

Plano e Relatório Semestral de Atividades Docentes: Relatório 2022-1

Dados Cadastrais	
Campus:	Criciúma
Nome:	Marcelo Dal Bo
Siape:	1965753
Regime de trabalho:	40 horas DE
Efetivo:	Sim
Afastamento:	Capacitação - Pós Doutorado
Tipo de Afastamento:	Afastamento total
Área principal de atuação:	QUÍMICA
Titulação:	Doutor

RESUMO - CH TOTAL: 40			
Atividade	CH	Atividade	CH
1. Atividades de Ensino	0	4. Gestão e Representação	0
2. Atividades de Pesquisa	0	5. Atividades de Capacitação	40
3. Atividades de Extensão	0		

1. Atividades de ensino

1.1 Aulas (não informado)

Resumo das atividades: 1.1 Aulas

Nada consta.

1.2 Atividades de organização de ensino

Atividade	CH
Atividades de organização de ensino	0

Subtotal: 0.00

Resumo das atividades: 1.2 Atividades de organização de ensino

Nada consta.

1.3 Atividades apoio ao ensino (não informado)

Resumo das atividades: 1.3 Atividades de apoio ao ensino

Nada consta.

2. Atividades de Pesquisa (não informado)

Resumo das atividades: 2. Atividades de Pesquisa

Nada consta.

3. Atividades de Extensão (não informado)

Resumo das atividades: 3. Atividades de Extensão

Nada consta.

4. Atividades de Gestão e Representação

4.1 Gestão (não informado)

Resumo das atividades: 4.1 Gestão

Nada consta.

4.2 Designação (não informado)

Resumo das atividades: 4.2 Designação

Nada consta.

4.3 Representação (não informado)

Resumo das atividades: 4.3 Representação

Nada consta.

5. Capacitação

Título	Portaria	Tema	CH
Pós-Doutorado	Portaria do(a) Reitor(a) N° 3162, de 27 de outubro de 2021	Conceder Afastamento Integral para Pós-Graduação ao servidor: I – MARCELO DAL BO, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, matrícula SIAPE nº 1965753, lotado no Câmpus Criciúma, cursando Pós-Graduação em Engenharia Química - UFSC e Universidade de Bayreuth/ Alemanha, no período de 06/12/2021 a 30/11/2022. Processo nº 23292.028263/2021-29. Necessidade de desenvolvimento do PDP IFSC 2021:	40

Subtotal: 40.00

Resumo das atividades: 5. Capacitação

1. INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO

As cerâmicas avançadas a base de Silício, como o Carbetto de Silício (SiC) e o Nitreto de Silício (Si₃N₄), apresentam excelentes propriedades físicas e químicas, como alta resistência mecânica, alta dureza, excelente resistência à oxidação, bem como excelente estabilidade térmica e química. Convencionalmente, esses materiais cerâmicos podem ser fabricados através da tecnologia de processamento do pó, incluindo sua síntese, processamento (como a moagem e mistura), conformação e sinterização. No entanto, o processamento a partir do pó não é um método adequado para a produção de fibras, filmes de recobrimento, compósitos de matrix cerâmica, nanocompósitos, bem como monolitos de cerâmica densa em temperaturas de processamento relativamente baixas (1100 a 1300°C) (WEN et al., 2020).

Como alternativa a obtenção de cerâmicas avançadas a base de Silício os polímeros de organossilício vem sendo usados na preparação desses materiais através de um processo de transformação do polímero em cerâmica, onde os materiais resultantes vêm sendo chamados de PDCs (2,3). As vantagens desse processo vão desde a facilidade em dar forma ao material ainda quando este se encontra na forma polimérica até a facilidade no processo de pirólise, resultando em um material com composição química extremamente controlada. Além disso, a rota PDCs também possibilita a produção de compostos cerâmicos ternários a base de Silício, como o SiCN (30-34), SiOC (35-39), quaternários como o SiBCN (14, 40-43), SiBCO (44-46), SiCNO (47-50), SiAlCN (51-54) e SiAlCO (55-58), e até compostos pentanários como o SiHfBCN (59-62) e o SiHfCNO (63-66), os quais seriam de difícil obtenção através de outros métodos de síntese. Com isso, os polímeros derivados de cerâmicas (PDCs) vem sendo amplamente estudados nos últimos 50 anos devido as suas vantagens únicas obtidas na produção de fibras, espumas, nanocompósitos e para a manufatura aditiva.

Mais recentemente, inúmeros trabalhos vem sendo desenvolvidos visando estudar a aplicabilidade dos PDCs em eletrodos de baterias íon Lítio (58, 91, 92, 265, 367, 524-533). A condutividade elétrica a temperatura ambiente intrínseca (DC) dos PDCs pode variar em até 15 ordens de magnitude (tipicamente entre 10⁻¹⁰ – 10⁻⁸ a 1 S/cm), dependendo da composição da fase e da microestrutura, as quais são determinadas pela estrutura molecular dos precursores pré-cerâmicos, pelas técnicas de processamento e pelos parâmetros de tratamento térmico (incluindo temperatura, atmosfera e tempo de tratamento) (18, 194). As características fascinantes dos PDCs, que consistem em uma matriz cerâmica à base de silício e carbono livre gerado in situ, são amplamente reconhecidas, assim como suas propriedades elétricas peculiares (537, 538).

A maioria das fases encontradas em PDCs são consideradas isolantes elétricos (como SiO₂ e Si₃N₄) ou semicondutores (como SiC, SiOxCy, SiCxNy e carbono amorfo), com condutividade elétrica DC à temperatura ambiente variando de 10⁻¹⁴ a 10⁻¹² S/cm para os isolantes e 10⁻⁴ a 10² S/cm para os semicondutores. Apenas o carbono livre segregado na forma de carbono turboestrático ou carbono grafítico em PDCs tem uma condutividade elétrica DC na faixa de 1-10⁵ S/cm [423]. Dessa forma, a condutividade elétrica dos PDCs é extremamente influenciada pela concentração e/ou evolução cristalina do carbono livre em sua microestrutura [423,539].

A influência do teor de carbono livre na condutividade elétrica do PDCs pode ser classificada em três distintos regimes (Figura 1). Em PDCs que contêm carbono livre suficiente para formar uma rede de percolação (ou seja, a concentração de carbono livre é maior que um limite de percolação, Figura 1a) o processo de condução elétrica é regido diretamente pelos portadores de carga (por exemplo, elétrons livres). Nessa situação, a teoria média efetiva (GEM) [423] pode ser usada para caracterizar a condutividade elétrica. Com isso, a condutividade elétrica média (σ) dos PDCs pode ser aproximada em função da fração de volume (ϕ) da fase de alta condutividade (ou seja, carbono livre) de acordo com a Equação 1 e 2 (540):

Equação 1

Equação 2

Figura 1. Modelos de microestrutura de PDCs sob diferentes regimes de condutividade elétrica. Nanodomínios baseados em SiC, fitas de carbono livres, e nanopartículas a-SiC são representadas por (1), (2) e (3), respectivamente [685].

Por outro lado, a condutividade em PDCs será dominada pelo comportamento semicondutor amorfo se a concentração de carbono livre for ainda menor que o limiar de percolação (ou seja, regime semicondutor). Na Figura 1c é mostrado o modelo esquemático para este regime. A dependência da temperatura na condutividade elétrica DC (σ) em semicondutores amorfos pode ser descrita segundo a Equação 3. A DC obedece à lei de Mott sob as condições de $kT \ll E_g$ (onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e E_g é a diferença de energia entre o nível de Fermi e a banda de condução).

Equação 3

Por outro lado, acredita-se que a característica semicondutora em baixas temperaturas seja explicada pelo mecanismo de variable-range hopping (VRH). Muitos estudos demonstram que o mecanismo VRH também governa o comportamento semicondutor amorfo de PDCs em baixas temperaturas [191,423,537,538,547]. A DC nessa situação onde $kT \ll E_g$; Egap exibe o comportamento de Arrhenius segundo a Equação 4. Onde E é a energia de ativação (isto é, diferença de energia entre o nível de Fermi e a banda de condução).

Equação 4

Além da quantidade de carbono livre nos PDCs a evolução estrutural dessa fase também altera consideravelmente as propriedades elétricas do material. Neste caso, a temperatura de pirólise do material é outra variável que tem influência sobre a condutividade elétrica. Esse efeito já foi amplamente estudado em diversos sistemas PDCs, como SiC (169, 188, 189), SiCO (361, 423), SiCN (191, 550, 551) e SiBCN (536). Devido à sua baixa condutividade elétrica DC (10-10 S/cm), os PDCs pirolisados em temperaturas abaixo de 600–800°C são melhor classificados como isolantes (). Para PDCs amorfos obtidos $\sim 800^\circ\text{C}$, a condutividade aumenta com a temperatura, mostrando um comportamento típico de semicondutor. Em PDCs policristalinos com uma rede de percolação de carbono livre grafitico (Figura 1), uma condução do tipo metálica (elétron) de até 1 S/cm pode ser registrada após uma pirólise em temperaturas superiores a 1200–1400°C [18].

Durante o processo de carga e descarga de uma bateria íon-Lítio, a matriz à base de silício tem o objetivo de proteger o carbono livre de danos como a esfoliação, tornando-o mais estável do que os materiais de carbono independentes [200]. Além disso, conforme discutido anteriormente [99,568,569], as propriedades químicas e físicas dos PDCs podem ser adaptadas ajustando a estrutura molecular dos polímeros iniciais e/ou alterando os parâmetros de tratamento térmico (por exemplo, temperatura, tempo de retenção e ambiente).

Baseado nesses princípios e tendo como base que as propriedades eletroquímicas dos PDCs são fortemente influenciadas pelo carbono livre presente nesse material, este trabalho propõe a otimização das propriedades eletroquímicas de PDCs através da polimerização entre a acrilonitrila e um oligosilazano comercial. Nesse sentido, a adição da acrilonitrila tem o papel de incrementar o percentual de carbono livre no material e o oligosilazano tem o objetivo de proporcionar ao material uma estrutura com estabilidade química e física, evitando dessa forma a degradação e a perda da capacidade eletroquímica ao longo dos ciclos de carga e descarga das baterias íon-Lítio (REINOLD et al., 2013; RIBEIRO, 2017; WEN et al., 2020).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar cerâmicas derivadas de polímeros (SiCN) ricas em carbono para uso em ânodos de baterias íon-lítio a partir de silazanos e acrilonitrila.

2.2 Objetivos específicos

Destacam-se como objetivos específicos do trabalho:

- Estudar a influência da composição química da mistura acrilonitrila/oligosilazano sobre as propriedades eletroquímicas dos PDCs;
- Estudar a influência da temperatura de pirólise sobre as propriedades eletroquímicas dos PDCs;
- Estudar a influência da evolução microestrutural (amorfo e cristalino) dos PDCs sobre as propriedades eletroquímicas;
- Estudar o efeito da quantidade de carbono livre sobre as propriedades eletroquímicas dos PDCs formados.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Oligosilazano ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SiN}$) comercialmente disponível (Durazane 1800, Merck kGaA, Alemanha) foi usado como polímero pré-cerâmico. Acrilonitrila 99% (Sigma-Aldrich Co. LLC, Alemanha) foi usada como monômero para a poli(acrilonitrila) (PAN). 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrile) 98% (Sigma-Aldrich Co. LLC, Alemanha), abreviado como AIBN, foi usado como iniciador da síntese. N,N-Dimethylformamide 99% (Acros Organics B.V.B.A. Bélgica), abreviado como DMF, foi usado como solvente. As estruturas químicas dos compostos usados neste trabalho são mostradas na Figura 2.

HTT1800

Acrilonitrila (AN)

AIBN

DMF

Figura 2. Estrutura química do HTT1800, Acrilonitrila (AN), inibidor (AIBN) e do solvente (DMF) (RIBEIRO, 2017).

3.2 Síntese

O polímero pré-cerâmico (HTTs 1800) juntamente com a acrilonitrila foram sintetizados usando a abordagem mencionada por (FLORES et al., 2013). Em razão de um aumento na massa molecular seguido por um aumento na reticulação da cadeia, o processo de polimerização resulta na transição de um líquido (oligosilazano) a um material com aspecto de gel ou um sólido fusível (polissilazano + PAN), dependendo da composição usada.

Devido a reatividade dos reagentes com o oxigênio um reator foi previamente aquecido, evacuado e substituída sua atmosfera por argônio, com o intuito de evitar o contato dos reagentes com ar atmosférico e umidade. Posteriormente a isso, a quantidade mencionada na Tabela 1 do oligosilazano foi inicialmente dissolvida em em 40 mL de DMF dentro de um reator circular sob agitação. A quantidade correspondente de acrilonitrila (Tabela 1) foi também adicionada a mistura. A quantidade de iniciador foi fixada em uma proporção de 0,015 mol/mol do total de grupos vinil disponíveis (acrilonitrila e/ou HTT1800). A mistura foi mantida a 75°C durante 5 h sob agitação e atmosfera de argônio.

Ao final da síntese o solvente foi extraído a 75°C sob vácuo. O material remanescente no reator foi refrigerado usando nitrogênio líquido e posteriormente mantido dentro de GloveBox em atmosfera de nitrogênio.

As composições dos materiais sintetizados neste trabalho são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Variação da fração mássica de oligosilazano e acrilonitrila usados neste trabalho.

Nomenclatura Acrilonitrila(wt. %) HTT 1800(wt. %)

An20-80Dur 20 80

An40-60Dur 40 60

An60-40Dur 60 40

An70-30Dur 70 30

An80-20Dur 80 20

3.3 Pirólise

Para a pirólise, os materiais foram transferidos para um cadinho refratário ainda na GloveBox e então inseridos em um forno Thermal Technology GmbH, série nº 106320, usando fluxo de nitrogênio de alta pureza com vazão de 150 mL/min. Os materiais foram pirolizados a 900°C, 1100°C, 1300°C e 1500°C. O aquecimento foi realizado a 5°C/min e a temperatura máxima foi mantida durante 1 h, o resfriamento foi feito de forma natural.

3.4 Caracterização

3.4.1 Análise termogravimétrica

Um dispositivo STA 449 F5 Jupiter foi usado para realizar a análise gravimétrica térmica (TGA) nos polímeros (Netzsch, Alemanha). Em um ambiente de fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, amostras pesando ~20 mg foram aquecidas em um cadinho de Al₂O₃ a uma taxa de 5 °C/min desde 25 a 1300°C.

3.4.2 FTIR

A composição dos produtos sintetizados foi determinada usando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros de FT-IR foram obtidos usando um espectrômetro Bruker Tensor 27 FT-IR com amostragem Atenuated Total Reflection (ATR) (Bruker Corporation, EUA). Os espectros foram obtidos entre comprimentos de onda variando desde 400 a 4000 cm⁻¹, usando uma resolução de 5 cm⁻¹.

4. RESULTADOS PARCIAIS

4.1 Termogravimetria

A Figura 3 mostra o comportamento da variação da massa das amostras com o aumento da temperatura de pirólise em atmosfera de nitrogênio. Os resultados mostram que a composição química influenciou o comportamento térmico dos materiais. Mais especificamente, nota-se que quanto maior o percentual de acrilonitrila usado maior foi a perda de massa na máxima temperatura, neste caso 1300°C.

Para melhor especificar essa relação a composição química de partida, no caso percentual de acrilonitrila, com a perda de massa a 1300°C. Nota-se uma relação linear entre o percentual de acrilonitrila e a perda de massa sofrida pelo material até 1300°C.

Por outro lado, nota-se também que houve estabilidade mássica dos materiais An20-80Dur e An40-60Dur após 900°C. O que sugere uma estabilidade de composição acima dessa temperatura para esses materiais. Já os materiais com percentual de acrilonitrila maior que 60% apresentaram variação de massa acima dos 900°C, com isso espera-se que a composição química se altere com a variação da temperatura de

pirólise nesses materiais.

Figura 3. Termogravimetria das amostras sintetizadas.

Figura 4. Relação entre o percentual de acrilonitrila e a perda de massa a 1300°C.

4.2 FTIR

A Figura 5 mostra o espectro de FTIR dos materiais obtidos após a síntese. O espectro de todas as amostras foram normalizados segundo a absorbância obtida para a ligação Si-CH₃ (~1250 cm⁻¹).

Os espectros mostraram variação de acordo com a composição química (Tabela 1). Notoriamente, o HTTs puro apresentou picos pronunciados relacionados as ligações do tipo N-H (~3371 cm⁻¹), Si-H (~2123 cm⁻¹) e N-H/Si-O-R (~1160 cm⁻¹). Por outro lado, a PAN pura apresentou picos pronunciados relacionados as ligações do tipo C≡N (2243 cm⁻¹), Si-CH=CH₂ (1450 cm⁻¹) e Si-O-Si (1066 cm⁻¹). Também nota-se um incremento quantitativo das ligações relacionadas ao solvente DMF com o aumento da quantidade de acrilonitrila usada inicialmente. O que indica que o processo de extração do solvente é dificultado com o aumento do percentual de acrilonitrila.

Figura 5. Espectro de ATR-FTIR dos materiais após a síntese.

A fim de correlacionar melhor a relação entre a composição e os resultados do espectro de FTIR dos materiais sintetizados foram elaborados as relações mostradas na Figura 7.

De maneira resumida, nota-se que o quantitativo das ligações químicas relacionadas ao N-H (~3371 cm⁻¹), Si-H (~2123 cm⁻¹) e N-H/Si-O-R (1160 cm⁻¹) diminuíram com o aumento do percentual de acrilonitrila. Por outro lado, nota-se que o quantitativo das ligações químicas relacionadas ao C≡N (2243 cm⁻¹), Si-CH=CH₂ (1450 cm⁻¹), Si-O-Si (1066 cm⁻¹) e relacionado ao solvente DMF (1664 cm⁻¹) aumentaram com o aumento do percentual de acrilonitrila.

A ligação química Si-O-Si (1066 cm⁻¹) denota contaminação do material provocada pelo contato com o oxigênio antes da pirólise. Os resultados mostraram que há um aumento da reatividade do material a contaminação com o oxigênio com o aumento do percentual de acrilonitrila usado como precursor.

Esses comportamentos são coerentes com as composições químicas dos precursores HTT1800 e Acrilonitrila (Figura 2), evidenciando que a metodologia usada para a síntese do material é coerente e replicável. Resultados similares também foram obtidos por (RIBEIRO, 2017).

- a)
- b)
- c)
- d)
- e)
- f)
- g)
- h)

Figura 6. Relação entre o percentual de acrilonitrila e a absorbância de cada tipo de ligação química.

5. PRÓXIMOS PASSOS

5.1 Espectroscopia Raman

Nas próximas semanas os materiais serão caracterizados com a espectroscopia Raman com o intuito de analisar a influência da composição e da temperatura de pirólise sobre a evolução microestrutural do carbono livre contido nas amostras.

5.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios X (DRX) será utilizada a fim de identificar e quantificar as fases cristalinas dos materiais obtidos após a pirólise. Um difratômetro D8 Advance XRD (Bruker, AXS, Alemanha) será utilizado nas análises.

5.3 Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos materiais desenvolvidos será analisado na Technische Universität Darmstadt (Alemanha). O contato prévio já foi

estabelecido e os materiais estarão sendo enviados nos próximos dias (Figura 7).

Figura 7. Materiais pirolisados prontos para serem encaminhados para a Technische Universität Darmstadt (Alemanha).

5.4 Caracterização microestrutural

A análise microestrutural será realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As microestruturas serão estudadas antes e após o processo de litiação e delitiação (carga e descarga/caracterização eletroquímica) a fim de verificar se a microestrutura do material sofreu algum tipo de alteração, as quais podem estar vinculadas a perdas da capacidade eletroquímica após os inúmeros ciclos de carga e descarga das baterias, como por exemplo a esfoliação do carbono livre, o que deteriora o eletrodo e provoca a perda da capacidade eletroquímica (COLOMBO et al., 2010; WEN et al., 2020).

6. CONCLUSÕES PARCIAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho tem o objetivo de estudar as propriedades eletroquímicas de PDCs (SiCN) ricos em carbono produzidos a partir de oligosilazanos (HTT 1800) e acrilonitrila.

As análises termogravimétricas mostraram perdas de massas variando entre ~30 a 50% e massa. No mesmo sentido, notou-se um incremento linear entre o percentual de acrilonitrila e a perda de massa ao final da pirólise a 1300°C.

Os resultados do FTIR mostraram que a variação da composição influenciou quantitativamente nas ligações químicas identificadas. Nesse sentido, notou-se que o quantitativo das ligações químicas relacionadas ao N-H (~3371 cm⁻¹), Si-H (~2123 cm⁻¹) e N-H/Si-O-R (1160 cm⁻¹) diminuíram com o aumento do percentual de acrilonitrila. Por outro lado, notou-se que o quantitativo das ligações químicas relacionadas ao C≡N (2243 cm⁻¹), Si-CH=CH₂ (1450 cm⁻¹), Si-O-Si (1066 cm⁻¹) e relacionado ao solvente DMF (1664 cm⁻¹) aumentaram com o aumento do percentual de acrilonitrila. A ligação química Si-O-Si (1066 cm⁻¹) denota contaminação do material provocada pelo contato com o oxigênio antes da pirólise. Os resultados mostraram que houve um aumento da reatividade do material à contaminação com o oxigênio quando o percentual de acrilonitrila foi maior.

Como perspectivas futuras citam-se as caracterizações da espectroscopia Raman, DRX, os resultados da caracterização eletroquímica e os estudos da microestrutura do material antes e após o processo de carga e descarga (litiação e delitiação) dos eletrodos produzidos com o material desenvolvido nesse projeto.

REFERÊNCIAS

COLOMBO, P.; MERA, G.; RIEDEL, R.; SORARÙ, G. D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. v. 93, n. 7, p. 1805-1837, 2010.

FLORES, O.; SCHMALZ, T.; KRENKEL, W.; HEYMANN, L.; MOTZ, G. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored meltable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. Journal of Materials Chemistry A, v. 1, n. 48, p. 15406-15415, 2013.

REINOLD, L. M.; GRACZYK-ZAJAC, M.; GAO, Y.; MERA, G.; RIEDEL, R. Carbon-rich SiCN ceramics as high capacity/high stability anode material for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, v. 236, p. 224-229, 2013/08/15/ 2013.

RIBEIRO, L. F. B. Development of a novel PAN/silazane hybrid polymer for processing of carbon-based fibers with intrinsic oxidation resistance up to 800°C. 2017. (Doutor). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis.

WEN, Q.; YU, Z.; RIEDEL, R. The fate and role of in situ formed carbon in polymer-derived ceramics. Progress in Materials Science, v. 109, p. 100623, 2020/04/01/ 2020.

PARECER CONCLUSIVO

Aprovado pela chefia em 29/08/2022 19:31:33

Avaliador: niguelfme.arruda

Informações sobre preenchimento do relatório

Preenchimento inicial	Última alteração
22/06/2022 14:19:34	25/08/2022 04:47:29