purificação final designado por “Tangential Flow Filtration”. Este processo permitiu obter um polímero flexível, transparente, cuja distribuição da massa molecular se realiza de forma mais concentrada num intervalo de massas moleculares pouco extenso, apresentando apenas quantidades vestigiais de impurezas iónicas. Embora o polímero preparado seja semicristalino, até cerca de 16°C, a temperaturas superiores à temperatura ambiente (25°C) as análises térmicas revelam que este apresenta uma natureza totalmente amorfa. Apesar de não ter aditivos estabilizadores, a matriz polimérica apresenta-se termicamente estável numa larga gama de temperaturas (temperatura de degradação de aproximadamente 250°C).

A partir desta matriz foram preparados SPEs pela adição de 3 sais de lítio: LiClO₄, LiBF₄, LiSbF₆. As amostras preparadas são, na sua maioria, amorfos no intervalo de temperaturas estudado (25-350°C) apenas as composições mais concentradas (n≤5) do sistema a-PEO_nLiBF₄, apresentam um pico endotérmico próximo dos 101°C associado à fusão de complexos cristalinos. As amostras preparadas apresentam uma estabilidade térmica superior à verificada para a matriz, e como tal bastante elevada comparativamente à temperatura de operação dos dispositivos comerciais em que NaNet- Novel Amorphous Network Polymer Electrolytes

podem ser aplicados. A composição com condutividade iónica mais elevada é a $n=5$. No entanto sais diferentes produzem máximos de condutividade a temperaturas diferentes assim, à temperatura ambiente o sal LiBF_4 produz um material ligeiramente mais condutor e a 90°C o eletrólito mais condutor é o dopado com LiClO_4 . Tal como já foi anteriormente referido, embora os valores de condutividade iónica obtidos sejam ligeiramente inferiores aos reportados por outros autores, o processo de síntese utilizada permitiu obter SPEs mecanicamente mais estáveis numa gama de temperaturas mais alargada.

A preparação de redes interpenetrantes incorporando diferentes proporções de a-PEO e pTMC na sua composição e dopadas com LiClO_4 ou LiTFSI , surgiram de modo a melhorar as propriedades mecânicas dos materiais preparados sem comprometer as propriedades térmicas e eletroquímicas apresentadas pelos sistemas baseados na matriz de a-PEO. Os resultados obtidos foram animadores na medida em que para além de se terem melhorado as propriedades mecânicas a temperaturas elevadas, como desejados, foi ainda registado um aumento da condutividade obtida quando comparada com os sistemas baseados em cada uma das matrizes isoladas e dopados com cada um dos sais estudados. A condutividade iónica aumenta com a concentração de a-PEO na formulação do eletrólito até 90% em ambos os sistemas estudados, tal como também com a concentração de sal sendo que a composição, $n=5$ é a que apresenta maiores valores de condutividade iónica, evidenciando o efeito plastificante exercido por cada um dos sais na rede interpenetrante. O sistema dopado com LiTFSI é o que apresenta condutividade iónica mais elevada em toda a gama de temperaturas estudada, e a formulação mais condutora é $(\text{a-PEO}_{90\%}/\text{pTMC}_{10\%})_5\text{LiTFSI}$.

Os SPEs preparados, neste trabalho, e identificados pela aplicação do método sol-gel foram os sistemas:

- * d-U(2000)_nLiX, onde X⁻ representa SbF_6^- ou AsF_6^- ;
- * d-U(900)_nLiX, onde X⁻ representa SbF_6^- ou AsF_6^- ;
- * d-U(600)_nLiX, onde X⁻ representa SbF_6^- ou AsF_6^- ;
- * d-PCL(530)_nLiX, onde X⁻ representa ClO_4^- , BF_4^- ou TFSI^- ;

Todos os materiais baseados nas matrizes de di-ureasils apresentam boas propriedades mecânicas, eletroquímicas e térmicas. As temperaturas de degradação verificadas para as amostras estudadas são adequadas à aplicação em dispositivos eletroquímicos, uma vez que são superiores às temperaturas normais de operação (menor temperatura de degradação, aproximadamente 200°C). Para ambos os sistemas híbridos estudados é possível denotar que a condutividade é superior para os SPEs baseados na matriz híbrida d-U(2000) e menor para a matriz d-U(600). Uma vez que a T_g , tal como condutividade iónica, se encontra diretamente relacionada com a mobilidade da cadeia, verifica-se que a T_g aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia. Comparando os sistemas reportados nesta dissertação, a composição que apresenta valores mais elevados de condutividade iónica é a d-U(2000)₃₀LiSbF₆.

Relativamente aos sistemas híbridos O-I baseados na matriz de d-PCL(530) os SPEs preparados são flexíveis e transparentes. As amostras preparadas são, na sua maioria, totalmente amorfas à exceção das $n < 3.5$ do sistema dopado com LiClO₄, onde se verifica a fusão das esferulites poliméricas próxima dos 80°C. Em qualquer um dos sistemas as temperaturas de degradação obtidas mesmo para as amostras termicamente menos estáveis (254°C) potenciam a aplicação em dispositivos comerciais com temperaturas de operação elevadas. Comparando os sistemas descritos nesta dissertação, a composição que apresenta valores mais elevados de condutividade iónica é a d-PCL(530)_{4.4}LiClO₄, valores da mesma ordem de grandeza dos obtidos pelo sistema dopado com LiTFSI, e inferiores aos reportados para a matriz de d-U(2000) dopada com os mesmos sais. O sal LiClO₄ sofre um processo de degradação muito exotérmico, assim o sal LiTFSI, embora apresente menores valores de condutividade, constitui uma boa alternativa como dopante num SPE preparado para incorporar um dispositivo eletroquímico.

Os resultados obtidos na incorporação dos SPEs preparados na construção de EODs foram animadores, na medida em que os protótipos dos dispositivos testados apresentavam estabilidade eletroquímica, efeito de memória e elevado contraste ótico entre o estado transparente e colorido. A variação de densidade ótica foi determinada para os protótipos construídos, sendo o melhor resultado obtido para a amostra d-

PCL(530)₂₅LiTFSI com 0.46, valor próximo dos apresentados para o sistema d-U(2000)_nLiTFSI e a composição d-U(2000)₈LiAsF₆. No entanto o contraste ótico obtido para a amostra d-PCL(530)₂₅LiTFSI é muito superior ao verificado para a d-U(2000)₈LiAsF₆, o que sugere que a sua aplicação em dispositivos que necessitam uma mudança intensa de coloração pode ser interessante.

De um modo geral os resultados obtidos sugerem que ambos os tipos de SPE preparados recorrendo aos diferentes métodos de preparação, constituem escolhas promissoras para a aplicação como camada condutora adesiva e vedante em dispositivos electrocrómicos. Os SPEs preparados apresentam transparência e flexibilidade, para além de adesivos o que evita a utilização de resinas para a selagem do dispositivo, que para além de o tomarem pouco estético podem produzir reações de degradação do eletrólito. A utilização destes materiais é vantajosa quando comparada com os eletrólitos líquidos convencionais uma vez que por si só soluciona vários problemas relacionados, por exemplo com o seu estado físico, como a perda do eletrólito e a degradação do material ativo por contacto com o eletrólito.

Os estudos realizados são meramente preliminares sendo necessária para testar a sua aplicabilidade comercial a realização de estudos complementares, como estudos cronopotométricos.

Os resultados apresentados, não confirmam uma relação direta entre a condutividade iónica do eletrólito e a variação de densidade ótica obtida no dispositivo construído. Esta observação denota que o comportamento do ECD não depende apenas do eletrólito incorporado, mas também das propriedades do material electrocrómico e do TCO, assim com também das condições em que decorre a sua deposição e da sua homogeneidade.

5.2. Perspetivas de trabalhos futuros

A investigação na área dos eletrólitos poliméricos tem-se desenvolvido nas últimas décadas, na medida em que se tem verificado um número crescente de aplicações para estes materiais.

No que concerne aos SPEs estes encontram uma expansão possível pela dopagem com líquidos iónicos o que vai permitir o alargamento das potencialidades de aplicação pela obtenção de condutividades iónicas mais elevadas. Ainda neste ramo a utilização do próprio dopante como solvente da matriz polimérica poderá potenciar uma redução do número de contaminantes e intervenientes, reduzindo consequentemente o custo de produção.

O recurso a matrizes naturais como gelatina, agar-agar e DNA, potenciam a aplicação comercial dos SPE devido ao seu custo reduzido, elevada abundância, e compatibilidade ambiental e biológica, o que alarga as aplicações a sondas biológicas.

No que respeita aos materiais híbridos a sua aplicação em dispositivos comerciais de grande escala poderá revelar bons resultados, em particular os SPEs baseados na matriz de d-PCL(530), uma vez que produz um elevado contraste ótico recorrendo a uma matriz biodegradável.

As sugestões anteriormente efetuadas são meramente exemplificativas, dentro do vasto leque de potencialidades multifuncionais passíveis de ser investigadas na preparação e aplicação de SPEs.

A.1. Artigos publicados no âmbito do projecto de Doutoramento (resultados incluídos):

1. Paula C. Barbosa, **Luísa C. Rodrigues**, M. Manuela Silva, Michael J. Smith, “*Characterization of Lithium-based Solid Polymer Electrolytes*”, ECS Transactions, 19 (2009) 15.
2. 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.
3. **L.C. Rodrigues**, M.M. Silva, M. J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, “*Poly (ϵ -caprolactone)/ siloxane biohybrids with application in “smart windows”*”, Synthetic Metals, in press 2011.
4. **L.C. Rodrigues**, M. M. Silva, M. J. Smith, A Gonçalves, E. Fortunato, “*Preliminary characterisation of LiAsF₆ hybrid polymer electrolytes for electrochromic devices*”, a ceite para publicação na Electrochimica Acta (2011).
5. **L.C. Rodrigues**, M.M. Silva, H. I. M. Veiga, J. M. S. S. Esperança, M. Costa, M.J. Smith, “*Synthesis and electrochemical characterization of aPEO – based polymer electrolytes*”, Journal of Solid State Electrochemistry (2011), DOI 10.1007/s10008-011-1569-3.
6. **L. C. Rodrigues**, M. M. Silva, M. J. Smith “*Synthesis and characterization of amorphous pEO/p(TMC) polymer blend electrolytes*”, a ceite em Electrochim. Acta EMRS Fall Meeting 2011- Special Issue.

A.2. Artigos publicados no âmbito do projecto de Doutoramento (resultados não incluídos):

1. **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.
2. 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.

3. **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.
4. 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
5. 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).
6. P. C. Barbosa, **L. C. Rodrigues**, M. M. Silva, M. J. Smith, A.J. Parola, F. Pina, Carlos Pinheiro, "Solid-State Electrochromic devices using pTMC/PEO blends as polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1495.
7. 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.
8. P. C. Barbosa, **L.C. Rodrigues**, M.M. Silva, M.J. Smith, "Characterization of pTMC_nLiPF₆ solid polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, 193 (2011) 39-42.

A.3. Prémios atribuídos:

1. Best Poster Award of Session C- Advanced Batteries for the poster entitled "Characterization of pTMC_nLiPF₆ solid polymer electrolytes" no Hyceltec 2009 – II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Vila Real, Setembro 2009.
2. Prémio de estímulo à investigação da Fundação Callouste Gulbenkian 2010.
3. Best Poster Award "Sol-gel Ormolytes applied in electrochromic devices", na III Conferência Internacional de Materiais, Malásia, 2010.
4. Menção honrosa atribuída pela Renewable Energy Global Innovations Series, ao artigo "Preliminary characterisation of LiAsF₆ hybrid polymer electrolytes for electrochromic devices".

A.4. Bolsas de participação em conferências internacionais atribuídas:

1. Student Travel Grant for the 216th ECS Meeting, Viena de Áustria, October 2009.
2. Student Conference Grant for the E-MRS 2011 Fall Meeting, Warsaw, September 2011.

