**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

Bruno Bassi Millan Torres

**Caracterização de células eletroquímicas emissoras de luz:
propriedades elétricas, estrutura e morfologia**

São Carlos

2017

Bruno Bassi Millan Torres

**Caracterização de células eletroquímicas emissoras de luz:
propriedades elétricas, estrutura e morfologia**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em
Ciências - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Ca-
racterização e Aplicação de Materiais

Orientadora: Dra. Debora Terezia Balogh

VERSÃO CORRIGIDA

**São Carlos
2017**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

T693c Torres, Bruno Bassi Millan
Caracterização de células eletroquímicas emissoras
de luz: propriedades elétricas, estrutura e morfologia
/ Bruno Bassi Millan Torres; orientadora Debora Terezia
Balogh. São Carlos, 2017.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. célula eletroquímica emissora de luz. 2.
eletrolítico sólido. 3. dispositivo eletroluminescente.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **BRUNO BASSI MILLAN TORRES**.

Título da tese: "Caracterização de células eletroquímicas emissoras de luz: propriedades elétricas, estrutura e morfologia".

Data da defesa: 08/12/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dra. **Debora Terezia Balogh**
(Orientadora)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado.

Dr. **Raul de Oliveira Freitas**
(Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais/CNPEM)

APROVADO

Profa. Dra. **Clarissa de Almeida Olivati**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Presidente Prudente)

Aprovado

Prof. Dr. **Leonardo Bresciani Canto**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Agradecimentos

Gostaria primeiramente de agradecer aos meus pais, Cristina e Francisco, pelo apoio durante todos estes anos e pela participação ativa em todos os meus projetos pessoais. À Dr^a Debora Terezia Balogh pela amizade, paciência, bom humor durante todos estes anos e por ter me ensinado muitas coisas úteis. Aos professores do grupo de Polímeros, Roberto Mendonça Faria, Osvaldo Novais de Oliveira Jr., Paulo Barbeitas Miranda, Débora Gonçalves e Gregório Couro Faria pelo apoio,

Aos técnicos do Grupo de Polímeros, José Roberto, Níbio, Ademir, Marcos Felipe e Felipe,

Às secretárias do Grupo de Polímeros, Rosângela e Simone,

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica,

Aos integrantes da linha de IR do LNLS, Dr. Raul Freitas, Dr. Francisco Maia e Thiago, pelo convite e oportunidade de trabalhar com a técnica de IR-SNOM,

À Cláudia Alves Fabiano, coordenadora do núcleo de Teatro da USP (TUSP) em São Carlos, por me ensinar que a universidade precisa ir além dos seus muros,

À Dr^a Edna Regina Spada, pelas discussões que ajudaram a dar estrutura a este trabalho,

Ao Prof. José Alberto Giacometti e ao Dr. Flávio Makoto pelo auxílio nos experimentos de impedância elétrica,

Aos meus amigos do grupo de Polímeros que já se foram e os que ainda estão lá,

E aos inúmeros amigos que já se espalharam por aí, mas que de algum modo estão sempre presentes.

빈 수레가 요란하다.

Carroça vazia só faz barulho.

Provérbio Coreano

Resumo

Torres, B. B. M. **Caracterização de células eletroquímicas emissoras de luz: propriedades elétricas, estrutura e morfologia.** 2017. 118p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

As células eletroquímicas emissoras de luz são dispositivos eletroluminescentes cuja camada ativa é uma mistura de um material eletroluminescente e um eletrólito sólido a base de sais de metais alcalinos, geralmente lítio. A presença dos íons na camada ativa modificam o mecanismo de funcionamento das células quando comparadas aos diodos emissores de luz. Nas células, a concentração de íons nas interfaces eletródicas forma uma dupla camada elétrica que auxilia a injeção de cargas na camada ativa, por sua vez e na presença dos íons, o material eletroluminescente sofre dopagem se tornando condutor, os portadores injetados irão se encontrar numa região da camada ativa recombinando-se e emitindo luz. Compreender as interações dos diversos materiais que formam a camada ativa é fundamental para otimizar o desempenho do dispositivo. Neste trabalho estudamos a interação do ADS108GE, um polímero luminescente, e um eletrólito sólido a base de poli(óxido de etileno) (PEO) e LiCF_3SO_3 ou $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. O $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ foi sintetizado neste trabalho para estudar a viabilidade de se substituir o LiCF_3SO_3 que é o sal tipicamente utilizado nas células. Foram utilizadas técnicas de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Óptica de Varredura no Campo Próximo (IR-SNOM), Impedância Elétrica e Voltametria Cíclica. Os resultados de DMA em conjunto com DRX e AFM, permitiram estabelecer que o aumento da concentração de sal contribui para mudanças morfológicas que se relacionam com o aumento da fração de fase amorfa e independem do ânion, demonstrando que estes efeitos estão ligados à interação PEO-Lítio. Por outro lado, os espectros de FTIR e resultados de impedância elétrica mostram que o aumento da concentração de LiCF_3SO_3 gera agregação do sal diminuindo a condutividade, a mobilidade iônica e o número de portadores efetivos, enquanto para o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não se observa tal efeito. O IR-SNOM permitiu identificar nas misturas utilizadas como camada ativa que o ADS108GE forma estruturas globulares embebidas numa matriz de PEO. Do ponto de vista operacional, as células a base de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ possuem uma eficiência maior do que as a base LiCF_3SO_3 e maior estabilidade.

Palavras-chave: Células eletroquímicas emissoras de luz. Eletrólito sólido. Dispositivo eletroluminescente.

Abstract

Torres, B. B. M. **Characterization of light emitting electrochemical cells: electrical properties, structure and morphology.** 2017. 118p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Light-emitting electrochemical cells are electroluminescent devices whose active layer is a mixture of an electroluminescent material and a solid electrolyte based on alkaline salts, usually a lithium salt. The ions within the active layer change the devices working mechanism when compared to light emitting diodes. In the cells, there is an ion build up at electrodic interfaces creating an electric double layer allowing charge injection in the active layer. The electroluminescent material is doped by these injected charges becoming conductive. These injected charges recombine emitting light. In order to optimize devices performance, it is fundamental to study materials interactions when mixed as an active layer. In this work, we studied the interactions between ADS108GE, a luminescent polymer, and a solid electrolyte based on polyethylene oxide and LiCF_3SO_3 or $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ was prepared in this work to assess its feasibility as LiCF_3SO_3 substitution which is the typical choice. We used the following techniques in this work: Dynamical Mechanical Analysis (DMA), Infrared Vibration Spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Scanning Near-Field Optical Microscopy (IR-SNOM), Electrical Impedance and Cyclic Voltammetry. From DMA, XRD and AFM results, it is possible to conclude that as we increase salt concentration, the active layer has morphological changes related to an increasing fraction of an amorphous phase. These effects are anion independent showing that PEO-Li interactions are the responsible ones. On the other hand, FTIR and electrical impedance experiments show that increasing LiCF_3SO_3 concentration leads to salt aggregation decreasing conductivity, ionic mobility and the effective number of carriers, moreover, we do not see this effect with $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. IR-SNOM identified that ADS108GE were organized as globular structures embedded in a PEO matrix. The cells made with $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ were more efficient than those based on LiCF_3SO_3 and were even more stable.

Keywords: Light emitting electrochemical cells. Solid electrolyte. Electroluminescent device.

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema ilustrando o funcionamento de uma LEC	24
Figura 2 – Exemplos de ânions utilizados para a fabricação de eletrólitos sólidos em matriz de PEO	26
Figura 3 – Diagrama de Fases para o sistema PEO-LiCF ₃ SO ₃	28
Figura 4 – Visão da célula unitária de um cristal de PEO destacando a formação dos canais e detalhe lateral de uma hélice 7 ₂ formada por uma cadeia	29
Figura 5 – Detalhe das ligações químicas C-C em conformação <i>gauche</i>	29
Figura 6 – Detalhe das ligações químicas C-O em conformação trans	29
Figura 7 – Detalhe do cristal de PEO ₃ (LiCF ₃ SO ₃)	30
Figura 8 – Detalhe da esfera de coordenação do íon Li e do CF ₃ SO ₃ ⁻	30
Figura 9 – Difratoograma dos produtos obtidos por diferentes de síntese em comparação à ficha cristalográfica do LiB(C ₂ O ₄) ₂ hidratado	34
Figura 10 – Difratoograma dos produtos obtidos por síntese sem dissolução em etanol comparados à ficha cristalográfica do LiB(C ₂ O ₄) ₂ hidratado	35
Figura 11 – Difratoograma do resíduo da purificação em comparação a ficha cristalográfica do Oxalato de Lítio	35
Figura 12 – Difratoograma do LiB(C ₂ O ₄) ₂ antes e depois de purificado	36
Figura 13 – Possíveis estruturas para coordenação do ânion bis(oxalato)borato com lítio	38
Figura 14 – Estrutura química do polímero ADS108GE	39
Figura 15 – Espectros de FTIR para diversas concentrações de LiCF ₃ SO ₃ (Porcentagem da massa total)	39
Figura 16 – Detalhes das regiões 1020-1060, 1080-1180 e 1220-1320 cm ⁻¹ para diversas concentrações de PEO + LiCF ₃ SO ₃	40
Figura 17 – Área relativa dos picos deconvoluídos dos espectros na região de 1020-1080 cm ⁻¹	41
Figura 18 – Espectros de FTIR para diversas concentrações de LiB(C ₂ O ₄) ₂ (porcentagem em massa total)	43
Figura 19 – Detalhe das regiões de 900-1100, 1070-1170 cm ⁻¹	43
Figura 20 – Detalhe das regiões de 1750-1850, 1170-1325 cm ⁻¹	44
Figura 21 – Área relativa dos picos deconvoluídos para a região em torno de 1808 cm ⁻¹	45
Figura 22 – Espectros de FTIR para blendas de PEO + ADS108GE e os sais LiCF ₃ SO ₃ e LiB(C ₂ O ₄) ₂	45
Figura 23 – Esquema exemplificando as barreiras de potencial existentes para $T = T_m$ e $T \ll T_m$ e o efeito de aprisionamento em estados metaestáveis	48
Figura 24 – Esquema do Modelo Sólido Linear Padrão	50

Figura 25 – Comportamento de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da frequência de ensaio . .	51
Figura 26 – Comportamento de E' , E'' e $\tan\delta$ para uma frequência de ensaio fixo ao longo de uma rampa de temperatura	51
Figura 27 – Comportamento de E' , E'' e $\tan\delta$ para várias frequências de ensaio ao longo de um rampa de temperatura	52
Figura 28 – Estrutura química do ácido octadecilfosfônico	53
Figura 29 – Molde utilizado para fabricação dos filmes para DMA	53
Figura 30 – Estrutura química do polímero ADS108GE	53
Figura 31 – Módulo de Armazenamento em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 1% até 10% de LiCF_3SO_3	55
Figura 32 – Módulo de Perda em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 1% até 10% de LiCF_3SO_3	55
Figura 33 – Modelo de movimentação do tipo virabrequim ('crankshaft')	56
Figura 34 – $\tan\delta$ em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 1% até 10% de LiCF_3SO_3	57
Figura 35 – Módulo de Armazenamento em em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 0,5% até 12% de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	58
Figura 36 – Módulo de Perda em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 0,5% até 12% de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	59
Figura 37 – Variação da temperatura de transição vítrea em função da adição de LiCF_3SO_3 e $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	59
Figura 38 – Módulo de Armazenamento comparando os polímeros puros (PEO e ADS108GE) e a blenda	60
Figura 39 – Módulo de Perda comparando os polímeros puros (PEO e ADS108GE) e a blenda	61
Figura 40 – Módulo de Armazenamento comparando a mistura ADS108GE + PEO + LiCF_3SO_3 ao ADS108Ge puro e PEO + 10% TriLi	61
Figura 41 – Módulo de Perda comparando a mistura ADS108GE + PEO + LiCF_3SO_3 ao ADS108GE puro e PEO + 10% TriLi	62
Figura 42 – Módulo de Armazenamento comparando a mistura ADS108GE + PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ao ADS108GE puro e PEO + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	63
Figura 43 – Módulo de Perda comparando a mistura ADS108GE + PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ao ADS108GE puro e PEO + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	63
Figura 44 – Difrátogramas de Raios-X de filmes de PEO com LiCF_3SO_3 variando de 0% até 10%	65
Figura 45 – Difrátogramas de Raios-X de filmes de PEO com $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ variando de 0% até 6%	66
Figura 46 – Difrátogramas de Raios-X de filmes de PEO+ADS108GE (1:1 em massa) contendo 10% LiCF_3SO_3	66

Figura 47 – Curvas de Força sentidas por um ponta durante uma varredura no modo <i>PeakForce</i> ® e parâmetros extraídos	67
Figura 48 – Detalhe da montagem do instrumento	69
Figura 49 – Comparativo das imagens de topografia e fase obtidas por AFM de filmes de PEO com diferentes concentrações de LiCF_3SO_3	71
Figura 50 – Imagens de topografia obtidas por AFM de filmes de PEO com variação da concentração de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	72
Figura 51 – Imagens de topografia, rigidez, deformação e adesão obtidas por AFM (modo <i>PeakForce</i>) em filmes de PEO - 10% LiCF_3SO_3 . A escala das imagens é dada em variação percentual	73
Figura 52 – Imagens (relevo) de AFM para filmes de 1 PEO : 1 ADS108GE	74
Figura 53 – Imagens (relevo e fase) de AFM para filmes de 1 PEO : 1 ADS108GE + 10% LiCF_3SO_3	75
Figura 54 – Imagens (relevo e fase) de AFM para filmes de 1 PEO : 1 ADS108GE + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	75
Figura 55 – Espectros de IR-SNOM obtidos em diferentes regiões em filmes spin-coating de PEO	76
Figura 56 – Espectros de IR-SNOM obtidos em diferentes regiões em um filmes spin-coating de PEO+10% LiCF_3SO_3	77
Figura 57 – Espectros de IR-SNOM obtido ao longo da linha indicada na imagem de AFM para um filme <i>spin-coating</i> de PEO-ADS108GE	78
Figura 58 – Espectros de IR-SNOM obtido ao longo da linha indicada na imagem de AFM para um filme <i>spin-coating</i> de PEO-ADS108GE-10% LiCF_3SO_3 . A seta indica o sentido da varredura.	78
Figura 59 – Espectros de IR-SNOM pontuais para um filme <i>spin-coating</i> de PEO-ADS108GE-12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	79
Figura 60 – Esquema e Foto dos eletrodos interdigitados utilizados	87
Figura 61 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de PEO puro	89
Figura 62 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de PEO+10% LiCF_3SO_3	90
Figura 63 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de PEO + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	90
Figura 64 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de 1 PEO: 1 ADS + 10% LiCF_3SO_3	91
Figura 65 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de 1 PEO : 1 ADS + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	91
Figura 66 – Parâmetros determinados para filmes de PEO + LiCF_3SO_3 em diversas concentrações	92

Figura 67 – Parâmetros determinados para filmes de PEO + LiB(C ₂ O ₄) ₂ em diversas concentrações	93
Figura 68 – Parâmetros determinados para filmes de 1 PEO: 1 ADS108GE + 10% LiCF ₃ SO ₃ ou 12% LiB(C ₂ O ₄) ₂	94
Figura 69 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 10% LiCF ₃ SO ₃ até 3V	94
Figura 70 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 10% LiCF ₃ SO ₃ até 5V	95
Figura 71 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 10% LiCF ₃ SO ₃ até 10V	95
Figura 72 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 12%LiB(C ₂ O ₄) ₂ até 5V	96
Figura 73 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 12%LiB(C ₂ O ₄) ₂ até 10V	96
Figura 74 – Durabilidade dos dispositivos (densidade de corrente e luminância) . .	97
Figura 75 – Eficiência de corrente (cd/A) ao longo do tempo	97
Figura 76 – Comparação entre os dispositivos após os experimentos sob luz UV . .	98
Figura 77 – Detalhe dos eletrodos de alumínio após operar o dispositivo (PEO-10% TriLi-ADS108GE) exposto ao ar	98
Figura 78 – Espectros de Eletroluminescência dos dispositivos contendo LiCF ₃ SO ₃ ou LiB(C ₂ O ₄) ₂	99
Figura 79 – Deconvolução dos espectros para PEO, PEO-LiCF ₃ SO ₃ e PEO-LiB(C ₂ O ₄) ₂	111
Figura 80 – Permissividade real, imaginária e tanδ para um filme de 1PEO:1ADS + 2,5% LiCF ₃ SO ₃	117
Figura 81 – Permissividade real, imaginária e tanδ para um filme de 1PEO:1ADS + 5% LiCF ₃ SO ₃	117
Figura 82 – Permissividade real, imaginária e tanδ para um filme de 1PEO:1ADS + 3% LiB(C ₂ O ₄) ₂	118
Figura 83 – Permissividade real, imaginária e tanδ para um filme de 1PEO:1ADS + 6% LiB(C ₂ O ₄) ₂	118

Lista de tabelas

Tabela 1	–	Comparação entre as eficiência luminosas de diferentes fontes de luz no mercado.	22
Tabela 2	–	Comparação entre as propriedades dos LEDs e das LECs	23
Tabela 3	–	Relação entre as formas de exprimir a composição das blendas	27
Tabela 4	–	Atribuições de alguns modos vibracionais do íon CF_3SO_3^- de acordo com suas interações	37
Tabela 5	–	Atribuições de alguns modos vibracionais ativos no infravermelho para íon bis(oxalato)borato de acordo com suas interações. Os números de onda são dados em cm^{-1}	38
Tabela 6	–	Atribuições das bandas observadas no espectro do PEO puro e com a adição de LiCF_3SO_3	42

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Eletrônica Orgânica	21
1.2	Mercado e Aplicações	22
1.3	O que é uma LEC?	23
1.4	Eletrólitos Sólidos a base de PEO-Li	25
1.4.1	Eletrólitos Sólidos a base de PEO-Li – Propriedades Químicas	25
1.4.2	Complexos de PEO - Triflato de Lítio	27
1.4.2.1	Diagrama de Fase	27
1.4.2.2	Estrutura Cristalina - PEO e $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$	29
1.4.3	Complexos de PEO - BisOxalatoBorato de Lítio	30
1.5	Objetivos e Hipóteses desta Tese	30
1.6	Estrutura da Tese	31
2	SÍNTESE DO $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	33
2.1	Materiais e Métodos	33
2.1.1	Síntese e Purificação do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	33
2.1.2	Difração de Raios-X	33
2.2	Caracterização - XRD	33
2.3	Conclusões Parciais	36
3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL - FTIR	37
3.1	Relações entre estrutura e Absorção no Infravermelho: PEO - Triflato	37
3.2	Relações entre estrutura e Absorção no Infravermelho: PEO - Bis(oxalato) borato	37
3.3	Materiais e Métodos	38
3.4	Interações PEO - LiCF_3SO_3	39
3.5	Interações PEO - $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	42
3.6	Interações PEO-ADS-Sais	45
3.7	Conclusões Parciais	46
4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	47
4.1	Comportamento térmico de polímeros	47
4.2	Teoria e Parâmetros da Técnica	48
4.3	Modelo Sólido Linear Padrão - Standard Linear Solid Model	50
4.4	Materiais e Métodos	52
4.5	Interações PEO - LiCF_3SO_3	54

4.6	Interações PEO-LiB(C ₂ O ₄) ₂	57
4.7	Interações - PEO-ADS-Sal	60
4.8	Conclusões Parciais	62
5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	65
5.1	Materiais e Métodos	65
5.2	Resultados e Discussão	65
5.3	Conclusões Parciais	66
6	MICROSCOPIAS DE FORÇA ATÔMICA E ÓPTICA DE VARRE- DURA NO CAMPO PRÓXIMO	67
6.1	Microscopia de Força Atômica - PeakForce	67
6.2	Microscopia Óptica de Varredura no Campo Próximo - Near Field Optical Microscopy (SNOM)	68
6.3	Materiais e Métodos	69
6.4	Resultados e Discussão - AFM/PeakForce	70
6.5	Resultados e Discussão - IRSNOM	75
6.6	Conclusões Parciais	79
7	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	81
7.1	Impedância Elétrica	81
7.1.1	Relaxação Dielétrica	83
7.1.2	Geometria dos Eletrodos	83
7.1.3	Modelo para Cálculo de Mobilidade	85
7.2	Luminância	86
7.3	Materiais e Métodos	87
7.4	Resultados e Discussão - Impedância Elétrica	88
7.5	Resultados e Discussão - Voltametria/Luminância	94
7.5.1	Dispositivos contendo LiCF ₃ SO ₃	94
7.5.2	Dispositivos contendo LiB(C ₂ O ₄) ₂	96
7.5.3	Teste de Durabilidade	97
7.6	Conclusões Parciais	99
8	CONCLUSÕES FINAIS	101
	REFERÊNCIAS	103
9	APÊNDICE	111
9.1	Deconvolução FTIR	111
9.2	Impedância Elétrica	117

1 Introdução

1.1 Eletrônica Orgânica

O desenvolvimento da Eletrônica Orgânica, ao contrário do que possa parecer, aconteceu de certa forma em paralelo ao desenvolvimento da Eletrônica Inorgânica, embora de maneira bem mais vagarosa e ofuscada pelo brilho do silício. É possível encontrar trabalhos em meados de 1960 que já vislavravam teoricamente a formação de bandas em cristais orgânicos¹, muito disto motivado por trabalhos prévios e contemporâneos que já reportavam a mobilidade de portadores de carga em cristais de moléculas aromáticas como o naftaleno e o antraceno²⁻⁴. De origem ainda mais antiga, o negro de anilina, conhecido atualmente como polianilina, possui uma história que se inicia em 1834, com o trabalho de F. F. Runge⁵⁻⁷ em que este obteve um resíduo oleoso de cor azulada. O negro de anilina será utilizado vastamente como corante⁸ e nesse meio tempo sua identidade e vários métodos de síntese serão investigados⁹. Em 1909, Willstätter e Dorogi e posteriormente Green e Woodhead vão confirmar a estrutura tão conhecida da polianilina com ligações 1,4 (para orientadas)^{10,11}. Em 1968, podemos citar um trabalho que estuda as propriedades condutoras da polianilina e inclusive já utiliza o termo 'semicondutor orgânico'¹². As melaninas, as mesmas que dão coloração aos olhos e pele, também tiveram suas propriedades já estudadas por volta de 1970^{13,14}. É de se surpreender que 'The National Museum of American History's Chip Collection' tenha uma peça catalogada como 'Organic Semiconductor (I/O), 1973 a melanin (polyacetylenes) bistable switch' o que significa este ser o primeiro dispositivo eletrônico baseado em uma camada ativa orgânica*. É importante ainda destacar os trabalhos realizados com polipirróis e outros polímeros aromáticos em que já se fala claramente da 'condutividade elétrica em polímeros'¹⁵⁻²⁰. Todo este panorama irá culminar com a chamada 'descoberta (?)' do poliacetileno em 1977 por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa²¹. Estes três pesquisadores irão desenvolver vastamente os conceitos envolvidos, principalmente no que diz respeito aos polímeros condutores, resultando no Prêmio Nobel de Química de 2000. Com este prêmio, a área consolida-se e se torna um frenesi. Neste período de 1970 até hoje, praticamente todos os dispositivos eletrônicos tradicionais terão seu análogo orgânico desenvolvido, em alguns casos até mesmo já os substituindo, como é o caso dos OLEDs. A Eletrônica Orgânica está longe de substituir a Eletrônica do Silício mas está aí como promessa para a criação de novas tecnologias e novas soluções, sendo grande destaque a possibilidade de usar técnicas de impressão (e.g. Gravura, Flexografia, jato de tinta) para o processamento dos materiais. Nos segmentos de geração de energia e iluminação, as células fotovoltaicas

* Disponível em: <http://smithsonianchips.si.edu/proctor/> Acessado em: 19.09.2015

orgânicas e os dispositivos luminescentes de cor branca (OLED e LEC) são as grandes promessas da Eletrônica Orgânica para a próxima década, resta esperar para vermos se irão se concretizar ou não.

1.2 Mercado e Aplicações

Seja artificial ou natural, a Luz é parte fundamental das atividades humanas. Por exemplo, a instalação de iluminação pública durante a Revolução Industrial transformou profundamente os hábitos e as relações econômicas desde aquela época. Assim, não há como desvencilhar a sociedade moderna da produção artificial de luz. Por outro lado, a busca por tecnologias mais eficientes de iluminação é pauta em diversos países que visam diminuir o impacto e a demanda energética crescente. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Iluminação²², cerca de 20% da energia gasta no Brasil é devido a produção de Luz. Esse cenário seria ainda pior se não houvesse ocorrido a troca das lâmpadas incandescentes por lâmpadas fluorescentes durante o início dos anos 2000. Atualmente, há uma segunda onda de atualização devido ao surgimento das lâmpadas LED. Além do mercado de iluminação, existe o mercado de telas. Seja a tela do computador em que esta tese é escrita, seja em um equipamento industrial ou mesmo num smartphone, ou ainda uma televisão, telas são outra faceta da modernidade. Assistimos em cerca de sessenta anos, a evolução das telas verdes e preto-e-branco, para as recentes telas de pontos quânticos anunciadas pela SAMSUNG no ano de 2017, prometendo resoluções 4K como padrão mínimo do equipamento²³. Desde 2014, a sul-coreana LG tem desenvolvido protótipos de painéis LEDs flexíveis para iluminação ambiente, em 2017 foi divulgado o protótipo comercial com luminância padrão de 3000 cd m^{-1} , uma eficiência de corrente de $12\,000 \text{ cd A}^{-1}$ e uma eficiência energética 90 lm W^{-1} . Segundo as informações disponíveis os painéis são construídos por múltiplas camadas, incluindo camadas ativas, injetores e transportadoras de elétrons e buracos. Não há detalhes a respeito da composição destas camadas. É nesse panorama que as LECs estão inseridas, no entanto, comparativamente aos LEDs, o volume de pesquisa é consideravelmente menor o que não permite estabelecer ainda os limites da tecnologia. Na Tabela 1 está um comparativo da eficiência das fontes de iluminação, inclusive as LECs.

Tabela 1 – Comparação entre as eficiência luminosas de diferentes fontes de luz no mercado.

Tipo	Eficiência (lm/W)
Tubo Fluorescente	75
LED	50-100
Halógena	20
Fluorescente Compacta	20
Incandescente	10
LEC	15-30

1.3 O que é uma LEC?

As células eletroquímicas emissoras de luz (*light emitting electrochemical cell, LEC*) são dispositivos que emitem luz baseados na recombinação de portadores injetados através de eletrodos em uma camada ativa. Esta definição é semelhante a dos diodos emissores de luz (*light emitting diode, LED*), no entanto, algumas diferenças tornam as LECs mais interessantes do ponto de vista de aplicação. Tanto os LEDs quanto as LECs, são construídos utilizando arquitetura do tipo sanduíche, ou seja, a camada ativa fica entre os dois eletrodos. Geralmente, um destes eletrodos é o ITO (óxido de índio e estanho) e o outro é um metal. Para a construção de um LED, é necessário que as funções trabalho dos eletrodos utilizados estejam alinhadas adequadamente com as bandas de condução e valência do semicondutor afim de aumentar a eficiência na injeção dos portadores evitando barreiras de injeção que prejudicam a performance do dispositivo. Os metais utilizados para a injeção de elétrons geralmente possuem baixa função trabalho, tais como Ca, Li e invariavelmente por causa desta característica possuem uma reatividade elevada em relação a água e oxigênio. Essa preocupação está ausente nas LECs, pode-se utilizar, a princípio, quaisquer eletrodos para o contato elétrico. Além disso, as LECs apresentam menor tensão de operação ($V_{op} = \frac{E_g}{e}$) e seu desempenho é menos sensível à espessura da camada ativa²⁴. Por outro lado, o tempo de resposta das LECs é maior quando comparadas aos LEDs e a camada ativa é mais complexa, pois envolve a blenda de um eletrólito sólido e um material eletroluminescente. O eletrólito sólido mais utilizado é a mistura PEO-Triflato de Lítio (LiCF_3SO_3). Como material eletroluminescente pode-se utilizar complexos de terras raras (*ionic transition-metals complexes LECs/ iTMC-LECS*)^{25–28}, polímeros conjugados (*polymer LECs, PLECs*)^{29,30}, pontos quânticos (*QD-LECs*)^{31,32} e moléculas pequenas não-iônicas (*SM-LECs*)³³. A Tabela 2 traz um resumo contrastando os LEDs e as LECs.

Tabela 2 – Comparação entre as propriedades dos LEDs e das LECs

	LED	LEC
Camada Ativa	Semicondutor	Semicondutor + Eletrólito Sólido
Espessura da Camada Ativa	Até centenas de nm	Qualquer
Eletrodos	Necessidade de alinhamento com os níveis eletrônicos da camada ativa	Quaisquer
Eficiência Quântica	Depende do balanço de injeção	Alta
Tensão de operação	Depende da arquitetura do dispositivo	Depende apenas do gap do material
Tempo de resposta	Baixo	Alto

Fonte: Sun, Li e Pei²⁴

A independência dos materiais dos eletrodos para o funcionamento das LECs está relacionada com seu modo de operação. Inicialmente, foram propostos dois mecanismos para explicar o funcionamento das LECs: o Eletrodinâmico e o de Dopagem Eletroquímica, no entanto, cada vez é mais consenso de que se tratam de casos limites de um modelo mais geral³⁴ que será descrito a seguir. Idealmente, os íons do eletrólito sólido encontram-se homogeneamente distribuídos pelo volume do filme (Figura 1). Com aplicação de um potencial elétrico, esses íons migram em direção aos eletrodos de sinal oposto. É sabido que em sistemas PEO-Sais de Lítio, ambos, cátions e ânions apresentam mobilidade³⁵. Ao se concentrarem na interface eletródica, os íons criam uma região de carga espacial gerando um campo elétrico que auxilia a injeção de cargas. Ao se aumentar ainda mais o potencial aplicado, os portadores de carga passam a ser injetados mais intensamente oxidando (ou reduzindo) o polímero semiconductor. Com a oxidação (ou redução), os polímeros se tornam dopados aumentando significativamente a condutividade elétrica.[†] Apenas para dar uma noção da variação envolvida, a condutividade elétrica de filmes de poli(3-feniltiofeno) varia de $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ para 6 S.cm^{-1} quando eletroquimicamente dopados com HClO_4 ³⁶. As regiões dopadas se comportam praticamente como condutores metálicos de modo que as cargas injetadas irão migrar e difundir para o volume da camada ativa onde se recombinarão emitindo luz. A presença dos íons livres é fundamental para o

Figura 1 – Esquema ilustrando o funcionamento de uma LEC

funcionamento das LECs, auxiliando a injeção e dopando o polímero semiconductor. Por outro lado, fica evidente que a estabilidade eletroquímica dos materiais envolvidos precisa ser avaliada de forma diversa da racionalizada para LEDs e talvez este seja justamente o

[†] A dopagem de um polímero pode ser realizada via eletroquímica ou via química. Na via química, um agente redox é o responsável pela reação de oxiredução ao mesmo tempo em que deixa um contra-íon para a espécie oxidada(reduzida). Na dopagem eletroquímica, o eletrodo é o agente redox e o contra-íon é incorporado do meio.

gargalo no desenvolvimento das LECs. Alguns trabalhos tem sugerido alternativas para melhorar o tempo de vida das células, no entanto, são trabalhos pragmáticos no sentido em que se encontra uma solução mas que não se entende fundamentalmente o motivo³⁷⁻³⁹. Acredita-se que a mistura do PEO, triflato e polímero semicondutor sofra algumas reações irreversíveis durante o funcionamento do dispositivo que degradam a interface eletródica bem como a camada ativa.

1.4 Eletrólitos Sólidos a base de PEO-Li

1.4.1 Eletrólitos Sólidos a base de PEO-Li – Propriedades Químicas

O Polióxido de Etileno (PEO) é um poliéter de estrutura $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}-$, que dependendo de sua massa molar, também pode ser chamado de polietileno glicol, sendo este nome preferencialmente utilizado para massas menores que 20.000 g/mol. É sintetizado a partir do óxido de etileno via abertura de anel utilizando tanto iniciação catiônica como aniônica. Trata-se de um polímero semicristalino, não existindo relatos de se conseguir amostras 100% amorfas. Via de regra o mínimo de cristalinidade que se observa é da ordem de 40%. O PEO apresenta aplicações em diversas áreas, principalmente em formulações farmacêuticas e cosméticas devido a sua baixa toxicidade. Em eletrônica, destaca-se por ser capaz de solvatar cátions metálicos, especialmente íon alcalinos como Li, Na e K, tendo aplicação principalmente em baterias de íon Li. Esta capacidade de solvatar íons metálicos diversos é resultado da combinação de algumas propriedades⁴⁰:

1. As ligações existentes no PEO (C–C e C–O) possuem baixíssimas barreiras torcionais (ligações simples e ausência de grupos laterais) conferindo uma elevada flexibilidade à cadeia polimérica.
2. A distância entre os átomos de oxigênio aliada à flexibilidade da cadeia polimérica permite criar uma 'esfera de solvatação' semelhante à água em torno dos cátions.
3. Os átomos de oxigênio se comportam como bases de Lewis duras segundo o critério de Pearson, tal como o tetrahidrofurano e o éter etílico, podendo interagir com cátions, principalmente de metais alcalinos que são ácidos de Lewis duros.[‡]
4. A presença da ligação C-O confere ao PEO, dependendo da simetria das ligações, uma razoável constante dielétrica facilitando a dissociação dos sais.

[‡] O conceito ácido-base de Lewis considera uma base o átomo capaz de doar densidade eletrônica e um ácido aquele capaz de recebê-la. Pearson estendeu estes conceitos dando um caráter semiquantitativo ao incluir os conceitos duro e mole. Átomos pequenos, de baixa polarizabilidade e elevado estado de oxidação são considerados duros. Átomos grandes, de elevada polarizabilidade e baixo estado de oxidação são considerados moles. A interação entre átomos de mesma característica (duro com duro, mole com mole) é maior do que entre característica diferente (mole com duro).

Apesar dessas características, não são todos os sais que podem ser dissolvidos pela matriz de PEO. O PEO possui características ideais para interagir bem com os cátions, mas não com os ânions. Dessa forma, é necessário que o ânion possua alguma característica eletrônica que permita estabilizar a carga negativa. Geralmente, são ânions grandes que apresentam ressonância e/ou grupos retiradores de elétron (e.g. CF_3). Alguns exemplos de ânions que tem sido estudados para aplicações em baterias de íon Li são mostrados na Figura 2⁴⁰. Nesta tese são estudadas as misturas de PEO com os sais: triflato de lítio e bis(oxalato)borato de lítio (LiCF_3SO_3 -TriLi e $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ -LiBOB na Figura 2).

Figura 2 – Exemplos de ânions utilizados para a fabricação de eletrólitos sólidos em matriz de PEO

Fonte: Xue, He e Xie⁴⁰

O bis(oxalato)borato de lítio tem sido estudado em baterias de íon lítio em que se observaram resultados promissores principalmente no que diz a respeito da estabilidade eletroquímica e na apassivação dos eletrodos destas baterias diminuindo a erosão e a acumulação dendrítica do lítio^{41,42}. Não há relatos de seu uso em LECs. Além disso, trata-se de um sal de fácil obtenção a partir da pirólise do ácido oxálico, ácido bórico e do hidróxido de lítio. Sua forma anidra é instável, no entanto, apesar de absorver água, o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não é deliquescente como o LiCF_3SO_3 facilitando o processamento das LECs (em ambientes não controlados, e.g. impressão flexográfica) mas ao mesmo tempo há indícios que a exposição prolongada à umidade promova a hidrólise resultando em oxalato de lítio e ácido bórico.

O triflato de lítio (LiCF_3SO_3) é um sal derivado do ácido trifluorometanosulfônico (ou ácido tríflico). Este ácido é extremamente forte, sendo considerado um superácido com $\text{p}K_a \sim -12$. A elevada acidez é indicativo da estabilidade de sua base conjugada, o ânion

triflato (CF_3SO_3^-). O ânion triflato apresenta boa estabilidade redox em contraste, por exemplo, ao perclorato (ClO_4^-) e boa resistência química, não sofrendo hidrólise facilmente. Além disso, é um excelente grupo abandonador (reflexo de sua estabilidade eletrônica) e não é um nucleófilo. Por outro lado, os sais de triflato são ácidos de Lewis moderados e têm sido aplicados como catalisadores em diversas reações. A mistura PEO- LiCF_3SO_3 tem sido amplamente estudada devido a sua estabilidade química mesmo quando aplicados elevados potenciais, como no caso das baterias de íon Li. Nas LEC's, desde o trabalho de Pei et al.²⁹, o uso de PEO-TriLi ou PEO-TriK tornou-se padrão e são encontrados poucos artigos em que se utilizam outros sais. Na próxima seção, serão discutidas algumas características da mistura PEO- LiCF_3SO_3 . A mistura PEO- $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não possui o mesmo grau de informações na literatura.

Há na literatura uma variedade de formas para exprimir a composição das misturas de PEO com sais. Neste trabalho optou-se por utilizar a concentração em massa por ser de maior praticidade no preparo de soluções. Para algumas discussões será utilizada a fração em mol de mers de PEO e lítio.

1. Concentração em massa: Utiliza-se a expressão $\omega\%$ para indicar a porcentagem em relação a massa total.
2. Proporção em mol: Geralmente utiliza-se a expressão $\text{PEO}_n(\text{Sal})$, muitas vezes indicada como a razão $n = \text{EO}/\text{Li}$ ou O/Li

Tabela 3 – Relação entre as formas de exprimir a composição das blendas

Concentração Massa ($\omega\%$)	$\text{PEO}_n(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$	Concentração Massa ($\omega\%$)	$\text{PEO}_n(\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$
LiCF_3SO_3	n	$\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	n
0,5	705	0,5	876
1,0	351	1,25	348
2,5	138	3,0	142
5,0	67	6,0	69
7,5	44	9,0	44
8,25	39	10,5	37
10,0	32	12	32
54,2	3	59,5	3

1.4.2 Complexos de PEO - Triflato de Lítio

1.4.2.1 Diagrama de Fase

O diagrama de fases do sistema PEO- LiCF_3SO_3 ⁴³ (Figura 3) apresenta, para até 54% em massa de LiCF_3SO_3 , um sistema bifásico constituído pelo PEO puro semi-cristalino e um complexo cristalino de composição $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$, logo, podem existir até 3 fases:

uma fase cristalina correspondendo ao PEO puro, outra fase cristalina correspondendo ao complexo $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ e uma terceira fase amorfa correspondendo ao PEO com alguma parcela de sal dissolvido. Resultados de Calorimetria Diferencial Exploratória

Figura 3 – Diagrama de Fases para o sistema PEO- LiCF_3SO_3

Fonte: Robitaille⁴³

(DSC) demonstram a presença de duas transições endotérmicas para composições molares com O/Li variando de 3 até 12^{44,45}. Nas condições O/Li = 50 e O/Li = 20 a presença da fase cristalina de $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ é praticamente indetectável. Isto sugere que o sal encontra-se homogeneamente disperso ou de que não existe uma concentração suficiente para a formação de cristalitos ou ainda de que simplesmente a técnica não é sensível para tais baixas concentrações. Resultados semelhantes são observados por Difração de Raio-X⁴³, em que não se observam a presença de reflexões oriundas do $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ em baixas concentrações (O/Li = 36, 100) de LiCF_3SO_3 . É importante destacar que os estudos que variam a composição de sal nas LECs dificilmente ultrapassam uma fração de sal de 10% em massa, ou seja, estes dispositivos operam em uma situação diluída bem longe da concentração crítica (54% em massa) para a formação total da fase $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$.

Nestas circunstâncias de baixas concentrações, as espectroscopias vibracionais de absorção no Infravermelho e de espalhamento Raman são fundamentais para a compreensão da estrutura local em torno do íon CF_3SO_3^- . Na próxima seção serão discutidas as estruturas cristalinas do PEO puro e do $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ e sua relação com os modos vibracionais observados no infravermelho.

1.4.2.2 Estrutura Cristalina - PEO e $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$

O PEO possui uma célula unitária monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2_1/a$. Este grupo é centrossimétrico, logo os modos vibracionais não são simultaneamente ativos no infravermelho e no Raman. Conforme observa-se na Figura 4, existem 4 cadeias poliméricas em uma célula unitária⁴⁶. Estas cadeias formam hélices 7_2 (ou seja 7 meros para completar duas voltas) possuindo helicidades diferentes. Cada hélice forma uma estrutura compacta semelhante a um canal. Nota-se que diferentemente do polietileno, os meros no PEO não assumem uma sequência conformacional totalmente trans (ou anti). A ligação C–C possui conformação *gauche* (Figura 5) enquanto as ligações C–O possuem conformação trans (Figura 6).

Figura 4 – Visão da célula unitária de um cristal de PEO destacando a formação dos canais e detalhe lateral de uma hélice 7_2 formada por uma cadeia

Figura 5 – Detalhe das ligações químicas C-C em conformação *gauche*

Figura 6 – Detalhe das ligações químicas C-O em conformação trans

Obviamente que a fase amorfa pode apresentar outras conformações visto que a barreira torsional é pequena. No $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$, a cadeia polimérica também se estende como uma hélice (Figura 7) mas com uma estrutura diversa da do PEO puro. O íon lítio encontra-se coordenado com pelo menos 3 oxigênios da cadeia polimérica e com dois átomos de oxigênio oriundos de dois íons triflato diversos (Figura 8). Este detalhe especificamente é importante para compreender o espectro vibracional dos íons triflato. Em altas concentrações de sal, o que corresponde a uma maior concentração do $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$, o íon triflato estará coordenado com dois íons lítio⁴⁷ (Figura 7), assim, é razoável considerar que cada triflato na verdade vibra como um espécie única $[\text{Li}_2\text{Tf}]^+$. Outro detalhe interessante que pode ser inferido da estrutura cristalina é que a condutividade iônica na fase cristalina é dependente da existência de vacâncias ao longo do

canal formado pela hélice de PEO, do contrário não há mobilidade iônica. Isso se relaciona com outros trabalhos em que se demonstra a importância da fase amorfa para a condução iônica em sistema PEO-Sal.

Figura 7 – Detalhe do cristal de $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$

Figura 8 – Detalhe da esfera de coordenação do íon Li e do CF_3SO_3^-

1.4.3 Complexos de PEO - BisOxalatoBorato de Lítio

Não há até o momento de escrita desta tese nenhuma referência na literatura a respeito da estrutura cristalina de um eventual complexo $\text{PEO-LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ tão pouco um diagrama de fases tal como existe para o $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$.

1.5 Objetivos e Hipóteses desta Tese

Boa parte dos trabalhos existentes a respeito de LECs até hoje publicados apresentam como objetivo obter dispositivos mais eficientes, no entanto, a abordagem geral resume-se a uma investigação combinatorial das proporções de PEO, sal e polímero conjugado e do impacto nas propriedades eletroluminescentes. Há poucos trabalhos que possuem

uma abordagem mais fundamental buscando correlacionar as interações dos diversos componentes e aspectos morfológicos. É nesse nicho que este trabalho encontra relevância. Uma das hipóteses formuladas inicialmente era que a variação de sal, que nitidamente afeta o desempenho das LECs, não só tem consequências diretas no aumento da densidade de portadores iônicos como também na morfologia alterando, por exemplo, a mobilidade iônica. A partir dessa hipótese os seguintes objetivos foram determinados:

1. Compreender as interações entre os diversos componentes das LECs
2. Caracterizar as morfologias dos filmes utilizados e se possível identificar os componentes de cada fase
3. Estudar o uso de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ como alternativa ao LiCF_3SO_3
4. Quantificar não só a condutividade, mas também a mobilidade iônica destas misturas

Por se tratar de uma mistura complexa, optou-se por realizar um estudo mais detalhado das soluções sólidas PEO-Sais de lítio, até mesmo devido a relevância deste tema para a área de eletrólitos sólidos, seguida da avaliação comparativa do sistema PEO-Sal e PEO-Sal-Polímero conjugado.

1.6 Estrutura da Tese

Os capítulos da tese são organizados de acordo com as técnicas que foram utilizadas: espectroscopia vibracional, análise dinâmico-mecânica, difração de raios-x, microscopia atômica de varredura e caracterização das propriedades eletroluminescentes (impedância elétrica e voltametria cíclica). Há também um breve capítulo dedicado à síntese do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Deste modo a cada capítulo apresenta-se uma introdução dedicada ao tema desenvolvido naquele capítulo, seguido de materiais e métodos relevantes para a execução dos experimentos, resultados e discussão e uma conclusão parcial. O último capítulo é dedicado a recapitular as conclusões parciais obtidas de cada técnica e apresentar uma conclusão final.

2 Síntese do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Neste capítulo é descrita a síntese do bis(oxalato)borato de lítio - $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Os procedimentos foram baseados nos trabalhos de Yu et al.⁴⁸ e de Xu e Angell⁴⁹. A motivação para se trabalhar com o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ foi a dificuldade em se conseguir comprar o triflato de lítio e também por já existirem trabalhos com o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ que demonstraram vantagens em relação a outros sais de lítio⁴¹.

2.1 Materiais e Métodos

2.1.1 Síntese e Purificação do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

O $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ foi sintetizado em estado sólido a partir de ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de lítio nas proporções de 2:1:1 em mol. Os três reagentes previamente misturados em almofariz foram aquecidos a 120 °C por 1 h e posteriormente a 240 °C por 4 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Uma variação desta síntese foi tentada dissolvendo previamente os sais em etanol, seguida de evaporação do solvente seguido do mesmo tratamento térmico. A reação é descrita abaixo:

A purificação foi realizada por dissolução em acetonitrila anidra seguida de precipitação pela adição de tolueno. Para 1 g de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ utilizou-se 5 mL de acetonitrila e cerca de 30 mL de tolueno. O rendimento da reação após purificação foi de cerca de 80%.

2.1.2 Difração de Raios-X

A medida de XRD foi realizado em um difratômetro Rigaku Ultima IV, com passo de 0,02° e velocidade de 1 ° min⁻¹ utilizando tubo de Cu (40 kV, 30 mA). Os difratogramas utilizados para comparação foram simulados a partir das fichas depositadas no Crystallography Open Database ID:2104021 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ anidro), ID:2102670 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ hidratado) e no Cambridge Structural Database CCDC:1207607 (Oxalato de lítio).

2.2 Caracterização - XRD

Inicialmente foram realizadas duas sínteses diferentes. Uma delas misturando-se os sais em almofariz e outra dissolvendo os sais em etanol seguida da evaporação do

solvente. As duas sínteses seguiram as mesmas condições de calcinação conforme descrito na subseção 2.1.1. Observa-se na Figura 9 que ambas possuem certa 'impureza' em relação a ficha obtida no Crystallography Open Database. No entanto, o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ obtido por dissolução em etanol apresenta picos extras em $31,5^\circ$, 35° , $26,5^\circ$ e 42° , enquanto o macerado apresenta um pico extra em $13,5^\circ$.

Figura 9 – Difratograma dos produtos obtidos por diferentes de síntese em comparação à ficha cristalográfica do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ hidratado

Com o intuito de verificar a reprodutibilidade e produzir uma maior quantidade optou-se por realizar a síntese sem dissolução. Na Figura 10 nota-se que o difratograma obtido para a repetição da síntese é bastante similar ao obtido anteriormente exceto agora pela ausência do pico em $13,5^\circ$. Apesar do difratograma ser bastante semelhante ao esperado, soluções do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ em acetonitrila ou ciclohexanona se mostraram extremamente turvas. Uma busca na literatura encontrou algumas patentes ressaltando que a presença de material insolúvel é comum. São relatados pelo menos dois procedimentos de purificação do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Um deles utilizando THF:éter dietílico e outro acetonitrila:tolueno. Ambos foram testados, mas apenas conseguiu-se reproduzir utilizando acetonitrila:tolueno. As condições estão descritas na subseção 2.1.1. O resíduo da purificação é prontamente identificado como sendo oxalato de lítio (Figura 11).

Comparando-se o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ antes e depois da purificação (Figura 12) observa-se que os difratogramas são semelhantes, no entanto, o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ purificado parece ainda conter impurezas. Acontece que o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, além de se hidratar facilmente, ele também sofre hidrólise. Assim, como as difrações foram realizadas com a amostra exposta ao ambiente é difícil garantir que nenhuma reação ocorreu. Quando do preparo das soluções de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ para uso, observou-se mesmo após purificação, uma fração insolúvel (menos

Figura 10 – Difratoograma dos produtos obtidos por síntese sem dissolução em etanol comparados à ficha cristalográfica do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ hidratado

Figura 11 – Difratoograma do resíduo da purificação em comparação a ficha cristalográfica do Oxalato de Lítio

de 2% em massa). Dessa forma, ressalta-se a necessidade de armazenamento e manipulação adequados do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ assim como acontece com o LiCF_3SO_3 .

Figura 12 – Difratoograma do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ antes e depois de purificado

2.3 Conclusões Parciais

O $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ foi sintetizado e purificado adequadamente. A síntese é simples, contudo, a purificação precisa ser aprimorada e há sempre uma fração residual insolúvel de cerca de 2% mesmo após a recristalização.

3 Espectroscopia Vibracional - FTIR

3.1 Relações entre estrutura e Absorção no Infravermelho: PEO - Triflato

Tanto o espalhamento Raman como a absorção no infravermelho podem ser utilizados para monitorar as interações entre o PEO, o lítio e o triflato. O íon CF_3SO_3^- nas blendas com PEO pode se apresentar de três formas distintas: como íon 'livre', pares iônicos e o íon $[\text{Li}_2\text{Tf}]^+$. O termo 'livre' deve ser interpretado com cuidado, pois em estado sólido não há como considerar que não existam interações. Neste caso o termo livre é empregado por analogia ao que se observa em trabalhos em que se estudou o comportamento do CF_3SO_3^- em diversas soluções e com diferentes cátions. Para cátions estericamente impedidos, e.g. tetrabutilamônio, observa-se que o estiramento simétrico $\nu_s\text{SO}_3$ apresenta apenas uma única banda em 1032 cm^{-1} independente do solvente, ao passo que para cátions como o lítio, sódio e potássio surgem outras bandas em maiores números de onda indicando uma coordenação com o cátion⁴⁷. Assim, cunhou-se o termo livre, para designar o íon CF_3SO_3^- que não interage com seu contra íon. O par iônico corresponde a proporção 1:1 e o $[\text{Li}_2\text{Tf}]^+$ corresponde à estrutura presente no $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ cristalino. Na Tabela 4, estão destacados alguns dos modos vibracionais que são úteis para a distinção do ambiente químico em que se encontram os íons CF_3SO_3^- .

Tabela 4 – Atribuições de alguns modos vibracionais do íon CF_3SO_3^- de acordo com suas interações

δ : deformação angular, ν : estiramento, s: simétrico, as: assimétrico

Atribuição	'Livre' (cm^{-1})	Par iônico (cm^{-1})	$[\text{Li}_2\text{Tf}]^+$ (cm^{-1})
$\nu_s\text{SO}_3$	1032	1040	1045
$\nu_{as}\text{SO}_3$	1275*	1265, 1298	
$\nu_s\text{CF}_3$	1224	1226	1233
$\delta_s\text{CF}_3$	753	757	761

*modo degenerado

Fonte: Frech et al.⁴⁷

3.2 Relações entre estrutura e Absorção no Infravermelho: PEO - Bis(oxalato) borato

Da mesma forma que os íons triflato, os íons bis(oxalato)borato também apresentam alguns modos vibracionais característicos que dependem do ambiente químico e se estão

interagindo com algum cátion. No trabalho de Holomb et al.⁵⁰ são propostas três estruturas para a coordenação do BOB ao lítio. A estrutura **A** é a que apresenta a maior energia de ligação segundo os cálculos deste trabalho, seguida pela estrutura **C** e **B**.

Figura 13 – Possíveis estruturas para coordenação do ânion bis(oxalato)borato com lítio
Fonte: Holomb et al.⁵⁰

Tabela 5 – Atribuições de alguns modos vibracionais ativos no infravermelho para íon bis(oxalato)borato de acordo com suas interações. Os números de onda são dados em cm^{-1}

δ : deformação angular, ν : estiramento, s: simétrico, as: assimétrico

Atribuição	Livre(exp.)	A(calc.)	B(calc.)	C(calc.)
δ (O–B–O)	703	<i>fraco</i>	<i>fraco</i>	<i>fraco</i>
ν_{as} (O–B–O)	986	<i>fraco</i>	<i>fraco</i>	<i>fraco</i>
ν_s (O–B–O)	1096	<i>fraco</i>	<i>fraco</i>	<i>fraco</i>
ν (C–O)	1200	1242	1246	1225
ν (C–O) + (ν C–C)	1273	1310	1331	–
ν (C=O)	1780	1713/1766	1716	–
ν (C=O)	1804	1848	1808/1817/1844	1810/1812/1839

Fonte: Holomb et al.⁵⁰

3.3 Materiais e Métodos

Os espectros com resolução de $2,0 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos no modo de reflectância especular a partir de filmes *spin-coating* (20 s @800rpm + 2 min @1000rpm) tendo como substrato vidro B270 recoberto com Cromo-Ouro em um equipamento FTIR Thermo Nicolet Nexus 470. Os filmes foram obtidos a partir de soluções de PEO (10 mg mL^{-1}), LiCF_3SO_3 (50 mg mL^{-1}), $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (50 mg mL^{-1}) e ADS108GE (10 mg mL^{-1}) (Figura 14) em ciclohexanona. A espessura média dos filmes é de 300 nm obtidas utilizando um perfilômetro Veeco DekTak. Os espectros tiveram suas linhas de base ajustadas automaticamente utilizando um algoritmo⁵¹ de Mínimos Quadrados Penalizado eliminando qualquer viés pessoal na escolha do ajuste. O algoritmo foi implementado em Python. Os espectros foram então normalizados pelo banda de maior intensidade. Para deconvolução dos espectros

foram utilizadas funções lorentzianas e a biblioteca LMFIT⁵². Em soluções em que R^2 e χ^2 apresentavam valores muito próximos e não havia nenhuma justificativa teórica ou evidência experimental, foi escolhida a solução com o menor número de picos (critério da parcimônia).

Figura 14 – Estrutura química do polímero ADS108GE – Poli[(9,9-dioctil-2,7-divinilenofluorenileno)-alt-co-2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno]

3.4 Interações PEO - LiCF_3SO_3

Analizando primeiramente apenas o espectro do PEO puro (curva preta na Figura 15) pode-se considerar que as bandas de $800\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ são dominadas pelas deformações angulares simétricas no plano (rocking) dos CH_2 , com alguma combinação de estiramentos C--C e C--O fora de fase⁵³. A região de $1100\text{--}1142\text{ cm}^{-1}$ é predominantemente formada por bandas oriundas do estiramento C--O . Na Figura 16 fica mais nítido que essas bandas intensas são compostas pela sobreposição de vários picos. Esta estrutura mais fina está relacionada com pequenas variações no ambiente químico das ligações C--O , por exemplo, diferenças entre a fase cristalina e amorfa. Na região de $1230\text{--}1470$ e $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, encontram-se outros modos vibracionais dos grupos CH_2 . Em cinza estão destacadas as regiões que sofrem alterações devido a presença do LiCF_3SO_3 .

Figura 15 – Espectros de FTIR para diversas concentrações de LiCF_3SO_3 (Porcentagem da massa total)

De maneira geral, as bandas que dizem respeito ao PEO não sofrem alterações notáveis mesmo com a adição de até 10% de LiCF_3SO_3 , como pode ser visto na Figura 16 indicando que o PEO se encontra organizado praticamente como se estivesse puro. A 1ª derivada do espectro é particularmente sensível para mudanças na forma de linha. Em 10% nota-se o surgimento de uma banda por volta de 1160 cm^{-1} que está relacionada com a formação da fase $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$. As bandas que surgem em 642 e 762 cm^{-1} são atribuídos às deformações simétricas (*umbrella*) dos grupos SO_3^- e CF_3 ⁴⁷. A Figura 16 detalha melhor as regiões de maior variação com a adição de sal.

Figura 16 – Detalhes das regiões $1020\text{-}1060$, $1080\text{-}1180$ e $1220\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ para diversas concentrações de $\text{PEO} + \text{LiCF}_3\text{SO}_3$

Na região de $1020\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$, observa-se a variação das bandas provenientes do estiramento simétrico do grupo SO_3^- ⁴⁷. Para concentrações de LiCF_3SO_3 de $0,5\%$ - $5,0\%$, existem duas bandas, uma em 1032 cm^{-1} e outra em 1042 cm^{-1} . Enquanto para as concentração de $7,5\%$ e $10,0\%$, nota-se o surgimento de outra banda em 1046 cm^{-1} . A banda em 1032 cm^{-1} é atribuída ao ânion CF_3SO_3^- ‘livre’, que não interage com seu cátion conforme discutido na introdução, enquanto a banda em 1042 cm^{-1} corresponde ao par iônico e a em 1046 cm^{-1} corresponde a vibração do CF_3SO_3^- coordenado a dois átomos de lítio que ocorre com a formação da fase $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$. Fica claro que até a concentração de $5,0\%$ não há evidências da existência da fase $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$, existindo para baixas concentrações apenas íons livres e pares iônicos. Em $7,5\%$ ainda existem alguns ânions livres, mas já há o aparecimento da banda em 1046 cm^{-1} . Em 10% , praticamente todo o sal adicionado está associado como na fase $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$. Observando a região de $1080\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, que é principalmente formada por bandas de estiramento C-O, nota-se o surgimento de um ombro em 1163 cm^{-1} , este pico tem sido atribuído ao estiramento

assimétrico CF_3 . A região de $1220\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ apresenta o surgimento de bandas em 1263 , 1297 e 1310 cm^{-1} com o aumento da concentração de sal. As bandas em 1263 e 1297 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo SO_3^- no ambiente cristalino do $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)^{47}$. Esse modo é particularmente sensível à interação cátion-ânion. O íon CF_3SO_3^- isoladamente, apresenta uma simetria C_{3v} , neste caso o estiramento assimétrico do grupo sulfônico é um modo degenerado E , com a interação entre os oxigênios e o lítio, existe uma quebra de simetria e consequentemente a quebra da degenerescência.

Em resumo, pode-se afirmar que o ambiente químico dos íons CF_3SO_3^- e consequentemente do Li^+ , dependem da concentração de sal adicionada ao PEO. Para até $5,0\%$, os íons não interagem significativamente entre si, estando mais livres, enquanto para concentrações maiores que $7,5\%$ há indícios da formação da fase $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$. Realizando a deconvolução da região de $1020\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ se observa mais nitidamente a evolução da formação dos pares iônicos (Figura 17). Os espectros deconvoluídos estão disponíveis no Apêndice. Estes resultados possuem correlação com trabalhos anteriores desenvolvidos por

Figura 17 – Área relativa dos picos deconvoluídos dos espectros na região de $1020\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$

Gozzi⁵⁴ e Sousa⁵⁵ quando observou-se que as LECs com maior eficiência possuíam de $2,5\%$ a $5,0\%$ de LiCF_3SO_3 . No entanto, é prematuro afirmar se existe relação de causalidade com estas diferenças de ambiente químico do íon CF_3SO_3^- ou se a causa dessa melhor eficiência é puramente a menor concentração de sal que modificaria o balanço de cargas injetadas e concentração de espécies dopadas na LEC e, daí, as diferenças de ambiente químico seriam consequências também. A Tabela 6 traz um resumo com as atribuições das bandas observadas para o PEO puro^{53,56,57} e com a adição de LiCF_3SO_3 ^{47,58,59}.

Tabela 6 – Atribuições das bandas observadas no espectro do PEO puro e com a adição de LiCF₃SO₃

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição PEO	Atribuição CF ₃ SO ₃ ⁻
642		δ SO ₃ ⁻
762		δ CF ₃
844	ρ CH ₂ + ν CO	
947	ρ CH ₂ + ν CC + ν CO	
963	ρ CH ₂	
1032		$\nu_{simetrico}$ SO ₃ ⁻ - ânion ‘livre’
1042		$\nu_{simetrico}$ SO ₃ ⁻ - par iônico
1046		$\nu_{simetrico}$ SO ₃ ⁻ - (Li ₂ Triflato) ⁻
1061	ν CO + ρ CH ₂ + ν CC	
1100, 1119, 1126, 1142	ν CO	
1163		$\nu_{assimetrico}$ CF ₃
1234, 1244, 1283	τ CH ₂	
1263, 1297		$\nu_{assimetrico}$ SO ₃ ⁻
1345, 1364, 1415	ω CH ₂	
1453, 1457, 1463, 1470	s CH ₂	

ν : estiramento, ρ (rock): deformação angular simétrica no plano, τ (twist): deformação angular assimétrica fora do plano, ω (wag): deformação angular simétrica fora do plano, s (scissor): deformação angular assimétrica no plano, δ : deformação tipo ‘guarda-chuva’.

3.5 Interações PEO - LiB(C₂O₄)₂

Observa-se na Figura 18 o surgimento de bandas nas regiões de 1800 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ e 950 cm⁻¹ (destacadas em cinza na figura) com aumento da concentração de LiB(C₂O₄)₂. Na região de 900-1100 cm⁻¹ (Figura 19) podemos observar o surgimento de uma banda em 993 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento assimétrico O–B–O. O aspecto alargado dessa banda sugere a contribuição de mais de um modo vibracional. É sugerido que existam a contribuição do íon livre em 986 cm⁻¹ e de agregados 995 cm⁻¹. É possível notar também uma alteração das intensidades relativas das bandas em torno de 960 cm⁻¹. Estas bandas são atribuídas à deformação angular simétrica no plano (*rock*) dos grupos CH₂ com alguma contribuição do estiramento C–O, indicando possivelmente alteração na conformação do polímero com adição do LiB(C₂O₄)₂. A região de 1070-1170 cm⁻¹, dominada pelos modos vibracionais (estiramento C–O) do PEO, apresenta uma mudança na forma de linha em torno de 1095 cm⁻¹, melhor percebida ao se analisar a primeira derivada do espectro. Isto pode ser decorrência do surgimento de um modo vibracional em 1096 cm⁻¹ atribuído ao estiramento simétrico O–B–O.

Figura 18 – Espectros de FTIR para diversas concentrações de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (porcentagem em massa total)

Figura 19 – Detalhe das regiões de 900-1100, 1070-1170 cm^{-1}

Na região de $1170\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$ (Figura 20), nota-se o surgimento de uma banda em 1195 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento fora de fase C–O do ânion $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$. Em 1300 cm^{-1} há uma banda que também apresenta correlação com a adição de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ cuja atribuição é controversa na literatura. Em geral, é atribuída há um estiramento que envolve o anel formado C–O–B–O–B. Observando a primeira derivada do pico em torno de 1295 cm^{-1} é possível perceber uma contribuição em torno de 1270 cm^{-1} atribuída ao estiramento fora de fase C–O em combinação com estiramento C–C do ânion $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$.

Figura 20 – Detalhe das regiões de $1750\text{--}1850$, $1170\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$

Na região de $1750\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ observamos duas bandas, 1796 cm^{-1} e 1808 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramentos C=O, sendo que a banda centrada em 1808 cm^{-1} apresenta um ombro para maiores número de onda com o aumento da concentração de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Este ombro é atribuído a modos vibracionais de pares iônicos. A Figura 21 mostra a evolução da área relativa desses picos em função da concentração de sal. Os espectros com a deconvolução dos picos estão disponíveis no Apêndice. Observa-se uma mesma transição na região de 5% de massa de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, assim como para o LiCF_3SO_3 . Cabe ressaltar que não é possível estabelecer uma comparação quantitativa uma vez que os coeficientes de extinção de cada modo são provavelmente bem diferentes. No entanto, a variação parece ser menos significativa e o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ parece estar mais dissociado na matriz do que o LiCF_3SO_3 . Se essa hipótese estiver correta deve se verificar variação na condutividade e na mobilidade dos íons.

Figura 21 – Área relativa dos picos deconvoluídos para a região em torno de 1808 cm^{-1}

3.6 Interações PEO-ADS-Sais

Na Figura 22 temos os espectros FTIR para blendas 1PEO:1ADS (massa/massa) com as concentrações de 10% LiCF_3SO_3 e 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ em relação à massa de PEO. Estas concentrações foram fixadas afim de se manter a mesma proporção EO:Li de 32. A

Figura 22 – Espectros de FTIR para blendas de PEO + ADS108GE e os sais LiCF_3SO_3 e $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

blenda 1PEO:1ADS (curva verde) por si só já apresenta alterações na região de $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. A contribuição relativa dos picos é modificada. No PEO puro (curva preta) e até

mesmo em misturas do PEO com os sais, o pico em 1125 cm^{-1} sempre é o mais intenso, no entanto, com a adição do ADS108GE, os picos em 1120 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} se tornam tão intensos quanto. Essas alterações podem se relacionar ao surgimento de estruturas TTT (trans-trans-trans)⁶⁰, enquanto a estrutura cristalina do PEO é TGT (trans-gauche-trans) ou ainda alguma interação com o ADS108GE, devido a presença dos grupos éter na cadeia lateral. A adição de LiCF_3SO_3 não altera mais essa região, já a adição de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ altera ainda mais, mas é difícil atribuir um motivo específico. Quanto as regiões específicas dos íons, os espectros são bastante parecidos quando se tem apenas a mistura PEO-Sal, indicando que estas interação não foram alteradas pela presença do ADS108GE. Por outro lado não há como dizer se há sal junto à fase do ADS108GE.

3.7 Conclusões Parciais

Pode-se avaliar que as interações entre o Li^+ e o CF_3SO_3^- dependem da concentração de sal existindo a formação de pares iônicos e da forma $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ com o aumento da concentração o que já não é tão evidente para o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Na mistura PEO-ADS-Sais é evidente que o PEO sofre mudanças e estas podem estar associadas com o aumento da fase amorfa.

4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

4.1 Comportamento térmico de polímeros

A temperatura de transição vítrea, T_g , e temperatura de fusão, T_m , (no caso de polímeros semicristalinos), são as principais temperaturas para compreender diversos fenômenos em materiais poliméricos⁶¹, desde questões mecânicas, como resistência, fluência e reologia como no entendimento do transporte iônico que é o caso das blendas de PEO com sais de metais alcalinos (e.g. Sais de Lítio). Contudo, outras técnicas precisam ser utilizadas complementarmente à técnica de DMA. Em geral, as técnicas de DSC, espectroscopia de impedância e ressonância magnética são utilizadas para complementar o entendimento dos fenômenos envolvidos nas transições.

A fusão é uma transição de fato envolvendo dois estados termodinamicamente definidos, um cristalino sólido e um amorfo líquido. Esta definição é capaz de englobar todos os sólidos cristalinos como metais, moléculas pequenas orgânicas e polímeros e é capaz de excluir os sólidos amorfos-vítreos. Por se tratar de uma transição de primeira ordem, o ponto de fusão é um ponto invariante tal como definido pela Lei de Fases de Gibbs.* Isto é válido para o caso de cristais de tamanho infinito, do contrário, em cristais de tamanho finito a energia livre de superfície pode ter valor significativo diminuindo a temperatura de fusão. Isto é levado em conta pela equação de Thompson-Gibbs.† Outro fator que influencia a temperatura de fusão em polímeros é a presença de cadeias de diferentes tamanhos. No entanto é sempre possível definir uma temperatura de fusão termodinâmica e uma temperatura aparente. Por outro lado, a transição vítrea é uma transição termodinâmica de segunda ordem⁶², ou como alguns autores preferem de pseudo-segunda ordem, e está relacionada com o movimento coletivo de uma determinada porção de átomos de uma cadeia polimérica, em geral 10 a 50 átomos, permitindo mudanças conformacionais. Se considerarmos o mapa de energia potencial de um conjunto de cadeias poliméricas, teremos um relevo bastante acidentado, com diversos mínimos locais. Em uma temperatura acima do ponto de fusão, todas as cadeias possuem energia suficiente para assumirem diversas conformações e transladarem, o que corresponde ao estado fundido-líquido. Conforme resfriarmos o sistema, alguns poços de potencial passam a representar uma barreira de

* $F = C - P + 2$, em que F é o número de graus de liberdade, C é o número de componentes, ou seja, de substâncias químicas distintas e P é o número de fases existentes. No caso da fusão temos $F = 1 - 2 + 2 = 1$, se considerarmos um processo a pressão constante, diminuindo portanto um grau de liberdade, o resultado é zero, ou seja, qualquer outra grandeza termodinâmica não irá variar, por tanto, a temperatura da fusão é invariável.

† $\Delta T_m = -\frac{2\sigma}{\Delta H_f^o \rho_c L_c}$, σ a energia interfacial por área, ΔH_f^o é a entalpia de fusão, ρ_c é a densidade do cristal e L_c é o tamanho da lamela.

energia impedindo com que as cadeias adotem livremente uma conformação ou transladem para estados de menor energia, ficando represadas nesses poços de potencial (Figura 23). Com temperaturas cada vez menores que a temperatura de fusão, a probabilidade que

Figura 23 – Esquema exemplificando as barreiras de potencial existentes para $T = T_m$ e $T \ll T_m$ e o efeito de aprisionamento em estados metaestáveis

estas cadeias tem de vencer estas barreiras para estados mais estáveis diminuir, sendo que para $T < T_g$, o tempo necessário para estes saltos se torna muito grande, praticamente infinito. Com isso, pode-se dizer que o estado vítreo é um estado congelado metaestável⁶². Eventualmente, algumas cadeias poderão assumir o menor estado de energia possível correspondendo a um cristal, enquanto outras estarão congeladas em conformações menos estáveis. A 'transição vítrea' tem portanto um caráter cinético, pois depende de como as cadeias poliméricas foram aprisionadas nestes estados metaestáveis. De acordo com o histórico térmico do material, pode-se observar, além da variação entre a fração de fase vítrea e cristalina, também a variação da temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea é também influenciada pela massa molar do polímero e sua distribuição. A equação de Flory-Fox prevê uma diminuição da temperatura de transição vítrea com a diminuição da massa molar.[‡] Além da transição vítrea que envolve o movimento coletivo da cadeia principal polimérica, outras transições que envolvem o movimento de cadeias laterais também podem ser observadas geralmente utilizando as técnicas de RMN e DMA.

4.2 Teoria e Parâmetros da Técnica⁶¹

A análise dinâmico-mecânica (*Dynamic Mechanical Analysis, DMA*) pode ser descrita resumidamente como uma técnica que aplica uma oscilação forçada a um corpo de prova e então se analisa a resposta deste em relação à excitação mecânica. Os materiais podem ter dois tipos de comportamento básico, um elástico ou resistivo e outro viscoso ou dissipativo. Para um material elástico, não existe defasagem entre a tensão aplicada e a deformação do material, em casos de viscoelasticidade essa defasagem aumenta. Diversas formas de ensaio podem ser realizadas em analogia aos ensaios mecânicos tradicionais, e.g. tração, flexão e torção. A técnica também pode ser vista como um análogo mecânico da

[‡] $T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n}$

espectroscopia de impedância elétrica de onde muitas vezes alguns modelos são tomados emprestados. Seja a tensão aplicada num determinado tempo dada por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (4.1)$$

Em que σ_0 é a amplitude da tensão aplicada, ω é a frequência da oscilação e t é o tempo. De forma análoga pode-se definir que a deformação seguirá a mesma função harmônica exceto pela possibilidade de existir uma defasagem,

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (4.2)$$

sendo ϵ_0 a amplitude da deformação e δ a fase. Tomando a Lei de Hooke, podemos definir um módulo complexo, E^* ,

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\epsilon(t)} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} e^{i\delta} = E_0 \cos \delta + i E_0 \sin \delta = E' + i E'' \quad (4.3)$$

Para o caso perfeitamente elástico é simples verificar que isto ocorrerá quando a diferença de fase for zero e conseqüentemente $E^* = E' = E_0$, Já para um comportamento puramente viscoso existe uma defasagem de $\frac{\pi}{2}$ entre a tensão aplicada e a deformação. Neste caso o módulo E^* é igual a $i E_0$. Dessa forma a definição do módulo complexo permite caracterizar os dois casos limites do comportamento de um material (elástico e viscoso). Sua parte real diz respeito ao comportamento elástico e sua parte imaginária está relacionada ao comportamento viscoso. De maneira geral, os materiais poliméricos tendem a ter comportamentos viscoelásticos o que significa dizer que sempre haverá uma fase entre a tensão e a deformação. A seguir está um breve resumo das principais grandezas obtidas num experimento de DMA.

1. Módulo Elástico ou de Armazenamento, E' :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (4.4)$$

2. Módulo Viscoso ou de Perda, E'' :

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (4.5)$$

3. Fator de Perda, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.6)$$

O Fator de Perda, $\tan \delta$ é particularmente interessante para realizar comparações pois é praticamente independente de fatores geométricos. Os ensaios de DMA geralmente são realizados ao longo de uma faixa de temperaturas permitindo observar diversas transições térmicas tais como, transição vítrea e outras transições secundárias. Estas transições e o comportamento esperado em um ensaio de DMA serão descritos na próxima seção.

4.3 Modelo Sólido Linear Padrão - Standard Linear Solid Model⁶³

O modelo mais simples que é capaz de descrever o comportamento viscoelástico de um polímero é o Modelo Sólido Linear Padrão. Ele consiste em um conjunto de molas de constantes elásticas E_{visc} e E_{elas} e um amortecedor de viscosidade η associados como mostra a Figura 24. A equação constitutiva desse modelo é dada por:

Figura 24 – Esquema do Modelo Sólido Linear Padrão

$$\sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt} = E_{elas}\epsilon + (E_{elas} + E_{visc})\tau \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4.7)$$

Sendo $\tau = \frac{\eta}{E_{visc}}$, e utilizando as relações da Equação 4.1 e Equação 4.2, o módulo complexo pode ser descrito como:

$$E^* = \left[E_{elas} + \frac{E_{visc}\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \right] + \frac{E_{visc}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \mathbf{i} \quad (4.8)$$

O comportamento deste modelo é mostrado na Figura 25 em que se pode observar a existência de uma inflexão no módulo elástico e um pico no módulo de perda, sendo a frequência deste ponto correspondente ao inverso do tempo de relaxação característico do sistema. O comportamento do modelo linear de sólido padrão consegue captar as principais características de um sólido polimérico. Para oscilações ou taxas rápidas, o polímero tem comportamento mais rígido que para oscilações e taxas mais lentas. Ao se analisar o modelo, este comportamento é fácil de entender. Em frequências elevadas, o amortecedor não possui tempo de se movimentar e as duas molas serão sentidas, ou seja, o material é mais rígido. Ao passo que para frequências baixas (tempos longos), ao se aplicar um tensão, o amortecedor terá tempo de se movimentar e isso causará o relaxamento da mola E_{visc} , assim, toda a tensão será transmitida para a mola E_{elas} , observando apenas sua constante elástica.

Figura 25 – Comportamento de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da frequência de ensaio

No caso de um experimento típico de DMA em que se varre normalmente a temperatura e não a frequência da tensão aplicada, observa-se um comportamento análogo. Basta lembrar que o tempo de relaxação está ligado a viscosidade do amortecedor que por sua vez depende da temperatura. Se uma dependência do tipo Arrhenius for considerada para o tempo de relaxação, $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$, pode-se simular o comportamento observado tipicamente em um experimento de DMA em que se aplicam frequências discretas ao longo de uma rampa de temperatura.

Figura 26 – Comportamento de E' , E'' e $\tan\delta$ para uma frequência de ensaio fixo ao longo de uma rampa de temperatura

Nota-se na Figura 26 que o comportamento mecânico em função da temperatura é análogo ao comportamento em função da frequência de ensaio exceto por serem inversos. Para o caso de uma relaxação simples seguindo o comportamento de Arrhenius, observa-se que a temperatura máxima em E'' depende da energia de ativação (H) do processo, da frequência do ensaio (ω) e do tempo de relaxação característico (τ_0) conforme Equação 4.9.

$$T_{max} = -\frac{\Delta H}{R \ln(\omega \tau_0)} \quad (4.9)$$

Dessa forma, ao se realizar um experimento de DMA em várias frequências se obtêm a família de curvas conforme a Figura 27. A princípio pode ser difícil de compreender porque se observam tais comportamento, mas ao se considerar a técnica de DMA como uma espectroscopia a interpretação é facilitada. Ao se fixar uma determinada frequência de ensaio, o que estamos fazendo é fixar qual taxa de movimentação das cadeias estamos observando. Conforme varia-se a temperatura, varia-se a liberdade das cadeias. Em uma determinada temperatura, as cadeias estarão suficientemente livres e passarão a se mover em ressonância com a frequência que fora fixada, o que ocasiona o pico em E'' e a diminuição de E' . Neste ponto, as cadeias passam a não oferecer resistência mecânica e passam a se movimentar. Portanto, se toma-se uma frequência maior de excitação é compreensível que será necessária uma maior temperatura para que as cadeias possam sofrer a mesma movimentação.

Figura 27 – Comportamento de E' , E'' e $\tan\delta$ para várias frequências de ensaio ao longo de um rampa de temperatura

4.4 Materiais e Métodos

Um dos desafios em se empreender medidas de DMA em polímeros conjugados está na dificuldade de obtenção de filmes de espessura da ordem de algumas dezenas de microns sem desperdício de material, pois, ao contrário de polímeros comuns (e.g. PMMA, PE, PP) o preço da grama destes polímeros conjugados é no mínimo da ordem de R\$1000/g. Cinco moldes em alumínio com diversas formas foram confeccionados. O alumínio foi escolhido pela abundância de material disponível na oficina mecânica do IFSC, sendo que muitas peças foram confeccionadas a partir de sucata, e pela possibilidade de se apassivar a superfície utilizando ácido octadecilfosfônico (ODPA) (Figura 28). O molde final é mostrado na Figura 29. O uso de Teflon foi inicialmente desconsiderado pois em alguma tentativas anteriores, o LiCF_3SO_3 pareceu corroer e aderir ao material.

Figura 28 – Estrutura química do ácido octadecilfosfônico

Figura 29 – Molde utilizado para fabricação dos filmes para DMA

Figura 30 – Estrutura química do polímero ADS108GE

Os filmes de PEO e PEO-ADS108GE foram preparados a partir de soluções em CHCl_3 . A concentração foi de 20 mg mL^{-1} para os filmes de PEO puro e 10 mg mL^{-1} de PEO e ADS108GE para os filmes da mistura, portanto, uma concentração total de 20 mg mL^{-1} . A menor concentração para as soluções da mistura PEO-ADS108GE foi escolhida para diminuir a viscosidade da solução e facilitar o processamento. Os filmes contendo os sais foram preparados partir de soluções em CHCl_3 :acetonitrila (1,85:1 em volume) com as mesmas concentrações de polímero que as soluções sem adição de sal. Para isso a mistura dos polímeros foi inicialmente solubilizada em CHCl_3 :acetonitrila seguida da adição de uma quantidade suficiente de LiCF_3SO_3 ou $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ de uma solução estoque em acetonitrila (50 mg mL^{-1}). A acetonitrila é necessária para garantir a solubilidade do sal. Tentou-se obter filmes utilizando ciclohexanona, um dos solventes tipicamente utilizados para a fabricação de LECs, no entanto, os filmes não tinham qualidade suficiente para o ensaio de tração por DMA. Os filmes foram preparados dentro de uma caixa de vidro com umidade relativa menor que 15% com purga de N_2 . Os ensaios de DMA foram realizados em um NETZSCH DMA 242 usando uma rampa de resfriamento de 5°C min^{-1} até -170°C , 25 min de tempo de equilíbrio e frequência de 1 Hz. O ensaio foi realizado a partir de -170°C com aquecimento de 3°C min^{-1} até 100°C , utilizando uma força constante de 0,5 N, uma força dinâmica máxima de 6 N e amplitude de $10 \mu\text{m}$. Os corpos de prova eram retangulares com comprimento em torno de 5,5 mm, largura em torno de 6 mm

e espessura em torno de 0,060 mm. Foram realizados ensaios com frequências de 1 Hz até 50 Hz, mas por não trazerem nenhuma informação extra, optou-se por apresentar apenas os resultados em 1 Hz. Os módulos de armazenamento e de perda foram normalizados pelo valor máximo de cada curva individualmente pois observou-se que havia uma grande variação na magnitude destes, mesmo para filmes de mesma composição, por outro lado, a forma de linha não apresentou a mesma variação. Com isto, perde-se informações a respeito da rigidez do material em função da variação de composição, mas ainda é possível extrair informações a respeito das transições térmicas das amostras.

4.5 Interações PEO - LiCF_3SO_3

A Figura 31 traz a variação do Módulo de Armazenamento (E') em função da temperatura para uma frequência de ensaio de 1 Hz. Observa-se que para o PEO puro, não há uma transição bem definida mas que existem pelo menos três. Uma com início em -72°C , outra em -15°C e outra em 28°C . Todas estas transições estão abaixo da temperatura de fusão do material (65°C) e são até certo ponto inesperadas. Em geral, polímeros semicristalinos apresentam duas transições, uma para a fase amorfa, correspondendo à transição vítrea e outra para a fase cristalina, correspondendo à fusão. Inicialmente acreditamos que a transição mais próxima de 0°C estivesse relacionada com a formação de gelo durante o experimento. No entanto, repetidas medidas utilizando solventes anidros, PEO seco em estufa e purgando com N_2 o forno do equipamento de DMA não resultaram em mudanças significativas. Complementarmente, realizou-se medidas de DSC do PEO puro em diversas rampas de aquecimento e resfriamento para tentar entender a natureza destas transições. Observou-se na maioria destas medidas apenas a fusão do PEO. Numa varredura à $50^\circ\text{C min}^{-1}$, foi possível observar uma transição com características de vítrea em torno de -78°C . Com a adição de LiCF_3SO_3 , observa-se que a variação de Módulo de Armazenamento se torna mais definida e íngreme e a temperatura de início da transição aumenta ao mesmo tempo que a ruptura do corpo de prova acontece em temperaturas menores.

O Módulo de Perda (E'') (Figura 32) permite uma melhor definição das transições por se tratarem de picos. Além das três transições já discutidas anteriormente para o PEO, sendo respectivamente as temperaturas de máximo em -51°C e -6°C e um ombro em 25°C , observa-se uma outra transição em -145°C . Esta transição em -145°C está presente em todas as composições estudadas e não apresentou deslocamento nem mudança da sua forma de linha, o que permite inferir que qualquer que seja sua origem, ela não está relacionada a movimentos de segmentos de cadeia que sofram influência da coordenação com o lítio. Por outro lado, as outras transições são bastante sensíveis à adição de LiCF_3SO_3 . Observa-se um aumento da temperatura da transição originalmente em -51°C e uma diminuição da temperatura da transição originalmente em -6°C . Outra questão que fica

Figura 31 – Módulo de Armazenamento em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 1% até 10% de LiCF_3SO_3

Figura 32 – Módulo de Perda em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 1% até 10% de LiCF_3SO_3

evidente é o estreitamento das distribuições até 5,0% seguido de um ligeiro aumento a partir de 7% continuando até 10%, mas ainda assim, aparentemente menor que para o PEO puro. Aparece que a adição de LiCF_3SO_3 causa profundas modificações na fase amorfa do material. Por sua vez, a transição para concentração de 10% possui um pico razoavelmente simétrico, muito parecido com o esperado para transições vítreas em polímeros amorfos.

Uma busca na literatura com o intuito de se encontrar algum relato dessas múltiplas transições no PEO resultou em alguns poucos artigos de meados de 1970 que tratavam exatamente desta questão e que aparentemente continua aberta⁶⁴⁻⁶⁹. A transição de mais baixa temperatura na região de menos $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ é atribuída a movimentos locais das cadeias poliméricas, em especial, de polímeros que contém unidades CH_2 como o polietileno (PE), o poli(óxido de metileno) (POM) e o PEO. Foi sugerido que estes movimentos são do tipo 'crankshaft', 'virabrequim'. Envolvendo de seis a oito átomos da cadeia polimérica e estando principalmente relacionados a presença de ligações em conformação *gauche*. A Figura 33 é um esquema fora de escala dessa movimentação.

Figura 33 – Modelo de movimentação do tipo virabrequim ('crankshaft')

Para as transições em $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, Boyer⁶⁵ levanta a hipótese da existência de 'duplas' transições vítreas em polímeros de elevada cristalinidade como o PE, POM, PEO e fluoreto de polivinilideno (PVF_2) baseado-se em trabalhos anteriores de dilatométrica, calorimetria e ensaios dinâmico-mecânicos. Sua hipótese é a da existência de duas temperaturas de transições vítreas correspondendo a fases amorfas em diferentes ambientes. A fase amorfa distante das lamelas cristalinas apresentaria uma maior mobilidade, por tanto, uma menor energia de ativação que refletiria em uma menor temperatura, enquanto a fase amorfa interlamelar estaria confinada, teria menor mobilidade e apresentaria uma maior temperatura de transição. Lang, Noël e Legrand⁶⁸ apresentam uma curva de DSC com todas estas transições evidentes, ao mesmo tempo em que não se observam estas transições em nossas medidas de DSC, conforme comentado anteriormente no texto. É importante ressaltar que as informações da literatura nessa época são bastante fragmentadas e a nomenclatura destas transições muitas vezes ambígua o que, aliada à varreduras com intervalos de temperatura bem menores do que o necessário, torna difícil correlacionar um artigo com outro, não permitindo conclusões assertivas. A hipótese de que a diferença de confinamento pode causar o surgimento de transições vítreas diferentes encontra eco em alguns artigos mais recentes⁷⁰. Outra hipótese que poder-se-ia levantar para tal comportamento, seria a presença de uma elevada polidispersão, com populações possuindo tamanhos de cadeia muito distintos. Uma análise de GPC da fração solúvel em THF do PEO utilizado mostrou apenas uma distribuição, sem a presença de frações de baixa massa.[§] A transição em aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ que é bem pouco definida neste experimentos tem sido associada a uma transição da fase cristalina chamada de Temperatura de Pré-fusão, no entanto, se a dúvida a respeito das outras transições é razoável, a situação desta é ainda mais nebulosa.

[§] Resultados GPC: M_n : $1, 2.10^5\text{ g/mol}$, M_w : $1, 4.10^5\text{ g/mol}$, D : 1.16

A Figura 34 traz os resultados de $\tan\delta$. Observa-se o mesmo comportamento já discutido para E'' , no entanto, os valores de $\tan\delta$ são normalizados intrinsecamente, o que permite comparações no que diz respeito a intensidade das transições. A transição em torno de -145°C não apresenta variação com a adição de LiCF_3SO_3 , indicando que esta relaxação não possui dependência com a coordenação do lítio com a cadeia polimérica. Já a transição em torno de -70°C se desloca para maiores temperaturas com o aumento da concentração de LiCF_3SO_3 ao mesmo tempo que a magnitude de $\tan\delta$ também aumenta. Se considera-se que a energia de ativação varie mais que o tempo de relaxação (Equação 4.9), pode-se dizer que este aumento da temperatura corresponde a um aumento da energia de ativação. Em contraste, a transição em torno de -20°C apresenta comportamento oposto.

Figura 34 – $\tan\delta$ em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 1% até 10% de LiCF_3SO_3

Apenas com a técnica de DMA não é possível afirmar se a introdução do LiCF_3SO_3 altera a cristalinidade do PEO mas se considera-se a hipótese da dupla transição estar relacionada com confinamentos distintos das fases amorfas, pode-se dizer que o aumento da quantidade de LiCF_3SO_3 diminui a diferença deste fenômeno. Por outro lado considerando uma analogia com a impedância elétrica, o aumento da magnitude de $\tan\delta$ está relacionado com o aumento de unidades que participam da transição (no caso elétrico, do número de dipolos) sugerindo variação na fração de fase amorfa. No entanto é nítida a presença de LiCF_3SO_3 na fase amorfa da mistura

4.6 Interações PEO-LiB(C₂O₄)₂

O comportamento da mistura PEO-LiB(C₂O₄)₂ é bastante semelhante ao do PEO- LiCF_3SO_3 . Analisando o módulo de armazenamento (Figura 35) em função da adição

de sal observa-se um aumento da temperatura em que se tem a primeira transição até a concentração de 9%, sendo que para 12% a temperatura diminui ligeiramente. A transição também se torna mais definida com o aumento da concentração sal da mesma forma que para o LiCF_3SO_3 .

Figura 35 – Módulo de Armazenamento em em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 0,5% até 12% de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Observa-se no módulo de perda (Figura 36) que a transição em torno de -140°C não sofre variação com a presença do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ corroborando que se trata de alguma transição envolvendo movimentos muito localizados da cadeia que pouco interagem com os íons. A adição de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ também provoca o deslocamento da T_{g1} e a diminuição gradativa da T_{g2} . Nesse sistema fica mais evidente de que a T_{g2} parece diminuir às custas da T_{g1} indicando que a origem destas transições são concorrentes. Da mesma forma, a transição em mais alta concentração possui uma forma de linha parecida com o que se observa em uma transição vítrea típica (e.g. PMMA)

Figura 36 – Módulo de Perda em 1,0 Hz para PEO puro e concentrações de 0,5% até 12% de LiB(C₂O₄)₂

A Figura 37 demonstra a variação da temperatura de transição vítrea em função da adição dos dois sais. É evidente que não há variação significativa do comportamento térmico devido ao ânion o que é esperado uma vez que apenas o Li⁺ interage significativamente com a cadeia polimérica.

Figura 37 – Variação da temperatura de transição vítrea em função da adição de LiCF₃SO₃ e LiB(C₂O₄)₂

4.7 Interações - PEO-ADS-Sal

Observa-se na Figura 38 que o ADS108GE apresenta uma queda constante do módulo de armazenamento e aparentemente possui uma transição em torno de 60 °C próximo ao rompimento da amostra. A blenda PEO-ADS108GE possui comportamento intermediário em relação aos seus componentes. Nota-se uma mudança de inflexão em torno de -75 °C oriunda do PEO, embora a mudança da inclinação da curva seja muito mais sutil que no PEO puro. A blenda rompe numa temperatura intermediária em torno de 65 °C e possui um comportamento bastante peculiar na região em torno de 30-60 °C em que ocorre uma perda abrupta de rigidez seguido de aumento antes da ruptura. Isto pode ter relação com a fusão do PEO, o que causaria a perda de boa parte da rigidez, ao mesmo tempo em que esforço mecânico passa a ser transferido para o ADS108GE. Apesar

Figura 38 – Módulo de Armazenamento comparando os polímeros puros (PEO e ADS108GE) e a blenda

de não existir nenhuma transição evidente no módulo de armazenamento do ADS108GE, é possível identificar pelo menos dois processos bem distintos no módulo de perda (Figura 39), um em torno -100 °C e outro em 75 °C. Faria et al.⁷¹ utilizando DMA e RMN atribuiu, para um polímero semelhante ao ADS108GE, a transição em -100 °C a movimentos das cadeias laterais enquanto a de maior temperatura foi atribuída à transição vítrea. Já a blenda parece ter contribuição de ambos os polímeros apresentando um banda alargada de -120 °C até -40 °C. Nessa região estariam incluídas os movimentos das cadeias laterais do ADS108GE juntamente com a transição vítrea (T_{g1}) do PEO. Curiosamente, parece não haver contribuição da transição T_{g2} do PEO em torno de -20 °C, anteriormente atribuída à região amorfa confinada.

Figura 39 – Módulo de Perda comparando os polímeros puros (PEO e ADS108GE) e a blenda

A adição de LiCF_3SO_3 à blenda torna a transição em torno de -70°C mais definida, comparável a quando se adiciona LiCF_3SO_3 ao PEO puro conforme mostrado na Figura 40.

Figura 40 – Módulo de Armazenamento comparando a mistura ADS108GE + PEO + LiCF_3SO_3 ao ADS108Ge puro e PEO + 10% TriLi

Analisando o módulo de perda (Figura 41) é possível notar a contribuição tanto do ADS108GE quanto do PEO + 10% LiCF_3SO_3 . Parece que na mistura as transições dos componentes estão preservadas o que é indício da presença de fases segregadas.

Figura 41 – Módulo de Perda comparando a mistura ADS108GE + PEO + LiCF_3SO_3 ao ADS108GE puro e PEO + 10% TriLi

O comportamento termomecânico da mistura ADS108GE + PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Figuras 42 e 43) é bastante parecido com o comportamento da mistura contendo LiCF_3SO_3 , indicando que de fato a interação PEO-Li é muito mais importante que as dos ânions com o PEO. A transição em torno de -45°C tem origem na transição vítrea do PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Em aproximadamente 20°C há uma relaxação mecânica que também está presente na mistura ADS108GE + PEO + LiCF_3SO_3 e que é bastante fraca nos filmes de PEO e PEO + sal. Essa transição ocorre imediatamente antes do rompimento da amostra e pode estar associada a Temperatura de Pré-fusão como discutido anteriormente. O interessante é que a presença do ADS108GE torna essa transição mais evidente.

4.8 Conclusões Parciais

É possível notar nas soluções sólidas de PEO- LiCF_3SO_3 e PEO- $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ que o aumento da concentração de sal aumenta a temperatura da T_{g1} enquanto a T_{g2} desaparece. A variação da T_{g1} é praticamente a mesma para ambos os sais indicando que a interação Li-PEO é a principal responsável por essas alterações. A partir de 5% a variação da temperatura tende a estabilizar. Mesmo com a adição de ADS108GE é possível observar as transições características do PEO.

Figura 42 – Módulo de Armazenamento comparando a mistura ADS108GE + PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ao ADS108GE puro e PEO + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Figura 43 – Módulo de Perda comparando a mistura ADS108GE + PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ao ADS108GE puro e PEO + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

5 Difração de Raios-X

Neste capítulo são apresentados uma série de difratogramas afim de se verificar a evolução da cristalinidade dos filmes, em especial, do PEO em função da adição dos sais e do ADS108GE.

5.1 Materiais e Métodos

Os filmes utilizados para a difração de raios-x foram preparados da mesma forma que para os experimentos de DMA. O equipamento utilizado foi um difratômetro de pó (geometria Bragg-Brentano) Rigaku Ultima IV, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 1° min^{-1} utilizando tubo de Cu (40 kV, 30 mA)

5.2 Resultados e Discussão

Alguns difratogramas de raios-x foram obtidos afim de avaliar mudanças de cristalinidade com a adição dos sais e estabelecer alguma correlação com os resultados de DMA principalmente. No caso da mistura PEO-LiCF₃SO₃, a adição de sal parece diminuir a cristalinidade indicada pelo alargamento dos picos e diminuição da intensidade difratada (Figura 44). No caso da mistura PEO-LiB(C₂O₄)₂ há apenas uma diminuição da intensidade difratada com o aumento da concentração de sal que pode ser atribuída a uma diminuição da cristalinidade (Figura 45). Em nenhum dos casos há extinção dos picos característicos do PEO puro, indicando que uma parcela cristalina sempre está presente.

Figura 44 – Difratogramas de Raios-X de filmes de PEO com LiCF₃SO₃ variando de 0% até 10%

Figura 45 – Difrátogramas de Raios-X de filmes de PEO com $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ variando de 0% até 6%

A mistura contendo três componentes, PEO, LiCF_3SO_3 e ADS108GE também apresenta diminuição da intensidade difratada e alargamento dos picos, sugerindo diminuição de cristalinidade. O polímero ADS108GE é amorfo (Figura 46).

Figura 46 – Difrátogramas de Raios-X de filmes de PEO+ADS108GE (1:1 em massa) contendo 10% LiCF_3SO_3

Em alguns casos é possível notar diferenças nas intensidades relativas dos picos. Isso é provavelmente devido a textura dos filmes medidos e não a variações na célula unitária. Cabe lembrar que os difratogramas foram obtidos em geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) que apenas coleta uma fatia do espaço recíproco. Uma melhor opção seria realizar os experimentos de difração em geometria de transmissão utilizando um detector 2D e eventualmente SAXS para avaliar a distância interlamelar.

5.3 Conclusões Parciais

Os difratogramas indicam qualitativamente que a adição de sal e ADS108GE ao PEO promovem a diminuição da cristalinidade mas não a inibem completamente. Há indícios de que os filmes apresentam textura.

6 Microscopias de Força Atômica e Óptica de Varredura no Campo Próximo

6.1 Microscopia de Força Atômica - PeakForce

Um microscópio de força atômica geralmente opera em um de três modos: contato, intermitente ou *tapping* e não-contato. Tipicamente para mapeamento da superfície de filmes finos poliméricos utiliza-se o modo intermitente pois permite obter boas imagens topográficas, sem a presença de artefatos causados pela fricção ou adesão, com algumas informações extras ao mesmo tempo em que a contaminação da ponta é minimizada. No modo intermitente, a ponta é forçada a oscilar em sua frequência natural de ressonância e então é aproximada da superfície da amostra, até que a amplitude seja diminuída por uma fração determinada pelo operador. O mapeamento da superfície se dá por um mecanismo de *feedback* que tenta manter a amplitude constante ao longo da varredura variando a altura do estágio da amostra ou da ponta ao mesmo tempo em que a fase entre o oscilador e a ponta são monitorados. A variação de fase está ligada às interações da ponta com a superfície incluindo adesão, viscoelasticidade da amostra e variações do relevo. Por isso, a imagem de fase deve ser interpretada com cautela^{72,73}. O modo *PeakForce*® permite obter um mapeamento quantitativo das interações da ponta com a superfície. Podem ser obtidas imagens de adesão, dissipação, módulo de Young e deformação. Nesse modo de operação, as curvas de força sentidas pela aproximação da ponta são gravadas e processadas. A Figura 47 exemplifica uma curva ideal de aproximação e retração de uma ponta no modo *PeakForce*®. A força aplicada é definida pelo operador e recomenda-se que seja o suficiente para causar uma deformação da ordem 20 nm. O módulo de Young é calculado a partir de uma região da curva de força em que as interações de outro tipo

Figura 47 – Curvas de Força sentidas por uma ponta durante uma varredura no modo *PeakForce*® e parâmetros extraídos

são minimizadas (destaque em verde na página 67). Em geral, utiliza-se o modelo de *Derjaguin-Muller-Toporov* (DMT):

$$F - F_{adesão} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R(d - d_0)^2} \quad (6.1)$$

$F - F_{adesão}$ é a força no cantilever em relação a força de adesão, R é o raio da ponta, $d - d_0$ é a deformação da amostra e E^* é o módulo reduzido. O módulo reduzido é dado por:

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_{amostra}^2}{E_{amostra}} + \frac{1 - \nu_{ponta}^2}{E_{ponta}} \right]^{-1} \quad (6.2)$$

O módulo da ponta é considerado infinito e portanto sabendo o módulo de Poisson da amostra é possível determinar o módulo de Young da amostra, como nem sempre é conhecido, em geral reporta-se o módulo reduzido ou considera-se um módulo de Poisson de 0,5.

6.2 Microscopia Óptica de Varredura no Campo Próximo - Near Field Optical Microscopy (SNOM)

A técnica de SNOM (*Scanning Near-Field Optical Microscopy*) alia a espectroscopia à microscopia de força atômica possibilitando fazer imagens espectrais abaixo do limite de difração óptico⁷⁴. Neste trabalho apresentam-se resultados obtidos utilizando um equipamento SNOM instalado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) capaz de realizar espectroscopia vibracional no infravermelho médio. Nosso interesse é mapear a composição química das misturas de PEO-Sal-Polímero Semicondutor com a finalidade de entender a separação de fase em filmes spin-coating, se é que ela existe.

No experimento de IR-SNOM, um feixe policromático é focalizado em uma ponta metálica de AFM operando em modo intermitente que em condições ótimas atua como uma antena, confinando o campo elétrico incidente em torno do ápice da ponta⁷⁴. Esta antena se comporta como uma fonte de dimensões da ordem do tamanho do ápice da ponta de AFM. Para a espectroscopia, o conjunto ponta-amostra é colocado em um dos braços de um interferômetro de Michelson assimétrico. O sinal do interferômetro é demodulado usando um detector lock-in sincronizado com a frequência de oscilação da ponta de AFM. Este esquema de detecção visa suprimir o sinal do feixe principal, restando apenas o sinal oriundo do campo próximo criado pela ponta interagindo com a amostra. A Figura 48 traz um esquema que mostra a montagem do instrumento.

A técnica de SNOM também pode ser acoplada a lasers, no entanto, no caso da espectroscopia vibracional, a radiação síncroton apresenta a vantagem de ser de banda larga, enquanto a grande maioria dos sistemas lasers disponíveis no mercado apresentam faixas restritas no infravermelho médio⁷⁵. O preparo de amostra para esta técnica é bastante

Figura 48 – Detalhe da montagem do instrumento

Fonte: Website LNLS

simples. As amostras devem ser compatíveis com um AFM tradicional mas precisam ser depositadas sobre uma superfície metálica, e, se possível com boa refletividade ao infravermelho. Geralmente, utilizam-se substratos de ouro ou silício. Os sinais obtidos para matéria mole, como os polímeros, são geralmente mais fracos do que os obtidos para materiais metálicos ou inorgânicos. Os interferogramas e espectros obtidos pela técnica de IR-SNOM se assemelham aos obtidos em instrumentos tradicionais de FTIR. Registro aqui o agradecimento à equipe da linha IR1 do LNLS-CNPEM pelo convite e por ter podido realizar medidas durante o período comissionado. A saber Dr. Raul de Oliveira Freitas (Pesquisador Responsável), Dr. Francisco Carlos Barbosa Maia e Thiago Miguel dos Santos.

6.3 Materiais e Métodos

Os experimentos de IR-SNOM foram realizados na Linha IR1 - Nanoespectroscopia no Infravermelho instalada no LNLS - CNPEM. A fonte de radiação é um dipolo magnético de 1,67 T. O microscópio utilizado foi um NeaSNOM-NeaSpec operado em modo intermitente (*tapping mode*) com uma ponta de PtIr (ARROW-NCpt-W, NanoWorld) com raio médio de 25 nm. Para detecção foram utilizados dois detectores MCT resfriados com nitrogênio líquido, um para a realização das imagens com contraste óptico e outro para a espectroscopia. Os filmes analisados foram preparados por spin-coating a partir de soluções em ciclohexanona sobre substratos de vidro recoberto com cromo e 100 nm de ouro. Os espectros obtidos possuem resolução da ordem de $3,3\text{ cm}^{-1}$. Como referência, utilizou-se uma região descoberta no próprio substrato em que o filme estava depositado. Em amostras em que isso não foi possível, riscou-se o filme e o espectro de referência foi

tomado nessa região sempre observando com uma imagem prévia se de fato não havia material sobre o Au. As imagens de AFM convencional e *PeakForce*® foram tomadas dos mesmos filmes que os utilizados para IR-SNOM e foram realizadas no equipamento multiusuário Bruker ICON alocado no IFSC-USP.

6.4 Resultados e Discussão - AFM/*PeakForce*

Na Figura 49 observa-se a influência da concentração de LiCF_3SO_3 na morfologia dos filmes. A escala das imagens de relevo variam de 0-280 nm. O aumento da concentração de LiCF_3SO_3 causa a diminuição do comprimento dos filamentos, mas não da largura. De maneira geral, a organização destes filamentos não se altera nas escalas de 10 μm e 20 μm . Observa-se que o aumento da concentração de sal provoca o surgimento de uma fase entre os filamentos que fica mais evidente nas imagens de menor escala 5 μm e 1 μm . Isto fica mais evidente nas imagens de fase. Estes resultados se correlacionam com os obtidos por DMA em que aparentemente existe uma mudança de comportamento da fase amorfa dos filmes. Sugere-se que a região mais escura da imagem de fase corresponda à fase amorfa, enquanto a mais clara corresponda a filamentos cristalinos. A Figura 50 mostra o efeito da adição de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. O comportamento é bastante semelhante ao observado para o LiCF_3SO_3 , embora pareça ser mais intenso para a maior concentração. Afim de estabelecer as propriedades mecânicas das duas fases presentes ao AFM, um experimento usando o método *PeakForce* foi realizado em uma amostra de PEO-10% LiCF_3SO_3 .

Figura 49 – Comparativo das imagens de topografia e fase obtidas por AFM de filmes de PEO com diferentes concentrações de LiCF_3SO_3

Figura 50 – Imagens de topografia obtidas por AFM de filmes de PEO com variação da concentração de $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Na imagem de topografia da Figura 51, observa-se a presença de filamentos em meio a uma matriz, tal como observado nas imagens anteriores. Com o modo *PeakForce* é possível afirmar que a região entre os filamentos é uma fase amorfa. No mapa da rigidez mecânica, os filamentos possuem maior módulo, sofrem menor deformação mecânica e causam menor adesão da ponta de prova do AFM, o que condiz com a atribuição de serem mais cristalinos e a região entre eles ser composta de fase amorfa. Esses resultados confirmam, juntamente com as outras imagens de AFM, que o aumento da concentração de LiCF_3SO_3 parece aumentar a fração de fase amorfa além de aumentar a distância entre os filamentos. Esses resultados de AFM complementam e auxiliam a suportar a hipótese estabelecida a partir dos experimentos de DMA e DRX, a de que o aumento da concentração de sal contribuí para o aumento da fase amorfa ao mesmo tempo em que a transição relativa a uma fase amorfa aprisionada entre os cristalitos desaparece.

Figura 51 – Imagens de topografia, rigidez, deformação e adesão obtidas por AFM (modo *PeakForce*) em filmes de PEO - 10%LiCF₃SO₃. A escala das imagens é dada em variação percentual

Na Figura 52 observa-se que a adição de ADS108GE ao PEO puro causa uma desorganização das estruturas fibrilares no entanto seu diâmetro médio é da mesma ordem. Em meio a essa malha de fibrilas existem estruturas globulares de tamanhos variados. Como será mostrado na seção 6.5, as fibras são predominantemente formadas por PEO, enquanto os glóbulos são formados por ADS108GE. Ao adicionarmos LiCF_3SO_3 (Figura 53), a quantidade de fibrilas diminui e surgem estruturas globulares que se conectam às fibrilas. Ao se analisar as imagens de fase, é possível distinguir duas regiões distintas. Se aplicarmos uma máscara na imagem de relevo utilizando as informações da imagem de fase, é possível discriminar que a região com menor valor de fase (coloração cinza) relaciona-se justamente com esse glóbulos conectados às fibrilas, permitindo identificar que a superfície dessas regiões é predominantemente formada por PEO. Não há como afirmar se essas estruturas são maciças de PEO ou se são glóbulos de ADS108GE recoberto com PEO. Já no caso do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Figura 54), as estruturas fibrilares são menos evidentes e o tamanho das estruturas globulares é mais regular. É possível ver na imagem de $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ que as estruturas fibrilares parecem se espalhar por sobre as estruturas globulares. Na imagem de fase é possível observar que as regiões globulares interagem de forma distinta com a ponta de prova do que as regiões em que há alguma estrutura fibrilar. Há uma estrutura interessante que mostra uma região de fase mais clara sobre estruturas fibrilares, indicando que o material do glóbulo se espalha e se sobrepõe a outra fase. Isto sugere que de fato os glóbulos são formados por ADS108GE e que o PEO se espalha entre eles.

Figura 52 – Imagens (relevo) de AFM para filmes de 1 PEO : 1 ADS108GE

Figura 53 – Imagens (relevo e fase) de AFM para filmes de 1 PEO : 1 ADS108GE + 10%LiCF₃SO₃

Figura 54 – Imagens (relevo e fase) de AFM para filmes de 1 PEO : 1 ADS108GE + 12%LiB(C₂O₄)₂

6.5 Resultados e Discussão - IRSNOM

A Figura 55 traz os resultados de IR-SNOM para um filme spin-coating de PEO. Nesta técnica, diferente do que acontece em FTIR, tanto a parte real quanto a imaginária da transformada de Fourier do interferograma possuem significado estando relacionadas com o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k). Para fins de análise espectral, prefere-se o uso da magnitude e da fase. * A fase possui uma forma mais parecida com o

* Toda grandeza complexa pode ser descrita em termos de sua parte real e imaginária $z = Re + i.Im$ ou em notação polar, magnitude e fase (ou argumento) $z = Mag e^{i\phi}$, sendo

espectro de absorção obtido por FTIR e a magnitude apresenta um aspecto de primeira derivada. É evidente na Figura 55 a presença dos picos mais intensos do PEO relacionados ao estiramento C—O em torno de $1120\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$. Os outros picos menos intensos apresentam menor razão sinal-ruído o que dificulta determinar sua posição, intensidade e se de fato estão sendo detectados. Os espectros A, C, E, F que foram tomados em regiões mais internas das estruturas do filme, não apresentam deslocamento em relação ao pico em 1121 cm^{-1} , enquanto os espectros B,D (cores vermelha e verde escuro) apresentam um ligeiro deslocamento para menores números de onda. Isto pode ser um indicativo de que a cristalinidade em B e D seja diferente o que faz certo sentido se lembrarmos que estes filamentos estão presentes entre as estruturas principais dos esferulitos.

Figura 55 – Espectros de IR-SNOM obtidos em diferentes regiões em filmes spin-coating de PEO

A Figura 56 mostra os resultados de IR-SNOM para os filmes de PEO+10% LiCF_3SO_3 . Nestes espectros a presença dos outros picos característicos do PEO é mais evidente ($840, 940, 960\text{ cm}^{-1}$), isto tanto pode ter correlação com a amostra quanto pode ser resultado de um melhor alinhamento do banco óptico. Observa-se um ligeiro deslocamento do estiramento C—O em 1121 cm^{-1} dos pontos A,B,C em relação aos pontos D,E. Isto pode estar relacionado a uma diferença de cristalinidade ou mesmo um deslocamento por causa da mudança de conformação causada pela coordenação com o lítio. Na região de $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, parece apresentar uma variação em relação aos espectros do PEO mas atribuir isto ao LiCF_3SO_3 é inadequado, pois a razão sinal ruído dos experimentos é alta

$$\text{Mag} = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2} \text{ e } \phi = \arctan(\text{Im}/\text{Re})$$

além da influência do sinal de referência. Não há, por tanto, evidências suficientes de que seja possível detectar o ânion triflato nas atuais condições do experimento, nem qualquer diferença conformacional do PEO.

Figura 56 – Espectros de IR-SNOM obtidos em diferentes regiões em um filmes spin-coating de PEO+10% LiCF_3SO_3

O mesmo acontece para filmes contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ em que a única assinatura espectral que se observa é a do PEO (Figura 59), apesar do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ possuir quatro carbonilas. Contudo, nas misturas contendo PEO e ADS108GE é possível identificar inequivocamente qual material corresponde a qual morfologia.

Na Figura 57 os espectros de IR-SNOM obtidos ao longo da linha tracejada. Nota-se que é possível correlacionar a morfologia estriada como sendo predominantemente composta de PEO, enquanto a morfologia mais lisa corresponde, por exclusão, ao polímero conjugado. O polímero conjugado não apresenta espectro ativo na técnica de IR-SNOM. Nas regiões em torno de $0,5\mu\text{m}$ e $1,5\mu\text{m}$ da varredura pode-se detectar a presença de PEO, mesmo a morfologia não sendo a esperada, isto deve-se ao fato de existir um comprimento de penetração do campo localizado criado pelo ápice da ponta do AFM de cerca de 20nm , logo, o polímero conjugado nestas regiões está recobrindo uma estrutura de PEO. Essa morfologia já havia sido sugerida pelas imagens de AFM, mas não conclusivamente.

Na Figura 58 pode se ver a varredura ao longo da linha tracejada percorrendo uma estrutura globular em direção às fibrilas em um filme contendo PEO, ADS108GE e LiCF_3SO_3 . É possível observar ausência dos modos vibracionais característicos do PEO

Figura 57 – Espectros de IR-SNOM obtido ao longo da linha indicada na imagem de AFM para um filme *spin-coating* de PEO-ADS108GE. A seta indica o sentido da varredura

sobre a estrutura globular que se intensificam ao percorrer a estrutura fibrilar. Na região entre $0,5\mu\text{m}$ e $0,8\mu\text{m}$ delimitada pelas linhas tracejadas no mapa espectral é possível observar o aumento gradativo de intensidade indicando que inicialmente as fibrilas de PEO estão sobre a fase globular de ADS108GE e só depois há uma fase mais espessa de PEO.

Figura 58 – Espectros de IR-SNOM obtido ao longo da linha indicada na imagem de AFM para um filme *spin-coating* de PEO-ADS108GE-10%LiCF₃SO₃. A seta indica o sentido da varredura.

Comparativamente às figuras 52,53, as imagens obtidas no IR-SNOM (e.g.Figura 58) destacam melhor as fibrilas do PEO enquanto as figuras anteriores davam a entender que a fase do PEO estava menos estruturada como se estivesse plastificada, contudo deve-se lembrar que a imagem de AFM é extremamente dependente da geometria da ponta de prova, das configurações do circuito de *feedback* e da amplitude de operação sob *tapping*. Por apresentarem a mesma morfologia e por questões de tempo experimental, foram realizados apenas espectros pontuais para os filmes de PEO-ADS108GE-LiB(C₂O₄)₂, mostrados na Figura 59.

Figura 59 – Espectros de IR-SNOM pontuais para um filme *spin-coating* de PEO-ADS108GE-12% LiB(C₂O₄)₂

6.6 Conclusões Parciais

A adição de sal, tanto LiCF₃SO₃ quanto LiB(C₂O₄)₂, resultam na mesma evolução da morfologia. Por volta de 5% de sal, as separações entre as fibrilas se tornam mais evidentes. Através da técnica de PeakForce foi possível identificar a fase inter-fibrilas como sendo amorfa. A adição de ADS108GE resulta em uma morfologia complexa. Com auxílio do IR-SNOM é possível determinar que os filmes contendo os três componentes apresentam glóbulos de ADS108GE espalhadas por entre as fibrilas de PEO (puro ou com sal).

7 Caracterização Elétrica

7.1 Impedância Elétrica

A técnica de impedância elétrica ou também chama de espectroscopia de impedância ou ainda espectroscopia dielétrica guarda profundas analogias com a técnica de DMA, não por acaso, ambas se utilizam de uma excitação periódica harmônica e se observa o comportamento do objeto de estudo também em termos harmônicos. Destaca-se o trabalho seminal de Gross em 1953 estabelecendo uma base matemática para a viscoelasticidade em analogia ao comportamento dielétrico dos materiais. Por facilidade e conveniência, utilizam-se grandezas complexas tal como no DMA. Considerando a Lei de Ohm e um potencial elétrico periódico, $V(t)$, tem-se:

$$\begin{aligned} V(t) &= Zi(t) \\ V_0 e^{i\omega t} &= Zi_0 e^{i(\omega t - \delta)} \\ Z^* &= \frac{V_0}{i_0} e^{i\delta} = Z_0 \cos \delta + iZ_0 \sin \delta = Z' + iZ'' = R + i\chi \end{aligned} \quad (7.1)$$

Pode-se definir uma constante de proporcionalidade, Z^* , denominada impedância análoga à resistência elétrica só que agora considerando uma corrente alternada (AC). A impedância apresenta uma parcela real que no limite de baixas frequências é a própria resistência do sistema em regime de corrente contínua (DC) e uma parcela imaginária, também chamada de reatância (χ), que quantifica tanto elementos indutivos como capacitivos. Define-se também $\tan \delta$ como fator de perda ou dissipação como a razão entre a impedância real (resistiva) e a impedância imaginária (reativa), pois a parte resistiva é responsável por dissipar energia (Efeito Joule) e parte reativa por armazenar energia, assim $\tan \delta$ representa a razão de energia perdida por ciclo.

A impedância de um sistema elétrico também pode ser apresentada de pelo menos outras 4 formas: admitância, módulo elétrico, condutividade e permissividade. Cada apresentação enfatiza determinados fenômenos que em outras formas podem passar despercebidos.

1. Admitância (Y): A admitância é definida como o inverso da impedância. $Y^* = \frac{1}{Z^*}$
2. Permissividade (ϵ^*): A permissividade é obtida a partir da impedância e é uma propriedade intensiva do material. $\epsilon^* = \frac{1}{i\omega Z^* C_0}$ em que C_0 é a capacitância da geometria no vácuo.
3. Módulo Elétrico (M): O módulo elétrico é definido com o inverso da permissividade. $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$

4. Condutividade (σ^*): A condutividade é obtida de uma relação com a permissividade, sendo também um propriedade intensiva do material. $\sigma^* = i\omega\epsilon_0\epsilon^*$

Em experimento típico de impedância elétrica utiliza-se a arquitetura de um capacitor de placas paralelas. O modelo mais simples para tal sistema é um circuito Resistor-Capacitor em paralelo. Assim espera-se para a impedância real uma curva de aspecto sigmoidal e um pico para a impedância imaginária quando analisados em função da frequência da corrente AC. Outra forma bastante utilizada para analisar os espectros de impedância é o diagrama de Argand. Neste tipo de representação é, as vezes, mais fácil identificar processos distintos. Para um circuito equivalente RC, a impedância poder ser descrita por:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega RC)^2}i \quad (7.2)$$

O produto RC define um tempo característico, τ_{RC} , que depende apenas das propriedades intrínsecas da amostra.

$$\tau_{RC} = \frac{d}{\sigma A} \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma} \quad (7.3)$$

É claro que a apresentação na forma de impedância enfatiza as propriedades extensivas da amostra, como a capacitância e a resistência. Por outro lado, para compararmos as relaxações mecânicas obtidas por DMA com as relaxações elétricas a forma de permissividade é mais adequada. Um circuito RC quando expresso dessa maneira tem a seguinte equação:

$$\mathcal{E}(\omega) = \epsilon - i \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (7.4)$$

Logo, para um dielétrico ideal espera-se um comportamento constante igual à constante dielétrica para a parte real da permissividade e um comportamento linear com coeficiente angular igual a -1 num gráfico log-log. Caso ocorra polarização do eletrodo, causado pelo acúmulo de cargas na interface ou polarização volumétrica, também chamada de polarização de Maxwell-Wagner-Sillars, que ocorre devido a inomogeneidades no material, observa-se um aumento substancial da permissividade real enquanto se observa na permissividade imaginária uma variação do coeficiente angular. Outro desvio do comportamento idealizado é a presença de relaxações dielétricas que ocorre quando dipolos presentes nos materiais são reorientados devido ao regime AC. Neste caso, a permissividade será dependente da frequência e assume, para casos simples, um comportamento segundo descrito por Debye e extendido por Havriliak-Negami.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta} \quad (7.5)$$

Se α e β são unitários, temos uma relaxação do tipo Debye. O coeficiente α causa um alargamento simétrico da relaxação enquanto o coeficiente β causa um relaxamento assimétrico. Em geral, é raro encontrar em materiais relaxações do tipo Debye. É possível demonstrar que a relaxação do tipo Debye apresenta apenas um tempo característico,

enquanto qualquer outra condição dos coeficientes representa uma distribuição, assim os coeficientes α e β refletem o grau de homogeneidade dos ambientes químicos dos dipolos que estão relaxando.

7.1.1 Relaxação Dielétrica

A relaxação dielétrica ocorre quando os dipolos existentes no material possuem certa mobilidade e assim sob ação de um campo elétrico irão se alinhar. No caso de polímeros, Stockmayer propõe três classificações para os dipolos existentes numa cadeia:

1. Tipo-A: os dipolos são orientados paralelamente ao contorno da cadeia principal.
2. Tipo-B: os dipolos são orientados perpendicularmente à cadeia principal.
3. Tipo-C: os dipolos estão localizados nas cadeias laterais.

Embora não existam polímeros puramente tipo-A, existem diversas macromoléculas que possuem dipolos com componentes paralelos e perpendiculares à cadeia principal, nesse caso costuma-se agregá-los numa nova classificação, os tipo-AB. Para os tipos A,B,AB, o movimento dos dipolos é fortemente influenciado pela dinâmica da cadeia principal, logo, é possível estabelecer correlações com as relaxações térmicas observadas na técnica de DMA. O PEO é classificado por alguns autores como B ou AB. Essa variação está relacionada à considerações a respeito da conformação da cadeia. Analisando o PEO, em analogia ao polietileno, este seria tipo-B pois devido a presença de um plano de simetria perpendicular à cadeia principal não haveria a componente paralela do dipolo. No entanto, por adotar uma conformação helicoidal pode-se dizer que há uma quebra de simetria resultando em duas componentes dipolares, dessa forma é de se esperar que o PEO possua uma relaxação dipolar ativa em experimentos de impedância dielétrica.

7.1.2 Geometria dos Eletrodos

Os eletrodos interdigitados (IDE, *interdigitated electrodes*) permitem a caracterização elétrica sem a necessidade da evaporação de um dos contatos elétricos, isto é interessante no caso em que se pretende estudar filmes finos ou que são severamente prejudicados pela a evaporação metálica. Optamos pelo uso deste eletrodos pois os filmes de PEO na ausência do ADS108GE são bastante porosos e rugosos como se observa no capítulo de microscopia de força atômica. Com isso não foi possível obter boas metalizações e as medidas elétricas não eram confiáveis. Um exemplo de comportamento que se obteve nesses casos era de que mesmo variando-se mais de 100 K não havia variação da condutividade do material, sendo que o esperado seria um comportamento, pelo menos, do tipo Arrhenius. Para utilização dos IDEs em lugar de eletrodos planos paralelos algumas correções são necessárias. Tanto

a capacitância quanto a resistência de um material são definidas por uma constante de proporcionalidade, a permissividade no caso da capacitância e, a resistividade no caso da resistência e por um fator geométrico, chamado de contante de cela (k_{cela}) no caso de eletrodos planos paralelos, k_{cela} é apenas a razão entre a área dos eletrodos e a distância entre eles. No caso de eletrodos interdigitados esta relação não é direta, mas é possível encontrar solução utilizando algumas mudanças de variáveis⁷⁶.

A constante de cela é definida nesse caso:

$$\begin{aligned} C &= \epsilon \epsilon_0 k_{cela} \\ k_{cela} &= \frac{1}{(N-1)L} \frac{K(\sqrt{1-k^2})}{2K(k)} \\ K(k) &= \int_0^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{1/2}} \\ k &= \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{w}{s+w}\right) \end{aligned} \quad (7.6)$$

Uma solução conveniente é encontrada quando o tamanho dos dígitos e a distância entre eles é igual ($s = w$), neste caso, a constante de cela se reduz a $\frac{(N-1)L}{2}$ em que N é o número de dígitos, L é o tamanho deles, s é o espaço livre entre eles e w é a largura. Sendo que para a relação resistência-resistividade tem-se $R = \frac{\rho}{k_{cela}}$. Outro ponto que deve ser levado em consideração ao se utilizar eletrodos interdigitados é a presença de uma resistência e uma capacitância em paralelo à amostra que está sobre os dígitos do eletrodos, pois o campo elétrico também penetra o substrato. Isso é particularmente importante no caso de amostras pouco condutivas. Uma segunda correção é necessária posto que o campo elétrico gerado pelo IDE penetra uma distância da ordem da soma do tamanho dos dígitos e do espaço entre eles^{77,78} assim para filmes com espessuras menores que essa distância é necessário levar em consideração a contribuição da capacitância do ar (vácuo). A admitância dos eletrodos contendo a amostra, Y_{IDE} , será dada pela soma das admitâncias do substrato (vidro), da camada de ar e da amostra, assumindo que cada camada é uma associação de um elemento condutivo e um capacitivo, e a admitância dos eletrodos sem o filme será dada por Y_{aberto} .*

$$\begin{aligned} Y_{IDE} &= Y_{subs} + Y_{ar} + Y_{amostra} \\ Y_{aberto} &= Y_{subs} + Y_{ar} \\ Y_{aberto} &= k_{subs}(\sigma_{subs} + i\omega\epsilon_{subs}\epsilon_0) + k_{ar}(\sigma_{ar} + i\omega\epsilon_0) \end{aligned} \quad (7.7)$$

Considerando a condutividade do ar desprezível $\sigma_{ar} = 0$ e que tanto o substrato quanto o ar podem ser consideradas camadas infinitas,

$$Y_{aberto} = k_{geo,\infty}[\sigma_{subs} + i\omega\epsilon_0(1 + \epsilon_{subs})] \quad (7.8)$$

* A admitância de elementos em paralelo é a soma das admitâncias individuais.

Assim, ao medirmos o IDE com a amostra desejada,

$$\begin{aligned}
 Y_{IDE} &= Y_{aberto} + k_{amostra}(\sigma_{amostra} + i\omega\epsilon_{amostra}\epsilon_0) - k_{amostra}i\omega\epsilon_0 \\
 Y_{IDE} - Y_{aberto} &= k_{amostra}[\sigma_{amostra} + i\omega\epsilon_{amostra}\epsilon_0 - i\omega\epsilon_0] \\
 \frac{Y_{IDE} - Y_{aberto}}{k_{amostra}} + i\omega\epsilon_0 &= \sigma_{amostra} + i\omega\epsilon_{amostra}\epsilon_0 = Y_{amostra}
 \end{aligned} \tag{7.9}$$

Ou ainda,

$$\frac{Y_{IDE} - Y_{aberto}}{k_{amostra}i\omega\epsilon_0} + 1 = \epsilon_{amostra} - i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \tag{7.10}$$

A constante de cela $k_{geo,\infty}$ é a determinada pela Equação 7.6, já a constante de cela da amostra $k_{amostra}$ pode ser estimada como uma fração de $k_{geo,\infty}$ dada pela razão da espessura da camada finita pela soma do largura dos dígitos e da distância entre eles ⁷⁷.

$$k_{amostra} = k_{geo,\infty} \frac{\text{Espessura da Camada}}{w + s} \tag{7.11}$$

7.1.3 Modelo para Cálculo de Mobilidade

Uma das hipóteses desta tese é de que a variação da concentração de sal na matriz polimérica não causa apenas a variação da condutividade mas também da mobilidade. Esta hipótese está baseada em trabalhos anteriores^{47,50} já citados na sessão sobre espectroscopia vibracional em que se observa variação das interações sal-polímero. A condutividade relaciona-se com a mobilidade da seguinte forma:

$$\sigma = \sum n_i q |z_i| \mu_i \tag{7.12}$$

Sendo μ a mobilidade, q a carga elementar, n o número de portadores e $|z|$ a valência dos portadores, para cada tipo de portador. No caso de eletrólitos sólidos só existem cátions e ânions e especificamente no caso do TriLi e LiBOB ambos são monovalentes. Define-se uma mobilidade média:

$$\mu_{médio} = \frac{n_- \mu_- + n_+ \mu_+}{n_+ + n_-} \tag{7.13}$$

Logo,

$$\sigma = n_{total} q \mu \tag{7.14}$$

A condutividade é uma grandeza prontamente mensurável a partir de quase qualquer experimento elétrico, já a mobilidade e o número de portadores não é trivial. Uma das formas de se determinar tais propriedades é realizando um experimento de espectroscopia de impedância utilizando eletrodos bloqueantes para os íons. A acumulação destes íons na interface é o que justamente permite estimar tais valores. Bandara et al.⁷⁹ propuseram um modelo para cálculo da mobilidade de íons baseado em um trabalho anterior de Coelho⁸⁰. Segundo o modelo de Coelho para uma polarização causada por uma região de carga espacial a permissividade de um condutor iônico entre dois eletrodos bloqueantes é

$$e^* = \epsilon_0 \epsilon \left(\frac{1 + i\omega\tau_1}{i\omega\tau_1 + (\tanh Y)/Y} \right) \tag{7.15}$$

Sendo Y

$$Y = (1 + i\omega\tau_1)^{1/2} \frac{d}{\lambda} \quad (7.16)$$

Usando a aproximação $\tanh(Y)/Y = (1 - i\omega\tau_1/2)/\delta$, válida para $\delta \gg 1$, sendo $\delta = d/\lambda$, onde d é a metade da distância entre os eletrodos e λ é a espessura da dupla camada, podemos simplificar

$$e^* = e_\infty \left[\left(1 + \frac{\delta}{1 + (\omega\tau_1\delta)^2} \right) - i \left(\frac{\omega\tau_1\delta^2}{1 + (\omega\tau_1\delta)^2} \right) \right] \quad (7.17)$$

Obtendo $\tan \phi$

$$\tan \phi = \frac{\omega\tau_1\delta^2}{1 + \delta + (\omega\tau_1\delta)^2} \approx \frac{\omega\tau_1\delta}{1 + \omega^2\tau_1^2\delta} \quad (7.18)$$

É possível mostrar que o tempo característico em que $\tan \phi$ é máxima corresponde a $\tau_{pico} = \tau_1\sqrt{\delta}$ sendo o valor máximo igual a $\sqrt{\delta}/2$. τ_{pico} define uma escala de tempo a partir da qual pode-se considerar o sistema no limite de corrente contínua (DC)⁸¹. A partir desses valores obtêm-se o coeficiente de difusão iônica e através da relação de Nernst-Einstein, a mobilidade,

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{D\tau_1} \\ \delta &= \frac{d}{\sqrt{D\tau_1}} \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{d^2}{\tau_1\delta^2} = \frac{d^2}{\tau_{pico}\delta^{3/2}} \\ \mu &= \frac{qD}{kT} = \frac{qd^2}{kT\tau_1\delta^2} = \frac{qd^2}{kT\tau_{pico}\delta^{3/2}} \end{aligned}$$

E da relação da condutividade com a mobilidade (Equação 7.14) é possível avaliar o número de portadores livres, n

$$n = \frac{\sigma_{dc}kT\tau_{pico}\delta^{3/2}}{q^2d^2} \quad (7.20)$$

7.2 Luminância

A Luminância é uma das grandezas fundamentais na caracterização de qualquer dispositivo luminoso. Ela é definida como a quantidade de fluxo luminoso por unidade de ângulo sólido por área da fonte de luz. Sua unidade no Sistema Internacional é a cd m^{-2} . É importante salientar que a luminância é uma unidade que já pondera a percepção humana da luz. Neste trabalho a luminância dos dispositivos foi obtida utilizando um fotodiodo, assim é necessária uma conversão da corrente medida pelo fotodiodo para a luminância. Essa conversão é dada pela seguinte equação⁸²:

$$L_v = i \frac{683.002}{\Omega \text{Area}_{\text{fonte}}} \frac{\int V_{CIE}(\lambda) El(\lambda) d\lambda}{\int R_{\text{fotodiodo}}(\lambda) El(\lambda) d\lambda} \quad (7.21)$$

Sendo que Ω é o ângulo sólido formado da fonte ao emissor, tendo a fonte como origem e no caso de pequenos ângulos é aproximado como a razão da área do detector pelo quadrado da distância fonte-detector ($\Omega = Area_{fotodiodo}/d^2$). V_{CIE} é a curva fotópica de percepção do olho humano definida pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), $R_{fotodiodo}$ é a curva de responsividade do fotodiodo fornecida pelo fabricante e $El(\lambda)$ é o espectro de eletroluminescência do dispositivo. Deste modo a luminância $L_v(\lambda)$ e a corrente i se relacionam diretamente por uma constante de proporcionalidade determinada por todos esses elementos descritos acima.

7.3 Materiais e Métodos

Para os experimentos de impedância elétrica foram utilizados eletrodos interdigitados confeccionados no LNNANO - CNPEM (Figura 60). Os eletrodos foram confeccionados em cromo-ouro e apresentam 100 dígitos, cuja largura é de 10 μm sendo a distância entre os dígitos de 10 μm , a altura de 120 nm e o comprimento de 3 mm.

Para a deposição dos filmes, os eletrodos foram limpos utilizando acetona, isopropanol e foram tratados por 10 min utilizando UV-Ozônio e 2,5 min com plasma de O_2 - 25 W, 250 mmHg. Os filmes foram preparados por *spin-coating* a partir de soluções em ciclohexanona. A concentração dos polímeros sempre foi de 10 mg mL^{-1} , ou seja, no caso de uma solução PEO-ADS108GE temos um total de 20 mg mL^{-1} . A proporção em massa de sal foi estabelecida em relação à quantidade de PEO na solução. Cabe ressaltar que devido as dimensões dos substratos serem pequenas os filmes não são tão homogêneos quanto o que se espera para a técnica de *spin-coating* devido a efeitos de borda (efeito Marangoni, gota de café, *line pinning*).

Os filmes utilizados para os experimentos de voltametria-luminância foram preparados em geometria tipo sanduíche a partir de soluções de ciclohexanona utilizando a técnica de *spin-coating*. Foram utilizados substratos de ITO (Delta Technologies, LTD) previamente decapados utilizando fita adesiva como proteção e $\text{Zn}/\text{HCl}(1\text{M})$ para a corrosão. Os substratos foram então lavados com água, isopropanol seguido do mesmo tratamento utilizando UV-Ozônio e plasma. O eletrodo superior de alumínio foi depositado por evaporação térmica. Os dispositivos foram preparados em atmosfera ambiente.

Figura 60 – Esquema e Foto dos eletrodos interdigitados utilizados

Todas as medidas elétricas foram realizadas em um criostato sob vácuo dinâmico. Para os experimentos com variação de temperatura foi estabelecido o seguinte protocolo: As amostras sob vácuo foram aquecidas até 40 °C com rampa de 2 °C min⁻¹ e mantidas por 15 min com o intuito de retirar eventual solvente residual e umidade absorvida. Esse tempo foi determinado observando o comportamento do espectro de impedância que se tornava constante após esse tempo. Após esse período as amostras foram resfriadas até a temperatura desejada com a mesma taxa e aquecidas novamente até 40 °C. As medidas de impedância foram tomadas a cada 10 °C nesta rampa de aquecimento. O experimento foi automatizado através de script Python desenvolvido neste trabalho pois o software original do equipamento não permite tal controle. Foram utilizados um analisador de impedância Solartron 1260 em conjunto com um sistema de interface dielétrica Solartron 1296, uma unidade de fonte e medição (*Source-Measure Unit, SMU*) Keithley 2636B e um fotodiodo Newport 818-UV-L. Para obtenção do espectro de eletroluminescência utilizou-se um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC. As voltametrias foram realizadas a 100 mV s⁻¹.

7.4 Resultados e Discussão - Impedância Elétrica

Os experimentos de impedância elétrica foram realizados com o intuito de determinar a condutividade e a mobilidade iônica dos sais nas diversas misturas. A Figura 61 mostra a variação da permissividade do PEO puro em função da temperatura. Observam-se duas relaxações, a menos intensa pode estar associada a relaxação dos dipolos da cadeia polimérica e a segunda possivelmente à polarização do eletrodo devido a presença de impurezas, principalmente devido ao valor extremamente elevado. Observa-se que a baixas frequências a permissividade imaginária tem coeficiente angular próximo de um, indicando que apesar do elevado valor da permissividade real, ainda predomina o aspecto condutivo. No gráfico do fator de perda ($\tan\delta$) os dois processos são mais facilmente distinguidos.

Os experimentos foram realizados para as seguintes misturas:

1. PEO + LiCF₃SO₃: 2,5%, 5% e 10%
2. PEO + LiB(C₂O₄)₂: 3%, 6% e 12%
3. PEO + ADS108GE
4. PEO + ADS108GE + Sal: 10%LiCF₃SO₃ ou 12%LiB(C₂O₄)₂

Afim de facilitar a leitura do texto apenas alguns gráficos representativos serão mostrados, os outros estão disponíveis no Apêndice para o leitor que desejar analisá-los. As figuras 62, 63, 64 e 65, mostram, respectivamente, o comportamento dielétrico das misturas de PEO com LiCF₃SO₃ e LiB(C₂O₄)₂ e das misturas contendo ADS108GE. Observa-se

Figura 61 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de PEO puro

que o comportamento é bastante semelhante em que se tem duas relaxações tal como no PEO puro, mas que a segunda é muito mais evidente com a adição de sal corroborando a hipótese de que se trata da 'relaxação' devido a polarização do eletrodo. Tentou-se ajustar as curvas obtidas utilizando o modelo proposto por Coelho⁸⁰, ou utilizando funções do tipo Havriliak-Negami, mas as qualidades dos ajustes deixam a desejar. Contudo, é possível pelo modelo proposto por Bandara e Mellander⁷⁹ utilizar apenas $\tan\delta$ para estimar a mobilidade iônica. Cabe ressaltar que $\tan\delta$ é uma grandeza adimensional e intrínseca o que a torna particularmente insensível a efeitos de tamanho de amostra, etc.

A única mistura que apresenta um comportamento distinto de todas as outras é a PEO-ADS108GE-12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Figura 65). Observa-se para baixas temperaturas uma 'relaxação' com um fator de perda muito mais elevado que o das outras misturas. Notavelmente é um efeito devido a sinergia dos três componentes, mas é difícil estabelecer uma interpretação a nível molecular, uma vez que tanto DMA e FTIR não indicam nenhuma grande diferença em relação aos filmes com LiCF_3SO_3 . Utilizando o modelo descrito na subseção 7.1.3 extraiu-se o coeficiente de difusão iônico, a mobilidade iônica, a condutividade e o número de portadores das diversas misturas estudadas. A condutividade foi determinada utilizando as transformações discutidas na seção 7.1, tomando-se o valor da condutividade real na frequência em que $\tan\delta$ é máximo. Essa frequência característica determina o início da polarização do eletrodo e portanto é o limite da condutividade sem influência dos eletrodos^{81,83}.

Figura 62 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de PEO+10% LiCF_3SO_3

Figura 63 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de PEO + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Figura 64 – Permissividade real, imaginária e $\tan \delta$ para um filme de 1 PEO: 1 ADS + 10% LiCF_3SO_3

Figura 65 – Permissividade real, imaginária e $\tan \delta$ para um filme de 1 PEO : 1 ADS + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Na Figura 66 mostra-se os parâmetros determinados para filmes contendo PEO e LiCF_3SO_3 até 10% em peso. Observa-se que o coeficiente de difusão para os filmes com menor concentração de sal é maior a temperatura ambiente, a mobilidade e a condutividade seguem o mesmo comportamento. Se considerarmos as imagens de AFM analisadas anteriormente e os resultados de DMA que sugerem um aumento da fase amorfa, era de se esperar que o comportamento fosse o contrário, contudo o número de portadores livres diminui com o aumento da concentração de sal. Esse fato encontra suporte nos resultados de FTIR em que se observa um aumento do número de pares iônicos com o aumento de sal Figura 17. Assim, o efeito dos pares iônicos é maior do que o seria promovido pelo aumento da fase amorfa. Comportamento semelhante em que o aumento da concentração de sal causa diminuição da condutividade e a diminuição de portadores em eletrólitos a base de PEO já foram relatados inclusive para o LiCF_3SO_3 ^{43,83}.

Figura 66 – Parâmetros determinados para filmes de PEO + LiCF_3SO_3 em diversas concentrações

Na Figura 67 pode-se notar que o comportamento para filmes contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ é distinto do caso do LiCF_3SO_3 . O coeficiente de difusão, a mobilidade, a condutividade e o número de portadores aumenta com o aumento da concentração de sal. Esse comportamento condiz com a hipótese de que a formação dos pares iônicos nos filmes PEO- LiCF_3SO_3 sobrepõe o efeito do aumento da fase amorfa e que o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não sofre de tal agregação.

Os valores obtidos para os parâmetros de condução são comparáveis a outros eletrólitos sólidos baseados em sais de lítio^{40,83-86}. A Figura 68 mostra os parâmetros determinado para as células eletroquímicas contendo LiCF_3SO_3 ou $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ em comparação com as respectivas misturas sem ADS108GE. Nessa figura as cores quentes referem-se aos

Figura 67 – Parâmetros determinados para filmes de PEO + $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ em diversas concentrações

dispositivos contendo o polímero luminescente enquanto as frias ao dispositivos contendo apenas PEO e sal. Os triângulos ao LiCF_3SO_3 e os círculos ao $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Observa-se que as os sais nas células eletroquímicas possuem maior mobilidade e difusividade do que as respectivas misturas contendo apenas PEO e sal. O efeito para os dispositivos contendo LiCF_3SO_3 é mais pronunciado, sendo que a mobilidade varia cerca de duas ordens de grandeza enquanto para os caso do $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ a variação é de aproximadamente uma. Essa variação da mobilidade pode estar relacionada com o aumento da fase amorfa devido a presença do ADS108GE como as imagens de AFM sugerem. Por outro lado, a condutividade e o número de portadores nas células é sempre menor, isto pode ter correlação com o aprisionamento dos íons em regiões em que não há percolação devido a presença do ADS108GE, diminuindo portanto a contribuição da condutividade desses íons e o número efetivo. Observa-se ainda, em relação ao dispositivo contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ que há uma região (nas figuras está apenas tracejada em vermelho sem os marcadores) correspondendo àquele comportamento atípico da Figura 65 onde a mobilidade e o número de portadores varia bruscamente. No caso do número de portadores, é estranho que eles aumentem com a diminuição da temperatura, assim, há de se concluir que nessa região não ocorre apenas a polarização do eletrodo.

Figura 68 – Parâmetros determinados para filmes de 1 PEO: 1 ADS108GE + 10% LiCF_3SO_3 ou 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

7.5 Resultados e Discussão - Voltametria/Luminância

7.5.1 Dispositivos contendo LiCF_3SO_3

Ao polarizarmos um dispositivo 1:1 PEO-ADS108GE contendo 10% LiCF_3SO_3 até 1 V não se observa nenhum fenômeno elétrico nem luminescente. Ao aumentarmos a janela até 3 V (Figura 69) é possível observar um aumento significativo da corrente no entanto não há luminescência acima do fundo de escala do fotodiodo. Neste intervalo de potencial, há uma pequena histerese. Na legendas, E indica o eletrodo utilizado e C, o número do ciclo.

Figura 69 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 10% LiCF_3SO_3 até 3V

Ao estendermos a janela de potencial para 5 V a histerese fica mais evidente e também pode-se perceber ao menos três regiões em que a inclinação da curva muda (Figura 70). A primeira que vai de 0-2,5V aproximadamente, a segunda de 2,5-3V e a terceira a partir de 3V. Essa terceira região coincide com o início da luminescência. Essas três regiões parecem estar associadas com diferentes momentos do funcionamento da LEC. Inicialmente há apenas a condução iônica, posteriormente com o aumento do potencial, há a injeção de cargas auxiliadas pelos íons na interface quando então o polímero conjugado passar a ser reduzido/oxidado aumentando a condutividade da camada ativa o que condiz com o aumento da inclinação. Na terceira região, os portadores eletrônicos passam a se recombinar e não há extensão das regiões dopadas.

Figura 70 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 10% LiCF_3SO_3 até 5V

Quando a janela de varredura é estendida ainda mais para 10 V (Figura 71), observa-se que o dispositivo sofre uma instabilidade entre o primeiro ciclo de varredura e o segundo. No entanto, as três regiões observadas anteriormente ainda podem ser identificadas. Nota-se também que a densidade de corrente tende assintoticamente a cerca de 10^4 A m^{-1} e $0,3 \text{ cd m}^{-1}$. A luminância apresenta o mesmo comportamento. Esta instabilidade observada pode ocorrer devido a formação de algum caminho de condução preferencial ou rompimento dielétrico parcial.

Figura 71 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 10% LiCF_3SO_3 até 10V

7.5.2 Dispositivos contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Para a polarização até 1 V de um dispositivo 1:1 PEO-ADS108GE contendo 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não se observa nenhum fenômeno elétrico nem luminescente tal como no dispositivo contendo LiCF_3SO_3 . Ao polarizarmos o dispositivo até 5 V (Figura 72), nota-se duas regiões delimitadas pelo potencial de 2,7 V. É notável a existência de uma histerese indicando a ocorrência de processos redox. Além disso, os dispositivos tendem a estabilizar após 3 ciclos. Apesar, desse aumento expressivo da corrente em 2,7 V, não há luminescência. Ao polarizarmos o eletrodo até 10 V (Figura 73) observa-se que ao primeiro

Figura 72 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ até 5V

ciclo os dispositivos apresentam este mesmo limite de 2,7 V mas que não permanece nos ciclos subsequentes diminuindo para cerca de 2V. Do ponto de vista da luminância, no primeiro ciclo esta só começa a ser medida a partir de cerca de 5,35 V, mas nos ciclos seguintes o limiar passar a ser 2,7 V. A corrente e a luminância também possuem um comportamento assintótico para valores de 10 A m^{-1} e 10 cd m^{-1} . Nota-se que nessas condições o dispositivo contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ é mais luminoso com menores densidades de corrente.

Figura 73 – Voltametria cíclica e Luminância dos dispositivos PEO-ADS108GE 1:1 + 12% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ até 10V

7.5.3 Teste de Durabilidade

Afim de comparar a durabilidade dos dispositivos, utilizou-se uma polarização de 30s em 1V, seguido de um aumento para 5V. No caso dos dispositivos contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, um segundo aumento de potencial para 10V foi realizado, uma vez que em 5V não havia luminescência e seria interessante comparar o funcionamento em níveis de luminosidade semelhantes. Na Figura 74 observa-se que o dispositivo contendo LiCF_3SO_3 opera a densidades de corrente mais altas que o contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ mesmo quando este último opera em maior potencial. Ambos os dispositivos tendem a estabilizar a densidade de corrente ao longo do funcionamento, no entanto, como é percebido na Figura 74, o dispositivos contendo LiCF_3SO_3 produzem uma luminância menor e menos estável que o dispositivos contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Figura 74 – Durabilidade dos dispositivos (densidade de corrente e luminância)

Se calcularmos a eficiência de corrente dos dispositivos ao longo do tempo (Figura 75), percebe-se que o dispositivos contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ é muito mais estável e eficiente. Na Figura 76 é possível observar que mesmo operando os dispositivos sob vácuo há uma degradação da camada ativa. O efeito é mais visível no dispositivo contendo LiCF_3SO_3 e isto apresenta correlação direta com a duração da eletroluminescência. Dificilmente um dispositivo contendo LiCF_3SO_3 tolera mais do que 10 ciclos até 5V, enquanto os que contém $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ toleram muito mais. Isto também pôde ser visto no teste de

Figura 75 – Eficiência de corrente (cd/A) ao longo do tempo

durabilidade na Figura 75.

Figura 76 – Comparação entre os dispositivos após os experimentos sob luz UV

Ao realizarmos os experimentos fora do criostato para a determinação do espectro de eletroluminescência, os dispositivos contendo LiCF_3SO_3 apresentaram uma degradação muito mais intensa que os contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Os dispositivos contendo LiCF_3SO_3 perderam cerca de 95% da luminosidade em menos de 1 min, enquanto os contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ perderam cerca de 40%. Além disso, os eletrodos de alumínio dos dispositivos contendo LiCF_3SO_3 se tornaram extremamente rugosos como se vê na Figura 77. Em conjunto com os outros resultados, é notável que o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ parece ser uma melhor alternativa ao LiCF_3SO_3 .

Figura 77 – Detalhe dos eletrodos de alumínio após operar o dispositivo (PEO-10% TriLi-ADS108GE) exposto ao ar

A Figura 78 mostra os espectros de eletroluminescência para os dispositivos contendo LiCF_3SO_3 ou $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. A emissão tem seu máximo em torno de 518 nm (verde), com aparentemente duas outras emissões em 540 nm e 600 nm. A forma de linha da emissão é praticamente a mesma independente do sal.

Figura 78 – Espectros de Eletroluminescência dos dispositivos contendo LiCF_3SO_3 ou $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

7.6 Conclusões Parciais

Os eletrólitos sólidos apresentam comportamento elétrico diferenciado em função do ânion. O sistema $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ indica que ao aumentarmos a concentração de sal, há um aumento da agregação dos íons, enquanto para o sistema $\text{PEO-LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não há este efeito. Com a adição de ADS108GE, o comportamento diferenciado permanece. Quanto ao desempenho, os dispositivos contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ apresentam uma maior eficiência e resiliência.

8 Conclusões Finais

Recapitulando as conclusões parciais obtidas com auxílio de cada técnica temos:

1. O $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ foi sintetizado e purificado adequadamente. A síntese é simples, contudo, a purificação precisa ser aprimorada e há sempre uma fração residual insolúvel de cerca de 2% mesmo após a recristalização.
2. Pôde-se avaliar que as interações entre o Li^+ e o CF_3SO_3^- dependem da concentração de sal existindo a formação de pares iônicos e da forma $\text{PEO}_3(\text{LiCF}_3\text{SO}_3)$ com o aumento da concentração o que já não é tão evidente para o $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Na mistura PEO-ADS-Sais é evidente que o PEO sofre mudanças e estas podem estar associadas com o aumento da fase amorfa.
3. É possível notar nas soluções sólidas de PEO- LiCF_3SO_3 e PEO- $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ que o aumento da concentração de sal aumenta a temperatura da T_{g1} enquanto a T_{g2} desaparece. A variação da T_{g1} é praticamente a mesma para ambos os sais indicando que a interação Li-PEO é a principal responsável por essas alterações. A partir de 5% a variação da temperatura tende a estabilizar. Mesmo com a adição de ADS108GE é possível observar as transições características do PEO.
4. Os difratogramas indicam qualitativamente que a adição de sal e ADS108GE ao PEO promovem a diminuição da cristalinidade mas não a inibem completamente. Há indícios de que os filmes apresentam anisotropia.
5. A adição de sal, tanto LiCF_3SO_3 quanto $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, resultam na mesma evolução da morfologia. Por volta de 5% de sal, as separações entre as fibrilas se tornam mais evidentes. Através da técnica de PeakForce foi possível identificar a fase inter-fibrilas como sendo amorfa. A adição de ADS108GE resulta em uma morfologia complexa que é diferente de acordo com o sal presente. Com auxílio do IR-SNOM é possível determinar que os filmes contendo os três componentes apresentam glóbulos de ADS108GE espalhados por entre as fibrilas de PEO (puro ou com sal).
6. Os eletrólitos sólidos apresentam comportamento elétrico diferenciado em função do ânion. O sistema PEO- LiCF_3SO_3 indica que ao aumentarmos a concentração de sal, há um aumento da agregação dos íons, enquanto para o sistema PEO- $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ não há este efeito. Com a adição de ADS108GE, o comportamento diferenciado permanece. Quanto a desempenho, os dispositivos contendo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ apresentam uma maior eficiência e resiliência.

De cada objetivo apresentado inicialmente podemos concluir:

1. Compreender as interações entre os diversos componentes das LECs: Os sais se encontram dissolvidos na matriz de PEO e influenciam significativamente na cristalinidade da mistura. Não há evidências nas concentrações estudadas de surgimento de uma segunda fase cristalina devido ao complexo cristalino 3PEO:1LiCF₃SO₃ apesar da agregação dos íons reduzindo a mobilidade e a condutividade das misturas. A dissociação do LiB(C₂O₄)₂ é mais eficiente.

2. Caracterizar as morfologias dos filmes utilizados e se possível identificar os componentes de cada fase: Não foi possível mapear a presença das regiões contendo LiCF₃SO₃ ou LiB(C₂O₄)₂, apenas é possível observar sua influência na morfologia. As fibrilas de PEO estão presentes em todas as situações indicando que mesmo com a variação da cristalinidade, ela não é suprimida.

3. Estudar o uso de LiB(C₂O₄)₂ como alternativa ao LiCF₃SO₃: Os dispositivos contendo LiB(C₂O₄)₂ apresentam melhor desempenho nas mesmas proporções PEO:Li. A substituição não é só factível como promissora. Este resultado é inovador, pois não há trabalhos na literatura sobre LECs em que se tenha substituído o ânion e obtido tamanha variação.

4. Quantificar não só a condutividade, mas também a mobilidade iônica destas misturas: As caracterizações realizadas foram além da utilização de circuitos equivalentes e permitiram obter estimativas relevantes para o entendimento de eletrólitos sólidos. Há também a necessidade de se elaborar melhores modelos que lidem com a não idealidade em altas concentrações iônicas.

Referências

- 1 GLARUM, S. H. Electron mobilities in organic semiconductors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier BV, v. 24, n. 12, p. 1577–1583, dez. 1963. ISSN 0022-3697.
- 2 LEBLANC, O. H. Hole and Electron Drift Mobilities in Anthracene. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 33, n. 2, p. 626, ago. 1960.
- 3 KEPLER, R. G. Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 119, n. 4, p. 1226–1229, ago. 1960.
- 4 SCHWARTZ, L. M.; INGERSOLL, H. G.; HORNIG, J. F. Photoconductivity in para-diiodobenzene. **Molecular Crystals**, Informa UK Limited, v. 2, n. 4, p. 379–384, may 1967. ISSN 0369-1152.
- 5 RUNGE, F. F. Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation (On some products of coal distillation). **Annalen der Physik und Chemie**, v. 31, p. 65–78, 1834. ISSN 0003-3804.
- 6 _____. Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation (On some products of coal distillation). **Annalen der Physik und Chemie**, v. 31, p. 308–328, 1834. ISSN 0003-3804.
- 7 _____. Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation (On some products of coal distillation). **Annalen der Physik und Chemie**, v. 31, p. 513–524, 1834. ISSN 0003-3804.
- 8 NOELTING, E. **Scientific and Industrial History of Aniline Black**. [S.l.]: Wm. J. Matheson Co., 1889.
- 9 LETHEBY, H. XXIX. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **J. Chem. Soc.**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 15, n. 0, p. 161, 1862.
- 10 GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. CCXLIII. Aniline-black and allied compounds. Part I. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, The Royal Society of Chemistry, v. 97, p. 2388–2403, 1910. ISSN 0368-1645.
- 11 _____. CXVII. Aniline-black and allied compounds. Part II. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, The Royal Society of Chemistry, v. 101, p. 1117–1123, 1912. ISSN 0368-1645.
- 12 SURVILLE, R. D. et al. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. **Electrochimica Acta**, Elsevier BV, v. 13, n. 6, p. 1451–1458, jun 1968. ISSN 0013-4686.
- 13 MCGINNESS, J. E. Mobility Gaps: A Mechanism for Band Gaps in Melanins. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 177, n. 4052, p. 896–897, sep 1972. ISSN 0036-8075.

- 14 MCGINNESS, J.; CORRY, P.; PROCTOR, P. Amorphous Semiconductor Switching in Melanins. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 183, n. 4127, p. 853–855, mar. 1974. ISSN 0036-8075.
- 15 MCNEILL, R.; WEISS, D. E. A Xanthene Polymer with Semiconducting Properties. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO Publishing, v. 12, n. 4, p. 643, 1959. ISSN 0004-9425.
- 16 MCNEILL, R. et al. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO Publishing, v. 16, n. 6, p. 1056, 1963. ISSN 0004-9425.
- 17 BOLTO, B. A.; MCNEILL, R.; WEISS, D. E. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO Publishing, v. 16, n. 6, p. 1090, 1963. ISSN 0004-9425.
- 18 BOLTO, B. A.; WEISS, D. E.; WILLIS, D. Electronic conduction in polymers. V. Aromatic semiconducting polymers. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO Publishing, v. 18, n. 4, p. 487, 1965. ISSN 0004-9425.
- 19 MACPHERSON, A. S. et al. Electronic conduction in polymers. VI. The chemical consequences of space charge effects in conducting polymers. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO Publishing, v. 18, n. 4, p. 493, 1965. ISSN 0004-9425.
- 20 MCNEILL, R.; WEISS, D. E.; WILLIS, D. Electronic conduction in polymers. IV. Polymers from imidazole and pyridine. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO Publishing, v. 18, n. 4, p. 477, 1965. ISSN 0004-9425.
- 21 CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, American Physical Society (APS), v. 39, n. 17, p. 1098–1101, out. 1977.
- 22 ABILUX. **Abilux aponta medidas para reduzir o consumo de energia**. 2015. Disponível em: <http://www.abilux.com.br/portal/pdf/destaques/destaque{_}2015-02-12.>
- 23 SAMSUNG. **2017 Samsung TV : QLED TV Makes Its Global Debut**. 2017. Disponível em: <<http://www.samsung.com/global/tv/blog/2017-Samsung-QLED-TV-Makes-Its-Global-Debut.htm>>.
- 24 SUN, Q.; LI, Y.; PEI, Q. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells for High-Efficiency Low-Voltage Electroluminescent Devices. **Journal of Display Technology**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 3, n. 2, p. 211–224, jun 2007.
- 25 TORDERA, D. et al. Efficient orange light-emitting electrochemical cells. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 22, n. 36, p. 19264, 2012. ISSN 0959-9428.
- 26 SLINKER, J. D. et al. Efficient Yellow Electroluminescence from a Single Layer of a Cyclometalated Iridium Complex. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 126, n. 9, p. 2763–2767, mar. 2004. ISSN 0002-7863.

- 27 MANESS, K. M. et al. Solid-State Diode-like Chemiluminescence Based on Serial, Immobilized Concentration Gradients in Mixed-Valent Poly[Ru(vbpy)₃](PF₆)₂ Films. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 43, p. 10609–10616, jan. 1996. ISSN 0002-7863.
- 28 ZENG, Q. et al. Large Size Color-tunable Electroluminescence from Cationic Iridium Complexes-based Light-emitting Electrochemical Cells. **Scientific Reports**, Springer Nature, v. 6, n. 1, p. 27613, jun. 2016. ISSN 2045-2322.
- 29 PEI, Q. et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. **Science**, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 269, n. 5227, p. 1086–1088, ago. 1995.
- 30 YANG, Y.; PEI, Q. Voltage controlled two color light-emitting electrochemical cells. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 68, n. 19, p. 2708–2710, maio 1996. ISSN 0003-6951.
- 31 BADER, A. J. N. et al. Precise Color Tuning via Hybrid Light-Emitting Electrochemical Cells. **Nano Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 2, p. 461–465, feb 2011. ISSN 1530-6984.
- 32 QIAN, G. et al. Saturated and Multi-Colored Electroluminescence from Quantum Dots Based Light Emitting Electrochemical Cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley-Blackwell, v. 24, n. 28, p. 4484–4490, maio 2014. ISSN 1616-301X.
- 33 TANG, S. et al. Small-molecule light-emitting electrochemical cells: evidence for in situ electrochemical doping and functional operation. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 49, n. 43, p. 4926, 2013. ISSN 1359-7345.
- 34 VAN REENEN, S. et al. A unifying model for the operation of light-emitting electrochemical cells. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 132, n. 21, p. 13776–13781, oct 2010.
- 35 STEPHAN, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. **European Polymer Journal**, Elsevier BV, v. 42, n. 1, p. 21–42, jan 2006.
- 36 SCHOPF, G.; KOSSMEHL, G. **Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers**. [S.l.]: Springer, 1997. ISBN 0-387-61483-4.
- 37 SANDSTROM, A. et al. Separating Ion and Electron Transport: The Bilayer Light-Emitting Electrochemical Cell. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society (ACS), v. 132, n. 19, p. 6646–6647, may 2010.
- 38 TANG, S. et al. Identifying Key Properties of Electrolytes for Light-Emitting Electrochemical Cells. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society (ACS), v. 26, n. 17, p. 5083–5088, sep 2014.
- 39 FANG, J.; MATYBA, P.; EDMAN, L. The Design and Realization of Flexible, Long-Lived Light-Emitting Electrochemical Cells. **Advanced Functional Materials**, Wiley-Blackwell, v. 19, n. 16, p. 2671–2676, aug 2009.
- 40 XUE, Z.; HE, D.; XIE, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. **J. Mater. Chem. A**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 38, p. 19218–19253, 2015.

- 41 XU, K. et al. Lithium Bis(oxalato)borate Stabilizes Graphite Anode in Propylene Carbonate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, The Electrochemical Society, v. 5, n. 11, p. A259, 2002. ISSN 1099-0062.
- 42 YANG, L. et al. Effect of impurities and moisture on lithium bisoxalatoborate (LiBOB) electrolyte performance in lithium-ion cells. **Journal of Power Sources**, Elsevier BV, v. 195, n. 6, p. 1698–1705, mar 2010. ISSN 0378-7753.
- 43 ROBITAILLE, C. D. Phase Diagrams and Conductivity Characterization of Some PEO-LiX Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 133, n. 2, p. 315, 1986.
- 44 MOULIN, J.; DAMMAN, P.; DOSIÈRE, M. Poly(ethylene oxide) lithium triflate phase diagram. **Polymer**, Elsevier BV, v. 40, n. 21, p. 5843–5850, out. 1999.
- 45 CARUSO, T. et al. Characterization of PEO-lithium triflate polymer electrolytes: Conductivity, DSC and Raman Investigations. **Ionics**, Springer Nature, v. 8, n. 1-2, p. 36–43, jan. 2002.
- 46 TAKAHASHI, Y.; TADOKORO, H. Structural Studies of Polyethers, $-(\text{CH}_2)_m\text{-O})_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). **Macromolecules**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 5, p. 672–675, set. 1973.
- 47 FRECH, R. et al. Crystalline and Amorphous Phases in the Poly(ethylene oxide) LiCF₃SO₃ System. **Macromolecules**, American Chemical Society (ACS), v. 32, n. 3, p. 808–813, feb 1999. ISSN 0024-9297.
- 48 YU, B.-T. et al. The Electrochemical Characterization of Lithium Bis(oxalato)borate Synthesized by a Novel Method. **Electrochemical and Solid-State Letters**, The Electrochemical Society, v. 9, n. 1, p. A1, 2006. ISSN 1099-0062.
- 49 XU, W.; ANGELL, C. A. Weakly Coordinating Anions, and the Exceptional Conductivity of Their Nonaqueous Solutions. **Electrochemical and Solid-State Letters**, The Electrochemical Society, v. 4, n. 1, p. E1, 2001.
- 50 HOLOMB, R. et al. Vibrational spectroscopy and ab initio studies of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) in different solvents. **The Journal of Physical Chemistry A**, American Chemical Society (ACS), v. 110, n. 40, p. 11467–11472, oct 2006. ISSN 1089-5639.
- 51 PARK, A. et al. Automatic Selection of Optimal Parameter for Baseline Correction using Asymmetrically Reweighted Penalized Least Squares. **Journal of the Institute of Electronics and Information Engineers**, v. 53, n. 3, p. 124–131, 2016. ISSN 2287-5026.
- 52 NEWVILLE, M. et al. **LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python**. 2014. Disponível em: <<https://zenodo.org/record/11813/files/Wc6Nt63U>>.
- 53 MATSUURA, H.; MIYAZAWA, T. Intrachain Force Field and Normal Vibrations of Polyethylene Glycol. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, The Chemical Society of Japan, v. 41, n. 8, p. 1978–1808, aug 1968.

- 54 GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. 2001. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2001.
- 55 SOUSA, W. da S. **Condução eletrônica e iônica em células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz**. 2014. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014.
- 56 MIYAZAWA, T.; FUKUSHIMA, K.; IDEGUCHI, Y. Molecular Vibrations and Structure of High Polymers. III. Polarized Infrared Spectra, Normal Vibrations, and Helical Conformation of Polyethylene Glycol. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 37, n. 12, p. 2764, dec 1962. ISSN 0021-9606.
- 57 YOSHIHARA, T.; TADOKORO, H.; MURAHASHI, S. Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. IV. Polyethylene Oxide and Polyethylene-d4 Oxide. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 41, n. 9, p. 2902, nov 1964. ISSN 0021-9606.
- 58 HUANG, W.; FRECH, R.; WHEELER, R. A. Molecular Structures and Normal Vibrations of Cf3SO3 and Its Lithium Ion Pairs and aggregates. **The Journal of Physical Chemistry**, American Chemical Society (ACS), v. 98, n. 98, p. 100–110, jan 1994.
- 59 MANNING, J.; FRECH, R. The structure of associated ionic species in poly(propylene oxide) alkali metal trifluoromethanesulphonate complexes. **Polymer**, Elsevier BV, v. 33, n. 16, p. 3487–3494, jan 1992.
- 60 MATSUURA, H.; MIYAZAWA, T. Vibrational Analysis of Molten Poly (ethylene glycol). **Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics**, Wiley-Blackwell, v. 7, n. 10, p. 1735–1744, oct 1969.
- 61 MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction**. [S.l.]: CRC Press, 2008. ISBN 978-1-4200-5312-8.
- 62 BROWN, M. E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1 - Principles and Practice**. [S.l.]: Elsevier, 1998. ISBN 9780444820853.
- 63 WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. ISBN 9780471496250.
- 64 BOYER, R. F. The Relation of Transition Temperatures to Chemical Structure in High Polymers. **Rubber Chemistry and Technology**, Rubber Division, ACS, v. 36, n. 5, p. 1303–1421, nov. 1963.
- 65 _____. An apparent double glass transition in semicrystalline polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, Informa UK Limited, v. 8, n. 3-4, p. 503–537, dez. 1973.
- 66 _____. Glassy transitions in semicrystalline polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposia**, Wiley-Blackwell, v. 242, n. 50, p. 189–242, mar 1975. ISSN 0360-8905.

- 67 ENNS, J.; SIMHA, R. Transitions in semicrystalline polymers. II. Polyoxymethylene and poly(ethylene oxide). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, Informa UK Limited, v. 13, n. 1, p. 25–47, jan 1977.
- 68 LANG, M. C.; NOËL, C.; LEGRAND, A. P. Solid-state relaxations in poly(ethylene oxide). I. Study using the differential scanning calorimetry method. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, Wiley-Blackwell, v. 15, n. 8, p. 1319–1327, aug 1977. ISSN 0098-1273.
- 69 _____. Solid-state relaxations in poly(ethylene oxide). II. Study using the spin-labeling technique. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, Wiley-Blackwell, v. 15, n. 8, p. 1329–1338, aug 1977. ISSN 0098-1273.
- 70 LI, L. et al. Double Glass Transition Temperatures of Poly(methyl methacrylate) Confined in Alumina Nanotube Templates. **Macromolecules**, American Chemical Society (ACS), v. 47, n. 1, p. 297–303, jan. 2014.
- 71 FARIA, G. C. et al. A Multitechnique Study of Structure and Dynamics of Polyfluorene Cast Films and the Influence on Their Photoluminescence. **The Journal of Physical Chemistry B**, American Chemical Society (ACS), v. 113, n. 33, p. 11403–11413, aug 2009. ISSN 1520-6106.
- 72 IWASIEWICZ-WABNIG, A. et al. Variable-force tapping atomic force microscopy as a tool in the characterization of organic devices. **Ultramicroscopy**, Elsevier BV, v. 107, n. 10-11, p. 1078–1085, oct 2007. ISSN 0304-3991.
- 73 BAR, G. et al. Factors Affecting the Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Study of Phase-Separated Polymer Blends of Poly(ethene-co-styrene) and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). **Langmuir**, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 14, p. 3807–3812, jul 1997. ISSN 0743-7463.
- 74 MULLER, E. A.; POLLARD, B.; RASCHKE, M. B. Infrared Chemical Nano-Imaging: Accessing Structure, Coupling, and Dynamics on Molecular Length Scales. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 7, p. 1275–1284, abr. 2015.
- 75 BECHTEL, H. A. et al. Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 111, n. 20, p. 7191–7196, maio 2014.
- 76 OLTHUIS, W.; STREEKSTRA, W.; BERGVELD, P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier BV, v. 24, n. 1-3, p. 252–256, mar 1995. ISSN 0925-4005.
- 77 CHEN, Z. et al. Dielectric spectroscopy of thin films by dual-channel impedance measurements on differential interdigitated electrode arrays. **The European Physical Journal B**, Springer Nature, v. 85, n. 8, p. 1–5, aug 2012. ISSN 1434-6028.
- 78 IGREJA, R.; DIAS, C. J. Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. **Sensors and Actuators A: Physical**, Elsevier BV, v. 172, n. 2, p. 392–399, dec 2011. ISSN 0924-4247.

- 79 BANDARA, T.; MELLANDER, B. **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**. [S.l.]: InTech, 2011. 384-407 p. ISBN 978-953-307-349-1.
- 80 COELHO, R. **Physics of Dielectrics for the Engineer**. [S.l.]: Elsevier, 1976. 188 p. ISBN 0444417559.
- 81 DYRE, J. C. et al. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 72, n. 4, p. 046501, mar 2009. ISSN 0034-4885.
- 82 MOLITON, A. **Optoelectronics of Molecules and Polymers**. [S.l.]: Springer New York, 2005. v. 104. 498 p. (Springer Series in Optical Sciences, v. 104). ISSN 0342-4111. ISBN 978-0-387-23710-7.
- 83 WANG, Y. et al. Examination of methods to determine free-ion diffusivity and number density from analysis of electrode polarization. **Physical Review E**, American Physical Society, v. 87, n. 4, p. 042308, apr 2013.
- 84 WILLIAMSON, M. J. et al. NMR measurements of ionic mobility in model polymer electrolyte solutions. **Electrochimica Acta**, Elsevier BV, v. 43, n. 10-11, p. 1415–1420, abr. 1998. ISSN 0013-4686.
- 85 WATANABE, M. et al. Ionic conductivity and mobility in network polymers from poly(propylene oxide) containing lithium perchlorate. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 57, n. 1, p. 123–128, jan 1985. ISSN 0021-8979.
- 86 KLEIN, R. J. et al. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 124, n. 14, p. 144903, apr 2006. ISSN 0021-9606.

9 Apêndice

9.1 Deconvolução FTIR

Figura 79 – Deconvolução dos espectros para PEO, PEO-LiCF₃SO₃ e PEO-LiB(C₂O₄)₂

9.2 Impedância Elétrica

Figura 80 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de 1PEO:1ADS + 2,5% LiCF_3SO_3

Figura 81 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de 1PEO:1ADS + 5% LiCF_3SO_3

Figura 82 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de 1PEO:1ADS + 3% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Figura 83 – Permissividade real, imaginária e $\tan\delta$ para um filme de 1PEO:1ADS + 6% $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$