

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**POTENCIALIDADES DA TÉCNICA DE SAXS NA
CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS
POLIMÉRICOS PARA BATERIAS DE ÍON LÍTIO**

YAN FARIA GUIMARÃES SILVA

SÃO CARLOS -SP
2024

POTENCIALIDADES DA TÉCNICA DE SAXS NA CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS PARA BATERIAS DE ÍON LÍTIO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Juliano Marini

São Carlos-SP
2024



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Yan Faria Guimaraes Silva

RA: 744433

TÍTULO: Potencialidades da técnica de SAXS na caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos para baterias de íon lítio

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Juliano Marini

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 02/02/2024, 13h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Juliano Marini	10,0	10,0
Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Juliano Marini

Documento assinado digitalmente
 **JULIANO MARINI**
Data: 02/02/2024 15:05:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa

Documento assinado digitalmente
 **LIDIANE CRISTINA COSTA**
Data: 14/02/2024 10:23:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a meus pais, sem os quais eu jamais teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a meu orientador Juliano Marini, por todo suporte dado durante a graduação e pela oportunidade de poder trabalhar com ele.

A meus pais e a toda minha família, por sempre estarem do meu lado e me apoiarem em todas as minhas decisões.

A meus amigos e todas as demais pessoas que permitiram que essa caminhada fosse feliz.

E à Universidade e ao Ensino Público Brasileiro, por me proporcionarem oportunidades inimagináveis.

RESUMO

A crise climática causada pela atividade industrial humana nos moldes de produção capitalista traz cada vez mais danos ao planeta, o que gera uma demanda por tecnologias que possam mitigar esse impacto. Nesse contexto, a expansão da utilização de fontes de energia renováveis como a eólica e a solar são de grande interesse, o que traz consigo a necessidade do armazenamento de energia de forma segura e eficiente, uma vez que tratam-se de fontes de energia intermitentes. Para tal, baterias de íon lítio são candidatas promissoras, pois possuem as maiores densidades energéticas dentre os sistemas disponíveis. Porém, embora os dispositivos atuais sejam relativamente satisfatórios para eletrônicos portáteis, seu desempenho está longe de ser satisfatório para o setor de transportes. Um dos motivos é a utilização de eletrólitos líquidos, que tornam a bateria pouco segura para esse tipo de aplicação. Assim sendo, a utilização de eletrólitos sólidos poliméricos é bastante promissora, porém alguns desafios ainda persistem, como a conciliação de elevadas condutividade iônica, resistência mecânica e estabilidade eletroquímica. Nesse contexto, urge a necessidade do desenvolvimento de novos materiais. Dentre as técnicas de caracterização estrutural utilizadas para esse desenvolvimento, a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) apresenta um grande potencial pois, embora seja uma técnica de caracterização indireta, ela apresenta inúmeras vantagens como a possibilidade de realizar ensaios em condições muito diversas, variando-se condições de temperatura e podendo-se reproduzir condições muito próximas às que o material é submetido durante a aplicação. Assim sendo, o primeiro objetivo deste trabalho foi fazer um panorama geral do estado da arte do desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos, as principais estratégias utilizadas e os principais desafios enfrentados. Na sequência, uma descrição detalhada dos fundamentos da técnica de SAXS foi apresentada, o que serviu de ferramenta para a realização de dois estudos de caso baseados em trabalhos nos quais a técnica foi utilizada para caracterizar eletrólitos sólidos baseados em copolímeros em bloco. Assim, pôde-se concluir que o desenvolvimento de novos materiais que atuam como eletrólitos sólidos para baterias de íon lítio é um campo de extrema relevância no contexto da transição energética. Além disso, a técnica de SAXS possui um enorme potencial na caracterização e desenvolvimento desses materiais, pois permite uma melhor compreensão da correlação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho na aplicação final.

Palavras-chave: SAXS. Eletrólitos sólidos poliméricos. Baterias de íon lítio. Copolímeros em bloco.

ABSTRACT

The climate crisis caused by human industrial activity is increasingly damaging the planet, generating a demand for technologies that can mitigate this impact. In this context, the use of renewable energy sources such as wind and solar power is of great interest, which brings with it the need for safe and efficient energy storage, since these are intermittent energy sources. To this end, lithium-ion batteries are promising candidates, as they have the highest energy densities among the available systems. However, while current devices are relatively suitable for portable electronics, their performance is far from satisfactory for the transportation sector. One of the reasons is the use of liquid electrolytes, which make the battery unsafe for this type of application. Therefore, the use of solid polymer electrolytes is very promising, but some challenges remain, such as reconciling high ionic conductivity, mechanical resistance and electrochemical stability. In this context, there is an urgent need to develop new materials. Among the structural characterization techniques used for this purpose, the small angle X-ray scattering (SAXS) technique has great potential because, although it is an indirect characterization technique, it has numerous advantages such as the possibility of carrying out tests in very diverse conditions, varying temperature conditions and being able to reproduce conditions very close to those that the material is subjected to during application. Therefore, the first objective of this work was to provide an overview of the state of the art in the development of solid polymer electrolytes, the main strategies used and the main challenges faced. Next, a detailed description of the fundamentals of the SAXS technique was presented, which served as a tool for carrying out two case studies based on works in which the technique was used to characterize solid electrolytes based on block copolymers. It was thus concluded that the development of new materials that act as solid electrolytes for lithium-ion batteries is an extremely important field in the context of the energy transition. In addition, the SAXS technique has enormous potential in the characterization and development of these materials, as it allows a better understanding of the correlation between processing, structure, properties and performance in the final application.

Keywords: SAXS. Solid polymer electrolytes. Lithium-ion batteries. Block copolymers.

RESUMÉ

La crise climatique causée par l'activité industrielle humaine est responsable pour endommager de plus en plus la planète, ce qui génère une demande de technologies capables d'atténuer cet impact. Dans ce contexte, l'expansion de l'utilisation des sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie éolienne et solaire est d'un grand intérêt, ce qui entraîne la nécessité d'un stockage sûr et efficace de l'énergie, étant donné qu'il s'agit de sources d'énergie intermittentes. À cette fin, les batteries lithium-ion sont des candidats prometteurs, car elles présentent les densités d'énergie les plus élevées parmi les systèmes disponibles. Cependant, si les dispositifs actuels sont relativement satisfaisants pour les électroniques portables, leurs performances sont loin d'être satisfaisantes pour le secteur des transports. L'une des raisons est l'utilisation d'électrolytes liquides, qui rendent la batterie peu sûre pour ce type d'application. L'utilisation d'électrolytes polymères solides est donc très prometteuse, mais certains défis persistent, tels que la conciliation de la conductivité ionique, de la résistance mécanique et de la stabilité électrochimique. Dans ce contexte, il est urgent de développer de nouveaux matériaux. Parmi les techniques de caractérisation structurale utilisées à cette fin, la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) présente un grand potentiel car, bien qu'il s'agisse d'une technique de caractérisation indirecte, elle présente de nombreux avantages tels que la possibilité d'effectuer des tests dans des conditions très diverses, en variant les conditions de température et de pouvoir reproduire des conditions très proches de celles auxquelles le matériau est soumis lors de son application. Par conséquent, le premier objectif de ce travail était de fournir une vue d'ensemble de l'état de l'art dans le développement d'électrolytes polymères solides, des principales stratégies utilisées et des principaux défis rencontrés. Ensuite, une description détaillée des principes fondamentaux de la technique SAXS a été présentée, ce qui a servi d'outil pour réaliser deux études de cas basées sur des travaux dans lesquels la technique a été utilisée pour caractériser des électrolytes solides basés sur des copolymères en blocs. Il a ainsi été conclu que le développement de nouveaux matériaux agissant comme électrolytes solides pour les batteries lithium-ion est un domaine extrêmement important dans le contexte de la transition énergétique. En outre, la technique SAXS présente un énorme potentiel pour la caractérisation et le développement de ces matériaux, car elle permet de mieux comprendre la corrélation entre la mise en œuvre, la structure, les propriétés et la performance dans l'application finale.

Mots-clés : SAXS. Électrolytes solides polymères. Batteries lithium-ion. Copolymères en blocs.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	BATERIAS DE ÍON LÍTIO	7
2.1	Eletrólitos sólidos poliméricos	9
3	ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO – SAXS	19
3.1	Mapa de fases	21
3.2	Espalhamento por partículas individuais - Fator de forma	25
3.3	Espalhamento por um conjunto de partículas - Fator de estrutura	32
4	ESTUDO DE CASOS - COPOLÍMEROS EM BLOCO	35
4.1	Estudo do impacto da adição de um sal de lítio e da temperatura	35
4.2	Estudo da morfologia de um eletrólito polimérico <i>in operando</i>	39
5	CONCLUSÕES	43
6	REFERÊNCIAS	45
7	APÊNDICE	49

1. INTRODUÇÃO

É um fato conhecido pela ciência que o aquecimento global é inequivocamente causado pelas atividades humanas, principalmente através da emissão de gases de efeito estufa (GEE), o que fez com que a temperatura da superfície global atingisse, em 2011-2020, uma média 1,1°C superior àquela de 1850-1900^{1,2}, como indicado na Figura 1. Segundo o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) de 2023², a mudança climática causou danos substanciais e perdas cada vez mais irreversíveis a ecossistemas terrestres, de água doce, costeiros e de oceano aberto, sendo que a extensão e a magnitude desses impactos foram maiores do que os estimados em relatórios anteriores.

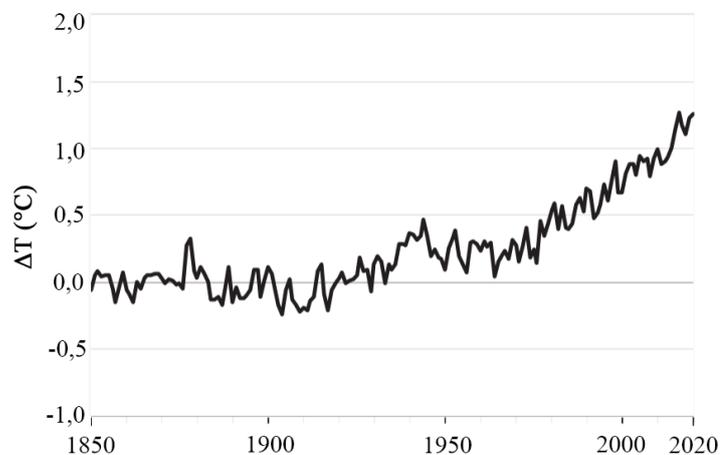


Figura 1: Desvio global da temperatura média do ar na superfície da terra e da água na superfície do mar em relação à média de 1850-1900 (adaptado)²

Ainda de acordo com o relatório do IPCC de 2023², extremos e ondas de calor se tornaram mais frequentes e mais intensos na maioria das regiões terrestres desde a década de 1950, e outras consequências meteorológicas como precipitações intensas, secas e ciclones tropicais também foram atribuídas à atividade humana. Essas mudanças têm grande impacto nos diferentes ecossistemas do planeta, desde deslocamentos de espécies em direção aos polos e a regiões de maior altitude até eventos de mortalidade em massa responsáveis por perdas locais de centenas de espécies. Tais impactos afetam diretamente a civilização humana, reduzindo a segurança hídrica e alimentar, pois, embora a produtividade agrícola geral tenha aumentado, a mudança climática desacelerou seu crescimento global nos últimos 50 anos, com impactos negativos principalmente em regiões de latitude média e baixa. Todas essas consequências afetam de forma significativa a vida humana e já geram migrações involuntárias em diversas regiões do planeta, com as comunidades mais vulneráveis sendo afetadas de forma desproporcional.

Como dito, a emissão de gases de efeito estufa é a principal causa do aquecimento global. Essas emissões continuaram aumentando continuamente ao longo dos anos como mostrado na Figura 2a. Tomando o ano de 2019 como base, pode-se observar na Figura 2b que o setor com maiores emissões de GEE foi o de produção de energia (34%), seguido pela indústria (24%), agricultura (22%), transporte (15%) e edifícios e construções (6%)². Ainda no ano de 2019, analisando a consumação primária de energia* a nível mundial, nota-se que cerca de 84% desse consumo foi proveniente da queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), enquanto apenas 16% tiveram origem em fontes consideradas de baixa emissão de carbono (nuclear, hidrelétrica, eólica, solar, biocombustíveis, geotérmica, biomassa e marés)³, como indicado na Figura 2c.

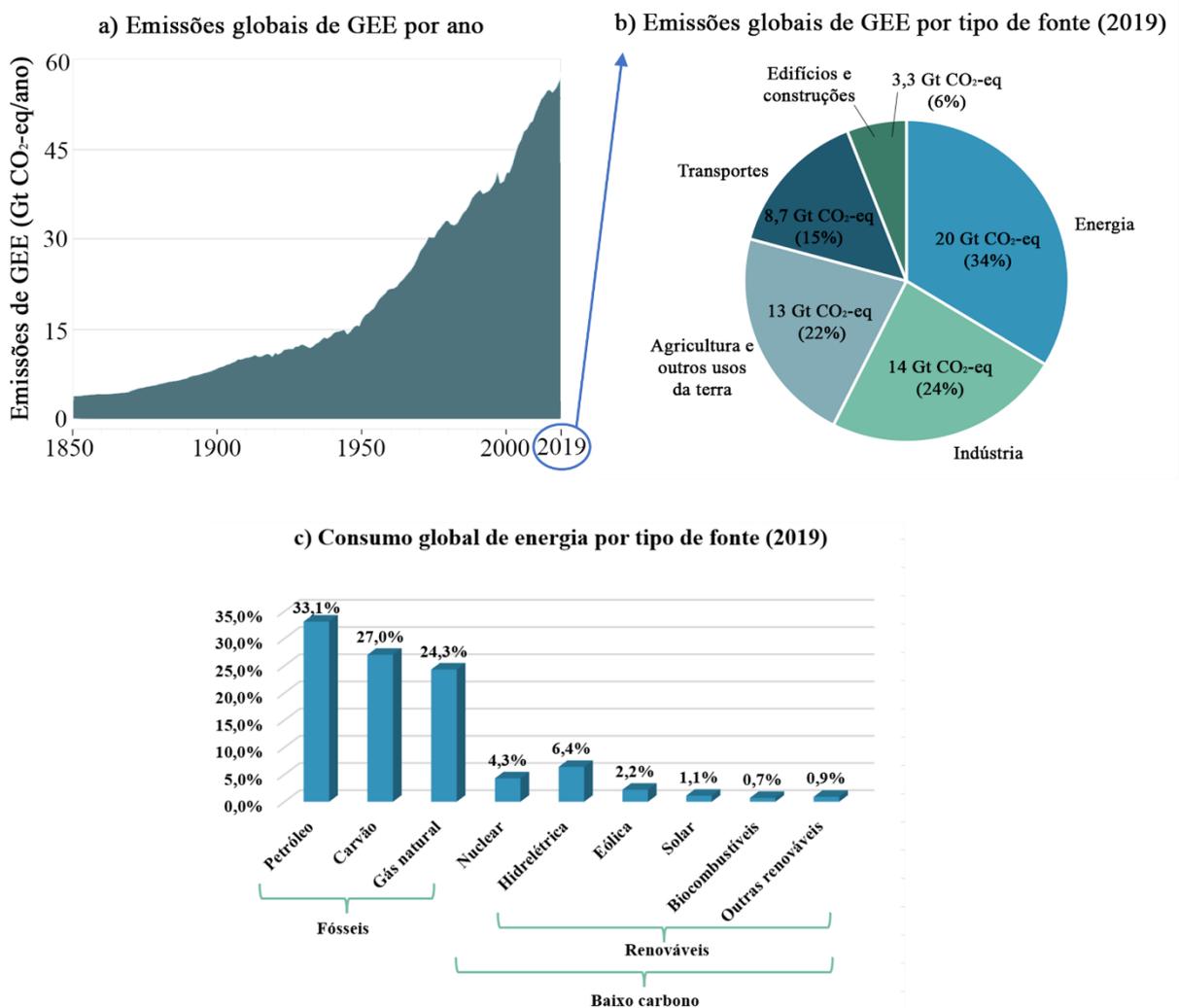


Figura 2: Dados relativos a a) emissões globais de gases de efeito estufa (GEE) por ano (adaptado)²; b) emissões globais de GEE no ano de 2019 categorizados por tipo de fonte²; c) consumo global de energia no ano de 2019 por tipo de fonte³

*A consumação primária de energia é calculada com base no "método de substituição", que leva em conta as ineficiências na produção de combustíveis fósseis, convertendo a energia não fóssil nos insumos energéticos necessários se eles tivessem as mesmas perdas de conversão que os combustíveis fósseis.

Esses últimos dados mostram que a descarbonização do setor energético é de extrema urgência. Embora alguns danos causados pela atividade humana já sejam irreversíveis, é possível mitigá-los, seja diminuindo a consumação energética, seja desenvolvendo novas tecnologias e optando por fontes renováveis com baixa emissão de carbono. Diminuir o consumo de energia envolve desde a mudança de hábitos individuais até alterações mais radicais no atual sistema de produção capitalista. Já em relação à substituição das fontes de energia fósseis, fontes renováveis como a solar e a eólica são alternativas promissoras. Embora ainda representem uma pequena parcela da produção energética, elas foram as que mais cresceram nos últimos anos e tornam-se cada vez mais competitivas economicamente.^{2,3} A Figura 3a mostra como ambas as fontes cresceram significativamente nos últimos 20 anos, enquanto fontes como petróleo, carvão e gás natural chegaram a apresentar anos de queda (crescimento anual negativo). A Figura 3b mostra os custos globais por unidade de energia elétrica gerada (USD por MWh) pelas fontes solar e eólica (terrestre) nas últimas duas décadas. A drástica queda em ambos os custos (~85% para a solar e ~55% para a eólica entre 2010 e 2019²), aliada ao aumento gradual do preço dos combustíveis fósseis ao longo dos anos⁴, fez com que a produção de energia por tais tecnologias apresentassem custos similares à produção de energia por combustíveis fósseis em 2020. Essa queda fez com que a adoção dessas tecnologias crescesse exponencialmente nas últimas duas décadas, com os dados mostrando que, em algumas regiões e setores, a manutenção de sistemas com elevadas emissões de GEE pode ser mais cara do que a transição para sistemas de baixa emissão.² Porém, ainda existe certa resistência à adoção dessas tecnologias em larga escala (principalmente em países em desenvolvimento⁵), o que é devido principalmente a um elevado custo de instalação⁶ e ao poder econômico e político exercido por empresas tradicionais, como as grandes petrolíferas.

Embora fontes renováveis como a solar e a eólica sejam muito promissoras, elas apresentam certas limitações tecnológicas que ainda precisam ser superadas. Instalações para geração de energia solar, por exemplo, exigem enormes áreas, em média de 4 a 6 acres por MW de energia. Além disso, painéis solares são feitos de metais raros como prata, telúrio e índio, o que dificulta sua reciclagem após seu uso.⁶ Em relação à produção de energia eólica, além de ser uma fonte de poluição sonora e visual e poder oferecer certo risco a animais como pássaros, há evidências de que o uso em larga escala de usinas eólicas pode causar alterações climáticas locais devido à extração de energia cinética dos ventos e da alteração do transporte turbulento de ar na camada limite da atmosfera.^{7,8}

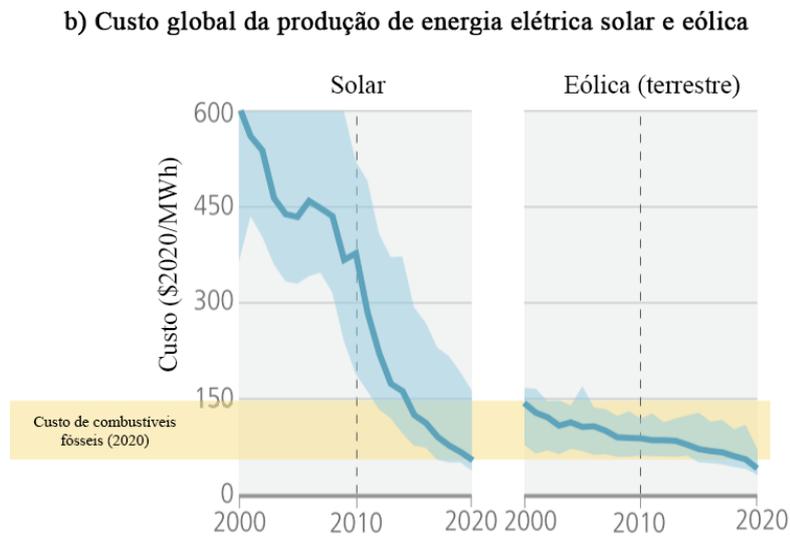
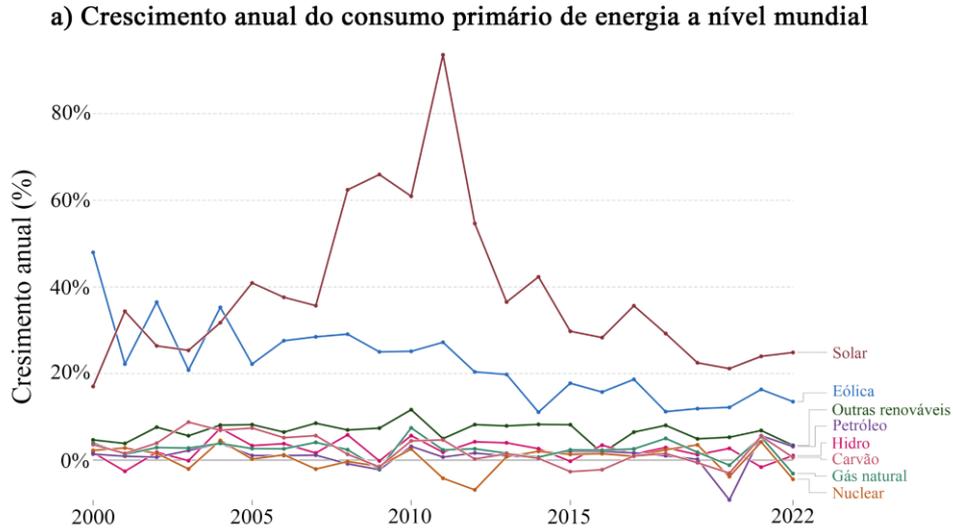


Figura 3: a) Crescimento anual do consumo primário de energia a nível mundial ⁹; b) Custo global da produção de energia elétrica solar e eólica (terrestre) em USD (2020) por MWh ²

Uma limitação comum às duas tecnologias é o fato de ambas serem naturalmente intermitentes, sendo reféns de fatores meteorológicos, climáticos e da alternância entre o dia e a noite. Isso faz com que o armazenamento seguro e eficaz de energia proveniente de tais fontes seja de extrema importância. Dentre as tecnologias desenvolvidas nas últimas décadas, as baterias de íon-lítio estão entre as mais promissoras.^{10,11}

Nesse contexto, este trabalho visa correlacionar o campo de desenvolvimento de novos materiais para o setor energético com a técnica de caracterização de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Assim sendo, os vértices do tetraedro da Engenharia de Materiais são

bastante explorados, com um enfoque na aresta estrutura-propriedades. Portanto, através de uma revisão bibliográfica, esse trabalho tem como objetivo evidenciar as potencialidades da técnica de SAXS na caracterização e desenvolvimento de novos materiais poliméricos que atuem como eletrólitos sólidos para baterias de íon-lítio.

De início, é feita uma breve explicação sobre o funcionamento das baterias de íon lítio, ressaltando suas vantagens e limitações. Dentre as limitações, o uso de eletrólitos líquidos se destaca, pois torna esses dispositivos pouco adequados para o uso no setor de transportes. Uma possível solução é a substituição desses eletrólitos por eletrólitos sólidos poliméricos e, logo, uma subseção é dedicada ao estado da arte do desenvolvimento desses materiais. Nesse contexto, a técnica de SAXS se destaca, pois, embora seja uma técnica de caracterização indireta, ela apresenta inúmeras vantagens como a possibilidade de realizar ensaios em condições muito diversas, variando-se condições de temperatura e podendo-se reproduzir condições muito próximas às que o material é submetido durante a aplicação.

Na sequência, uma seção é dedicada à fundamentação teórica presente por trás da técnica de SAXS, em que conceitos matemáticos são muito importantes para a interpretação dos resultados. Por fim, foram realizados dois estudos de caso baseados em trabalhos nos quais a técnica foi utilizada para caracterizar eletrólitos sólidos baseados em copolímeros em bloco, situação em que fica evidente o potencial dessa técnica.

Assim sendo, esse trabalho coloca em evidência a importância do desenvolvimento de novos materiais que atuam como eletrólitos sólidos para baterias de íon lítio e as potencialidades da técnica de SAXS nesse contexto. Além disso, ele permite uma compreensão detalhada dos fundamentos teóricos da técnica de SAXS que, apesar de se mostrar muito útil na correlação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho na aplicação final, é pouco explorada durante o curso de graduação em Engenharia de Materiais.

2. BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Baterias de íon-lítio recarregáveis foram comercializadas pela primeira vez em 1991 pela Sony® e atualmente compõem desde dispositivos eletrônicos portáteis como celulares e computadores, até veículos elétricos. Essas baterias são capazes de converter energia química diretamente em energia elétrica através de reações de oxirredução. O princípio de funcionamento de uma célula eletroquímica está esquematizado na Figura 4, sendo que, geralmente, para atingir a voltagem desejada, é necessário que uma bateria possua várias células. Os dois eletrodos são separados por um eletrólito cuja função é conduzir os íons Li^+ e impedir a passagem de elétrons (para que não haja curto-circuito). Durante o carregamento da bateria (Figura 4b), íons Li^+ movem-se do cátodo para o ânodo, onde são reduzidos e armazenados na forma de compostos com carbono (LiC_6), estanho ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) ou silício ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). Já durante o descarregamento (Figura 4a), os átomos de lítio se oxidam espontaneamente no ânodo e atravessam o eletrólito para serem incorporados ao cátodo sob a forma de óxidos metálicos como o óxido de lítio e cobalto (LiCoO_2) ou óxidos de lítio, níquel, cobalto e manganês ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$). Os elétrons gerados no ânodo durante o descarregamento movem-se em direção ao cátodo através de um circuito externo, de onde é possível extrair energia elétrica.¹⁰⁻¹³

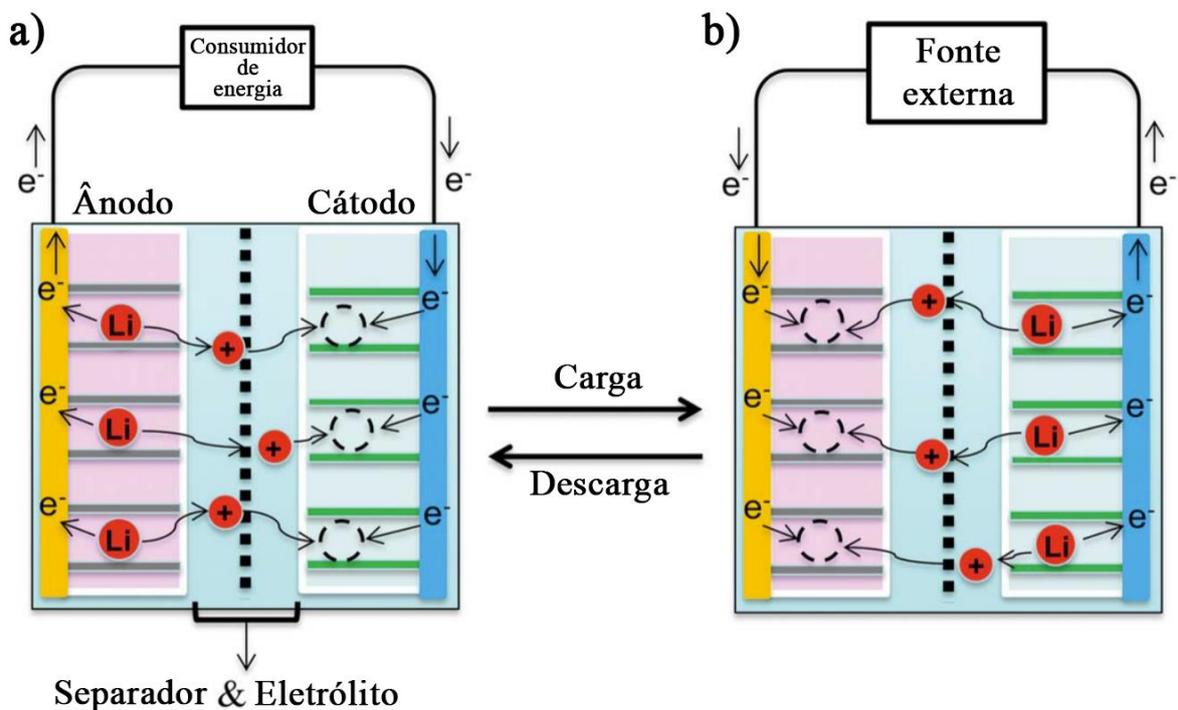


Figura 4: Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-lítio recarregável (adaptado)¹¹

Quando comparado a outros sistemas eletroquímicos, as principais vantagens desse tipo de dispositivo são a elevada densidade de energia (relação entre a quantidade de energia armazenada e a massa do dispositivo), longa vida útil e baixa taxa de autodescarga (perda de carga enquanto o dispositivo não está em uso).¹¹ Zu et al.¹⁴ analisaram 1172 sistemas eletroquímicos com diferentes metais (Li, Na, Mg, Al, Zn, entre outros) atuando como portadores de carga. Eles mostraram através de cálculos termodinâmicos que, para sistemas de oxirredução do mesmo tipo, aquelas cujo o lítio era o metal portador de carga apresentavam as maiores densidades de energia gravimétrica (Wh/kg), o que é muito promissor para aplicações de transporte, por exemplo.

No entanto, embora baterias de íon-lítio atuais sejam relativamente satisfatórias para eletrônicos portáteis, seu desempenho está longe de ser satisfatório para automóveis, principalmente em termos de densidades de energia, potência e segurança. Dentro da bateria, a composição e estrutura dos eletrodos são os fatores limitantes em termos de capacidade geral, ou seja, densidade de energia e ciclabilidade. A natureza eletrólito, por outro lado, determina a densidade de corrente (potência), a estabilidade e a segurança da bateria. Analisando a literatura, nota-se que, embora os eletrodos tenham sido objeto de extensa análise, apenas uma atenção limitada foi dedicada aos eletrólitos.¹²

Atualmente, as baterias de íon-lítio comerciais utilizam eletrólitos líquidos compostos por sais de lítio dissolvidos em líquidos orgânicos polares, que apresentam alta condutividade ($1 - 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ para soluções 1M à temperatura ambiente¹⁵) e excelente molhabilidade nas superfícies dos eletrodos. Esses líquidos são absorvidos em um separador (comumente filmes porosos de PP ou PE) responsável por proteger o sistema de curtos-circuitos sem dificultar o fluxo iônico. Porém, este tipo de eletrólito possui inúmeras desvantagens, pois eles apresentam instabilidades eletroquímicas, podendo trazer riscos. Isso porque os ânions orgânicos dos sais de lítio e os solventes utilizados podem vir a reagir com os eletrodos, degradando-os, o que resulta em uma grande perda de capacidade. Além disso, essas reações podem ser altamente exotérmicas e podem gerar gases como subprodutos, o que eleva a pressão do dispositivo, levando a explosões, que não são raras. Finalmente, deve-se levar em consideração o fato de que a utilização de eletrólitos líquidos exige uma maior vedação da bateria, o que eleva a complexidade de tais sistemas.^{12,13}

Um outro grande problema relacionado à utilização de eletrólitos líquidos está na limitação da escolha da composição do ânodo. A Tabela 1 mostra a capacidade (mAh de carga armazenada

por g de material no estado completamente carregado da bateria) para diferentes composições de ânodo. Embora um ânodo de lítio metálico apresente a maior densidade de energia dentre todos, ele não pode ser utilizado em um sistema contendo um eletrólito líquido. Isso porque, nesse sistema, durante o carregamento da bateria, íons Li^+ são reduzidos em lítio metálico e depositados no ânodo. Em altas densidades de corrente, um gradiente de concentração de Li^+ é formado, o que faz com que o lítio metálico seja depositado no ânodo na forma de dendritas. Essas dendritas, além de serem eletroquimicamente inativas, reduzindo a vida útil da bateria, podem crescer através do eletrólito líquido, ao longo dos ciclos de carga e descarga, até atingir o cátodo, causando curto-circuito com um consequente sobreaquecimento da bateria.^{11,13,16,17}

Tabela 1: Capacidade de armazenamento de carga para diferentes tipos de ânodos de baterias de íon-lítio (adaptado)¹¹

Material do ânodo	Estado completamente carregado	Capacidade (mAh/g)
Lítio metálico	Li	3860
Grafite	LiC_6	372
Estanho	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	790
Silício	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	2010

Nesse contexto, surge o interesse da utilização de eletrólitos sólidos, pois estes são mais estáveis termicamente e eletroquimicamente, o que resulta em uma maior segurança. Além disso, caso possuam resistência mecânica suficiente, eles podem inibir o crescimento de dendritas, permitindo o uso de ânodos de lítio metálico, o que aumentaria significativamente a densidade de energia de tais dispositivos.^{11,13,16}

2.1. Eletrólitos sólidos poliméricos

Dentre as alternativas a eletrólitos líquidos disponíveis, eletrólitos constituídos de sais de lítio dissolvidos em matrizes poliméricas aparecem como candidatos promissores. Além das vantagens já citadas em utilizar-se eletrólitos sólidos em termos de segurança, eletrólitos sólidos poliméricos (ESPs) possuem fácil processabilidade e alta flexibilidade, o que resulta em uma menor resistência interfacial com os eletrodos quando comparados a eletrólitos cerâmicos inorgânicos.^{13,18} Porém, sistemas poliméricos clássicos não são comumente aplicados pois possuem condutividades iônicas abaixo do requisito para baterias comerciais (pelo menos

$0,1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente¹⁹). Atualmente, empresas como a Bluestorage® (grupo Bolloré®) já produzem baterias de íon lítio constituídas de ânodos de lítio metálico e eletrólitos poliméricos 100% sólidos fabricados por extrusão (*Lithium Metal Polymer technology - LMP*®), com mais de 500 ônibus elétricos operando com essas baterias.^{20,21} Porém, para atingir o requisito mínimo de condutividade, essas baterias precisam operar entre 70 e 80°C e, logo, esses sistemas precisam utilizar parte da energia armazenada para manter a temperatura elevada.²²

A família de eletrólitos poliméricos mais importante é a baseada em matrizes de poli(óxido de etileno) – PEO¹⁸, cuja estrutura química está representada na Figura 5a. O PEO é um polímero semicristalino que possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60°C e uma temperatura de fusão (T_m) de aproximadamente 65°C.¹² A função polar éter ($-O-$) presente nesse polímero é capaz de se coordenar com íons Li^+ através de interações coulombianas, causando uma dissociação entre o íon lítio e o ânion do sal. Nesse processo, a fase amorfa do PEO atua como um solvente, dissolvendo o sal de lítio. Além do átomo de oxigênio presente na função éter, outros átomos podem atuar da mesma forma como o nitrogênio presente na função imida ($-NH-$) e o enxofre presente na função tiol ($-S-$). As diferentes composições de PEO com sais de lítio já estudados possuem condutividades iônicas que podem variar significativamente, sendo que o sistema que geralmente apresenta as maiores condutividades são aqueles contendo o bis(trifluorometanossulfonil)imida de lítio (LiTFSI) como sal²³, cuja estrutura está representada na Figura 5b. Quando um sistema PEO- Li^+ é submetido a um campo elétrico, os íons Li^+ migram de um ponto de coordenação a outro ao longo das cadeias poliméricas, como ilustrado pela Figura 5c. Esse mecanismo de condução iônica ocorre somente nas zonas amorfas da massa polimérica em temperaturas acima de T_g , cenário em que há volume livre e mobilidade suficientes.¹³ Nesse contexto, a baixa T_g do PEO é uma grande vantagem, pois as cadeias poliméricas da fase amorfa possuem mobilidade significativa mesmo a temperatura ambiente. Porém, a presença considerável de domínios cristalinos de elevado empacotamento faz com que esse material apresente uma baixa condutividade iônica à temperatura ambiente ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)¹⁵. Acima da temperatura de fusão cristalina, por volta de 80-90°C, a condutividade aumenta, podendo atingir valores de até $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, o que é comparável aos valores apresentados por eletrólitos líquidos. Entretanto, a ausência de regiões cristalinas rígidas faz com que as propriedades mecânicas diminuam consideravelmente, o que reduz a eficácia do eletrólito em impedir o crescimento de dendritas de lítio metálico.¹²

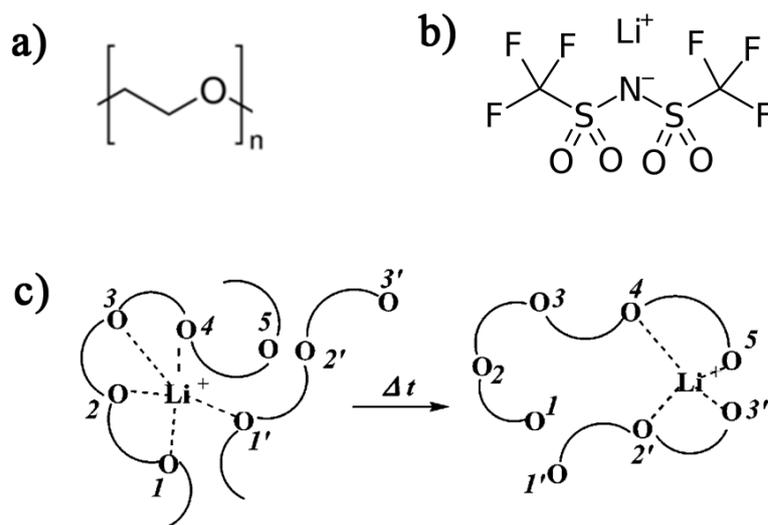


Figura 5: a) Estrutura química do poli(óxido de etileno); b) estrutura química do LiTFSI; c) esquema do mecanismo de condução de íons lítio através de uma estrutura poliéter (adaptado)¹⁵

Outros tipos de polímeros também têm sido estudados, porém todos possuem as mesmas limitações já citadas para o PEO, principalmente em relação à baixa condutividade a temperatura ambiente. Dentre os sistemas mais estudados podemos citar copolímeros contendo óxido de etileno e etileno glicol como comonômeros²³, poliésteres, policarbonatos e sistemas contendo poliácridonitrila (PAN) e polimetilmetacrilato (PMMA)¹⁸. No geral, todos esses outros sistemas poliméricos possuem condutividades da mesma ordem de grandeza do PEO²³ e cada um possui suas particularidades.

Para superar as limitações apresentadas por eletrólitos sólidos poliméricos, diversas estratégias podem ser empregadas para aumentar a condutividade iônica e reduzir a temperatura mínima de uso sem que as propriedades mecânicas sejam deterioradas. Dentre elas, podemos citar a adição de plastificantes, elaboração de compósitos e copolímeros.

L. Z. Fan et al.²⁴ estudaram o efeito da incorporação do plastificante sólido succinonitrila ($N \equiv C - (CH_2)_2 - C \equiv N$) em matrizes de PEO com quatro sais de lítio diferentes ($LiCl$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$ e $LiBETI$), com proporções molares de PEO:SN:LiX de 16:10:1. De início, em composições sem a presença de plastificante, já é possível analisar as diferenças de condutividades entre as composições de PEO com diferentes sais, que seguem a seguinte ordem $\sigma_{LiBETI} > \sigma_{LiPF_6} > \sigma_{LiCF_3SO_3} > \sigma_{LiCl}$. Essa diferença de condutividade é bastante significativa ($\sigma_{LiBETI}/\sigma_{LiCl} \sim 10^4$ a T_{amb}) e é devida à capacidade de dissociação do sal na matriz de PEO e ao tamanho do ânion e sua capacidade em reduzir a cristalinidade da matriz ($\% \chi_{PEO+LiBETI} = 22\%$ e $\% \chi_{PEO+LiCl} = 73\%$). A adição do plastificante foi responsável por aumentar

significativamente a condutividade de todas as composições em toda a faixa de temperatura estudada (-20 a 80°C). Esse aumento pode ser atribuído à diminuição de cristalinidade da matriz (o que ocorreu, de forma moderada, somente para as composições contendo $LiPF_6$ e $LiBETI$) e à capacidade do plastificante (altamente polar) em atuar como solvente para os sais de lítio (capacidade de solvatação superior à do PEO). Para a composição $PEO + SN + LiBETI$ a condutividade a temperatura ambiente atingiu valores de aproximadamente $0,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, o que atende ao requisito mínimo de $0,1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.¹⁹ Embora o autor não tenha reportado dados referentes às propriedades mecânicas e eletroquímicas das composições, a estratégia de adição de plastificantes geralmente resulta em filmes com propriedades mecânicas limitadas e maior reatividade com ânodos de lítio metálico, o que faz com que esses eletrólitos possuam desempenho inferior e coloca em evidência a necessidade da adoção de estratégias adicionais.^{25,26}

Uma alternativa à utilização de plastificantes é a elaboração de compósitos com cargas cerâmicas inertes. Já foi demonstrado que cargas cerâmicas inertes nanométricas (como Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2)¹³ atuam inibindo a cristalização de matrizes de eletrólitos a base de PEO, aumentando a condutividade iônica, a estabilidade mecânica e a estabilidade eletroquímica face a um ânodo de lítio metálico.^{25,26} Scrosati et al.²⁷ estudaram eletrólitos compostos de PEO dopado com $LiClO_4$, com proporções molares de grupamentos éter para íons lítio de 8:1 e 30:1. A partir desses sistemas, foram preparados nanocompósitos contendo 10% em massa de SiO_2 (7 nm) e TiO_2 (13 nm). A Figura 6 mostra os resultados de condutividade iônica em função da temperatura (medidos durante o resfriamento) para três composições diferentes. Analisando a curva da composição sem adição de carga cerâmica, nota-se uma queda brusca (aproximadamente uma ordem de grandeza) de condutividade entre 60 e 50°C. Essa queda corresponde à cristalização do material, que reduz a fração de fase amorfa disponível para a condução e adiciona obstáculos ao longo do caminho dos íons Li^+ . Além disso, nota-se que a adição da carga cerâmica impede a cristalização da matriz nessas condições, o que faz com que os compósitos não apresentem essa queda brusca de condutividade. Isso faz com que os compósitos apresentem uma condutividade quase 40 vezes maior que a composição virgem a temperatura ambiente. Porém, o aumento da condutividade não pode ser atribuído somente à retenção da fase amorfa causada pela adição da carga, pois a condutividade dos compósitos também é superior mesmo em temperaturas acima de T_m . Esse fenômeno é resultado de interações induzidas por reações ácido-base de Lewis entre a superfície da carga e segmentos de PEO. Grupos superficiais como hidroxilas ($-OH$) presentes na superfície da sílica são ácidos

de Lewis e podem competir com os cátions Li^+ para formar complexos com as cadeias poliméricas. Logo, esses grupos superficiais podem atuar como centros de ancoramento para segmentos de PEO, criando caminhos de condução para os íons Li^+ na superfície da carga cerâmica. Além disso, são essas interações que provavelmente competem com a tendência à cristalização do polímero em temperaturas abaixo de $60^\circ C$, estabilizando a fase amorfa a temperatura ambiente. Embora o autor também não tenha reportado dados referentes às propriedades mecânicas dos filmes, a adição de cargas cerâmicas tende a elevar o módulo de armazenamento do material, ancorando a matriz 100% amorfa em temperaturas acima de T_g .

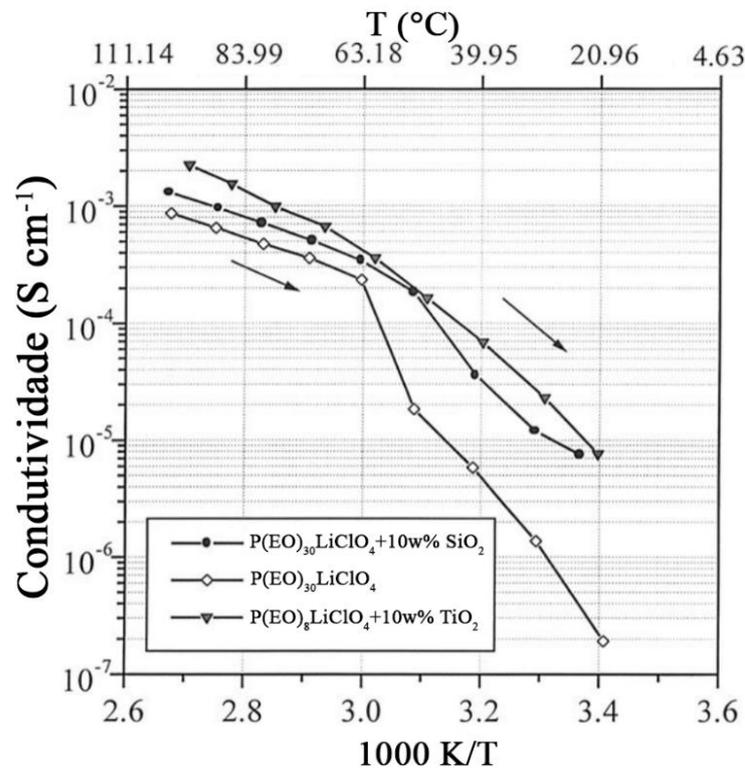


Figura 6: Gráfico de Arrhenius (condutividade vs temperatura) para a condutividade de três composições de eletrólitos (adaptado)²⁷

Esse mesmo fenômeno também foi evidenciado por Jayathilaka et al.²⁵, que estudaram o efeito da adição de uma carga de Al_2O_3 (tamanho de partícula de $104 \mu m$ e tamanho de poros de $5,8 \text{ nm}$) a uma matriz de $PEO + LiTFSI$ (9:1). Nesse caso, a dopagem com $LiTFSI$ já foi responsável por inibir totalmente a cristalização da matriz de PEO, obtendo-se filmes totalmente amorfos a temperatura ambiente. Isso é causado pelo ânion desse sal, que atua como plastificante da matriz. Ao adicionar 10%w de Al_2O_3 com diferentes tipos de superfície (neutra, básica, levemente ácida e ácida), nota-se um aumento de condutividade para todas as

composições. O maior aumento ocorre para a alumina com superfície ácida, atingindo o valor de $2,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (medido durante o resfriamento) a temperatura ambiente, valor aproximadamente 5 vezes maior que a matriz virgem e que atinge o requisito mínimo da aplicação.

Uma outra possível estratégia para melhorar a resistência mecânica desses eletrólitos poliméricos (aumentando sua resistência ao crescimento de dendritas de lítio metálico) e ao mesmo tempo dificultar a cristalização do polímero condutor é através da utilização de copolímeros em bloco. Esses copolímeros são geralmente constituídos de blocos de meros capazes de solvatar e conduzir íons Li^+ (como o PEO, por exemplo) e blocos de meros responsáveis por dar rigidez ao material (como o PS, por exemplo). Esses materiais geralmente apresentam uma nanoseparação de fase que deve ser controlada para otimizar as propriedades finais. Isso porque o melhoramento das propriedades mecânicas, causado pela adição de uma fase rígida não-condutora, geralmente resulta em um sacrifício de uma parte da condutividade apresentada pela fase condutora isolada.¹¹ Esse sacrifício pode ser descrito pela Equação 1, em que $\sigma(T)$ é a condutividade do copolímero em bloco (que varia com a temperatura), $\sigma_c(T)$ é a condutividade intrínseca da fase condutora, ϕ_c é a fração volumétrica da fase condutora e f é um fator referente à morfologia, que varia com a geometria e conectividade da fase condutora. A Figura 7a apresenta algumas morfologias comumente apresentadas por copolímeros em bloco, em que A é a fase rígida e B é a fase condutora. A figura também apresenta os respectivos valores teóricos de f para cada morfologia, que foram calculados por Sax et al..²⁸ É importante ressaltar que essa separação de fases ocorre na escala nanométrica. Na morfologia esférica $f_{ideal} = 0$ pois não existem caminhos efetivos da fase B que permitam a condução iônica. Já para a morfologia lamelar, por exemplo, $f_{ideal} = 2/3$ pois, em média, 2/3 dos domínios estão orientados em uma direção que contribui efetivamente para a condução, como ilustrado pela Figura 7b. Assim sendo, teoricamente, morfologias co-contínuas apresentam um melhor compromisso entre propriedades mecânicas e condutividade iônica devido à percolação das duas fases ($f_{ideal} = 1$). Porém, na prática, os valores experimentais de f tendem a ser significativamente inferiores aos teóricos e, no geral, morfologias lamelares apresentam desempenho semelhante a morfologias co-contínuas.²⁹

$$\sigma(T) = f \phi_c \sigma_c(T) \quad (1)$$

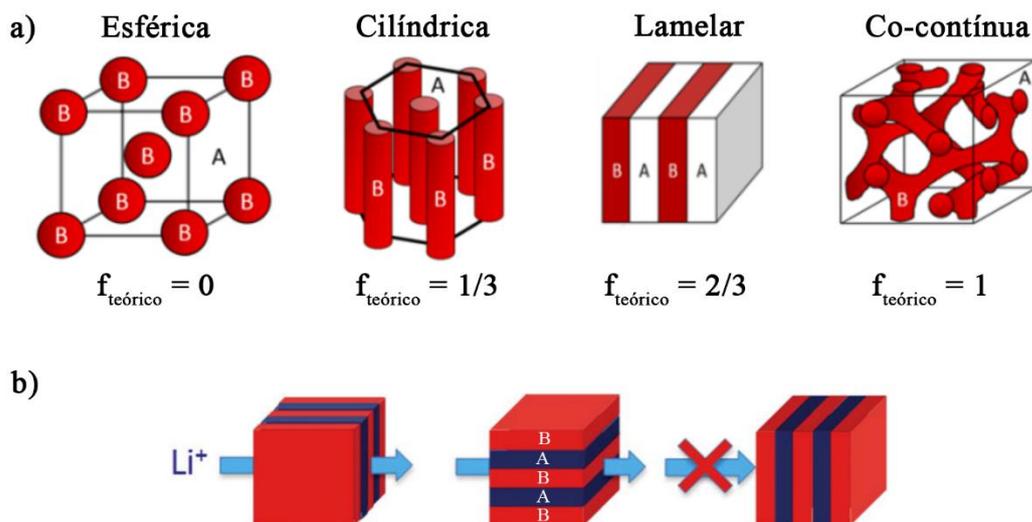


Figura 7: a) Morfologias comumente apresentadas por copolímeros em bloco na escala nanométrica (adaptado)³⁰; b) esquema mostrando orientações favoráveis e desfavoráveis à condução iônica em uma morfologia lamelar (adaptado)¹¹

Embora, como dito anteriormente, a principal motivação em utilizar-se eletrólitos sólidos seja impedir o crescimento de dendritas de lítio metálico, poucos artigos apresentam resultados de testes *in situ*, que submetem os eletrólitos a ciclos de carga e descarga em baterias possuindo ânodo de lítio metálico, para avaliar essa capacidade. Alguns estudos sequer apresentam dados sobre as propriedades mecânicas, se limitando apenas à condutividade iônica e outros ensaios eletroquímicos. Uma avaliação mais completa dessas propriedades foi realizada por Khurana et al.¹⁶, que sintetizaram um copolímero reticulado de PE/PEO, cuja estrutura está representada na Figura 8. Foram testadas composições com diferentes tamanhos de segmentos de cada polímero e todos eles foram dopados com LiTFSI numa proporção [EO]:[Li] de 18:1. A incorporação de oligômeros de PEG ($M_n = 275g\ mol^{-1}$) com efeito plastificante também foi avaliada. Os copolímeros com melhor condutividade iônica foram aqueles contendo segmentos de PEO com 76 unidades de repetição e segmentos de PE com 18-34 unidades de repetição (PEO₇₆PE₁₈₋₃₄). Nesse caso, antes da adição de plastificante, a condutividade iônica medida a 25°C foi de, em média, $2,7 \cdot 10^{-2}\ mS \cdot cm^{-1}$, o que é quase 4 vezes maior que a condutividade do PEO homopolímero nas mesmas condições e mesma concentração de [EO]:[Li]. Embora essa composição do copolímero reticulado também apresentasse cristais de PEO, a temperatura de fusão medida foi de aproximadamente 25°C. Na sequência, foram adicionadas diferentes concentrações (0-39 %w) de PEG ao copolímero PEO₇₀PE₃₄, o que reduziu a T_g (de -47°C [0%PEG] para -65°C [39%PEG]) e a T_m (de 20°C [0%PEG] para 14°C [39%PEG]) dos

segmentos de PEO. Como consequência, a condutividade a 25°C aumentou significativamente, atingindo valores de aproximadamente $0,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ para as composições com 31 e 39% de PEG, o que atinge o requisito mínimo da aplicação. A fim de verificar a resistência do eletrólito ao crescimento de dendritas, a composição $\text{PEO}_{70}\text{PE}_{34}\text{PEG}_{31\%}$ foi testada em uma célula simétrica Li/SPE/Li em modo galvanostático (densidade de corrente constante), em que ciclos de carga e descarga de 3 horas foram realizados alternadamente a 90°C. O teste foi dimensionado de forma que as quantidades de lítio transportadas durante cada ciclo fossem suficientes para produzir dendritas capazes de atravessar o eletrólito e causar um curto-circuito na célula. A eficiência foi medida em termos da quantidade total de carga transportada pelo eletrólito até o momento de falha da célula. Para a composição em questão, foi obtido um valor de eficiência de 1790 C/cm^2 para uma densidade de corrente de $0,26 \text{ mA/cm}^2$, o que é duas ordens de grandeza superior a um PEO homopolímero ($10 - 20 \text{ C/cm}^2$), ambos medidos sob as mesmas condições de ensaio. Segundo o autor, esse valor reportado para o copolímero reticulado é o maior já reportado na literatura (até a data de publicação do artigo). Porém, embora esse material tenha apresentado elevada resistência ao crescimento de dendritas de lítio, ele apresentou um módulo de cisalhamento moderado ($G' \approx 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a 90°C). O bom desempenho *in situ* pode ser explicado pela rede nanoporosa tortuosa da fase condutora (induzida pela presença das reticulações e da fase PE) que, embora facilite o transporte dos íons, dificulta o crescimento de dendritas de tamanho micrométrico.

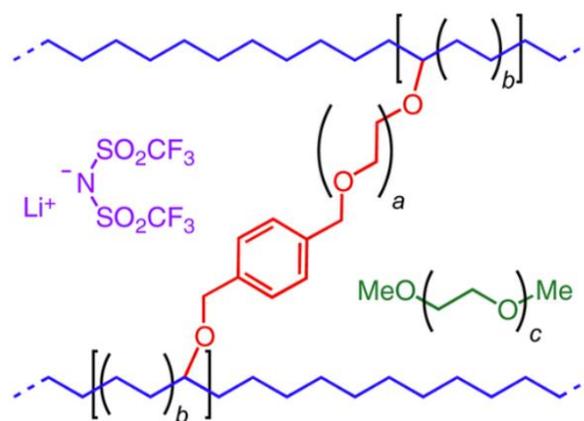


Figura 8: Copolímero reticulado de PE/PEO desenvolvido por Khurana et al.¹⁶

Como dito anteriormente, existem outros sistemas poliméricos alternativos a poliéteres que possuem condutividades da mesma ordem de grandeza do PEO.²³ Mindemark et al.³¹ estudaram os efeitos da incorporação de unidades de repetição de carbonato de trimetileno (TMC) em poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Os estudos mostraram que a presença do comonômero TMC é capaz de inibir a cristalização do PCL e, embora também aumente a T_g em relação ao

homopolímero, ele é capaz de aumentar a condutividade iônica. A melhor composição encontrada foi de um copolímero aleatório com 20%mol de comonômeros de TMC e 28-36 %m de LiTFSI, que apresentou uma condutividade de $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C , o que é comparável à performance de sistemas compostos por poliéteres. Embora essa composição fosse completamente amorfa, com uma T_g de $\sim -40^\circ\text{C}$, os autores alegaram que ela apresenta estabilidade mecânica suficiente para manipulação, sem que haja necessidade de reticulação. Porém, não foram fornecidos dados relativos às propriedades mecânicas. Isso levanta a questão se esses eletrólitos seriam eficazes em impedir o crescimento de dendritas de lítio metálico no ânodo a longo prazo, embora eles tenham sido testados com sucesso em células eletroquímicas por 40 ciclos. Além disso, existem evidências de que policarbonatos podem degradar-se em contato com lítio metálico, formando carbonatos cíclicos líquidos, o que já foi observado para o carbonato de polipropileno (PPC), carbonato de 2,3-butileno (PBC) e carbonato de etileno (PEC), que são carbonatos alifáticos comumente estudados nesse contexto. A presença desses compostos líquidos pode ser parcialmente responsável pela condutividade iônica, pois eles atuam como plastificantes do polímero, porém, isso pode ser preocupante, pois a estrutura do policarbonato pode colapsar se a degradação avançar continuamente.³²

A partir desse cenário, embora muitos avanços tenham sido feitos nas últimas décadas, o desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos que conciliem alta condutividade iônica, boas propriedades mecânicas e elevada estabilidade eletroquímica segue sendo um desafio. Para que avanços sejam feitos, a compreensão da correlação estrutura-propriedades é de extrema importância, pois ela é responsável por guiar as decisões durante a síntese do material. Nesse contexto onde é necessário estudar a micro e nanoestrutura de um material, técnicas de microscopia como microscopia eletrônica de varredura (MEV), transmissão (MET) e microscopia de força atômica (AFM) se destacam por permitirem a obtenção de imagens de alta resolução nas escalas micrométrica, nanométrica e até mesmo subnanométrica.³³⁻³⁵ Porém, essas técnicas apresentam algumas limitações quanto à possibilidade de se realizar imagens *in situ*, variando-se as condições do ambiente como temperatura, umidade e pressão e com a presença de estímulos externos como solicitações mecânicas, campos elétricos e magnéticos. No caso dos microscópios eletrônicos, a necessidade de vácuo na câmara de análise e a presença de diversos componentes sensíveis limitam a variação dessas condições de ensaio. Embora existam, por exemplo, dispositivos capazes de realizar imagens em altas temperaturas (o que seria interessante para estudar a evolução da estrutura dos ESPs com a temperatura e sua correlação com a variação da condutividade, por exemplo), instrumentações adicionais são

necessárias e a realização do ensaio se torna muito mais complexa.^{36,37} Além disso, como polímeros são isolantes elétricos, existe a necessidade de recobrimento da superfície com algum material condutor para evitar o acúmulo de cargas elétricas e, no caso da MET, a preparação da amostra também envolve a obtenção de filmes ultrafinos ($< 100 \text{ nm}$ de espessura).^{33,34} No caso da microscopia de força atômica, a análise da seção transversal de filmes poliméricos finos ($10 - 100 \mu\text{m}$ de espessura para o caso de ESPs¹¹) é bastante desafiadora, pois é necessário que a amostra seja imobilizada verticalmente e que ela não se mova ou sofra flambagem durante a análise.

Nesse contexto, surge o interesse por técnicas de caracterização indiretas em que, embora apenas informações estruturais incompletas sejam obtidas, a amostra pode ser analisada em uma vasta gama de condições sem que haja necessidade de preparações complexas. Apesar da sua grande potencialidade em caracterizar nanoestruturas em geral (nos campos da química, física, biologia e ciência dos materiais), a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (*Small-angle X-ray Scattering* – SAXS) ainda é uma técnica pouco explorada no meio científico, o que é devido a sua reputação em ser uma técnica muito indireta, cuja interpretação dos dados é complexa e requer um forte gosto pela matemática.³⁸ Porém, em alguns casos, como no desenvolvimento e caracterização de ESPs para baterias de íon lítio, essa técnica, quando combinada a outras técnicas de caracterização química e estrutural, pode ser crucial na compreensão da correlação estrutura-propriedades funcionais desses materiais, como será demonstrado adiante.

3. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO – SAXS

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo possibilita a análise nanoestrutural de materiais de forma indireta e sob condições muito diversas, permitindo a obtenção de informações estruturais de objetos com tamanho entre $\sim 0,5$ e ~ 100 nm. O equipamento consiste basicamente em uma fonte de raios-X cujo feixe passa por um monocromador e um colimador antes de incidir na amostra. O feixe transmitido atinge um detector que é capaz de medir a intensidade do feixe espalhado pela amostra em função do ângulo de espalhamento (2θ - a escolha do fator 2 é convencional e algebricamente conveniente), como ilustrado pela Figura 9. Esse equipamento é muito parecido com os utilizados nas técnicas de difração de raios-X (DRX). A principal diferença está na faixa de ângulos analisada, uma vez que a técnica de SAXS investiga ângulos muito menores (entre $0,1$ e 10° em relação ao eixo incidente). Logo, para que o aparelho possua uma boa resolução a baixos ângulos, o detector deve estar posicionado a uma grande distância da amostra, o que faz com que esses equipamentos geralmente sejam grandes. Embora ensaios de SAXS possam ser realizados em instrumentos comerciais de pequeno porte, cujas fontes de raios-X são ânodos metálicos bombardeados por elétrons, fontes de radiação síncrotron são muito visadas. Isso porque um feixe síncrotron é bilhões de vezes mais intenso, além de ser mais coerente e possuir um melhor foco.^{38,39}

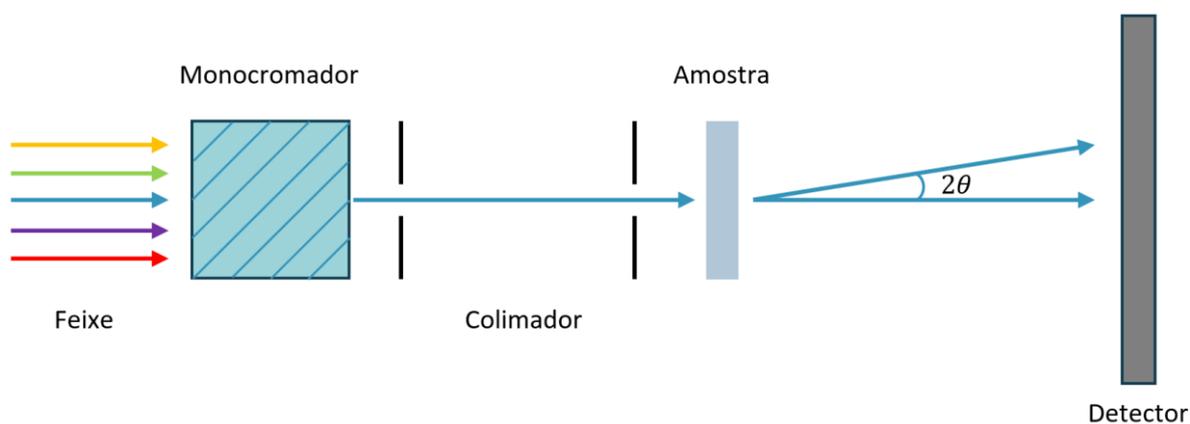


Figura 9: Esquema simplificado de um equipamento de SAXS

Quando o feixe de raios-X encontra algum elétron da amostra, esse elétron interage elasticamente com o campo elétrico oscilatório da radiação, o que resulta em uma emissão de ondas eletromagnéticas secundárias de mesmo comprimento de onda. Assim, a intensidade medida pelo detector em função do ângulo de espalhamento é o resultado da interferência de todas as ondas secundárias geradas pelos elétrons de cada ponto do material. Logo, em um

experimento de SAXS, o contraste entre diferentes fases ou estruturas de um material é dado pela diferença entre as respectivas densidades eletrônicas.³⁸

Para entender o princípio de funcionamento da técnica, tome um feixe de raios-X incidente de comprimento de onda λ . O vetor de onda \vec{k}_i que descreve esse feixe possui uma magnitude $|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ e é orientado na direção de propagação do feixe, de forma que o momento da onda é dado pela Equação 2.⁴⁰

$$\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i \quad (2)$$

Em que $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck. Assim sendo, o espalhamento do feixe incidente pode ser caracterizado por uma variação de momento. Embora a onda secundária emitida pelo centro de espalhamento possua mesmo comprimento de onda e, conseqüentemente, um vetor de onda de mesma magnitude $|\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}$, a direção desse vetor será diferente, como ilustrado pela Figura 10a. Assim, a transferência de momento causada pelo espalhamento é dada pela Equação 3.⁴⁰

$$\Delta\vec{p} = \vec{p}_f - \vec{p}_i = \hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i) = \hbar \vec{q} \quad (3)$$

Em que $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ corresponde ao vetor de espalhamento, que está ilustrado na Figura 10b e cujo módulo é dado pela Equação 4.

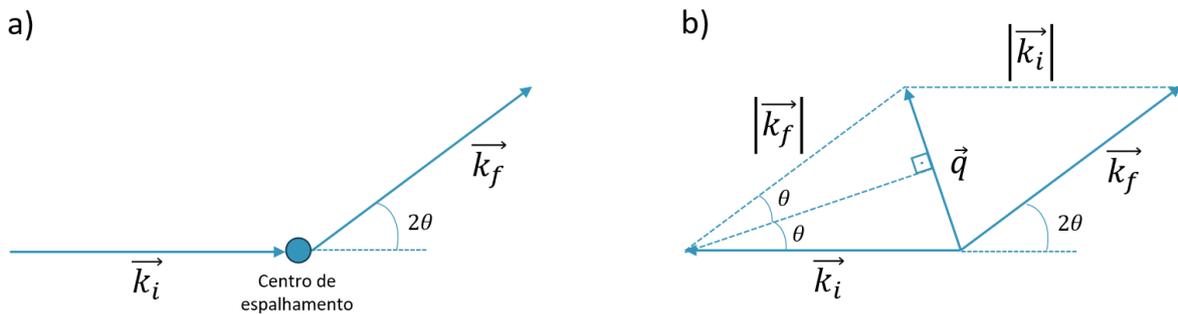


Figura 10: a) Esquema ilustrando o fenômeno de espalhamento de uma onda; b) esquema ilustrando a construção geométrica usada para calcular o vetor de espalhamento (\vec{q})

$$\frac{|\vec{q}|}{2} = |\vec{k}_f| \sin \theta$$

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (4)$$

Por razões que ficarão claras mais adiante, dados de SAXS são plotados em curvas de intensidade do feixe espalhado em função da magnitude do vetor de espalhamento (I vs q). Dentre as vantagens de se utilizar esse tipo de curva, pode-se citar o fato de que padrões de espalhamento em função de q são independentes do comprimento de onda λ do feixe utilizado, o que não seria o caso se eles fossem plotados em função de 2θ .³⁸

Nesse contexto, é natural que o leitor pense na Lei de Bragg e na sua correlação com o fenômeno aqui descrito. É importante ressaltar que essa lei, descrita pela Equação 5, não é uma lei geral de espalhamento de raios-X, pois ela diz respeito apenas ao fenômeno de difração. A difração, por sua vez, é um fenômeno específico de espalhamento que ocorre apenas em estruturas periódicas. Nesse caso, o feixe espalhado resulta em interferências construtivas exclusivamente em ângulos θ_d que são correlacionados a distâncias características (d) da estrutura em questão. Assim, a difração sendo um caso específico de espalhamento, os raciocínios aqui desenvolvidos se aplicam a ela de forma mais genérica, porém não se pode aplicar leis de difração a qualquer padrão de espalhamento.³⁸

$$2d \sin \theta_d = n\lambda, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5)$$

3.1. Mapa de fases

Para compreender uma curva de SAXS, o primeiro passo é determinar quais são as condições de interferência construtiva e destrutiva das ondas secundárias geradas a partir da interação da radiação com o material. Para tal, assume-se primeiramente que a emissão de ondas secundárias é isotrópica, isto é, tais ondas são emitidas com mesma intensidade em todas as direções a partir do centro de espalhamento. Na sequência, assume-se que, como a espessura da amostra é suficientemente pequena, as ondas secundárias atingem o detector sem serem espalhadas uma segunda vez. Logo, apenas o feixe incidente é responsável por gerar tais ondas. Estando estabelecidos esses dois pontos, as condições de interferência construtiva e destrutiva podem ser deduzidas a partir do estudo da fase ϕ de cada onda secundária que atinge o detector. Fixando um ponto do detector localizado a um ângulo 2θ qualquer, como cada onda não sofre mais de um espalhamento, a fase de uma onda secundária que atinge esse ponto do detector ($\phi_{2\theta}$) depende apenas da posição (x_C, y_C, z_C) do centro de espalhamento. A Figura 11 esquematiza o caminho percorrido da fonte de raios-X até o detector por uma onda primária e a onda secundária correspondente. Por uma questão de conveniência matemática, eixos ortogonais são escolhidos, sendo o eixo y inclinado de θ em relação ao feixe incidente.³⁸

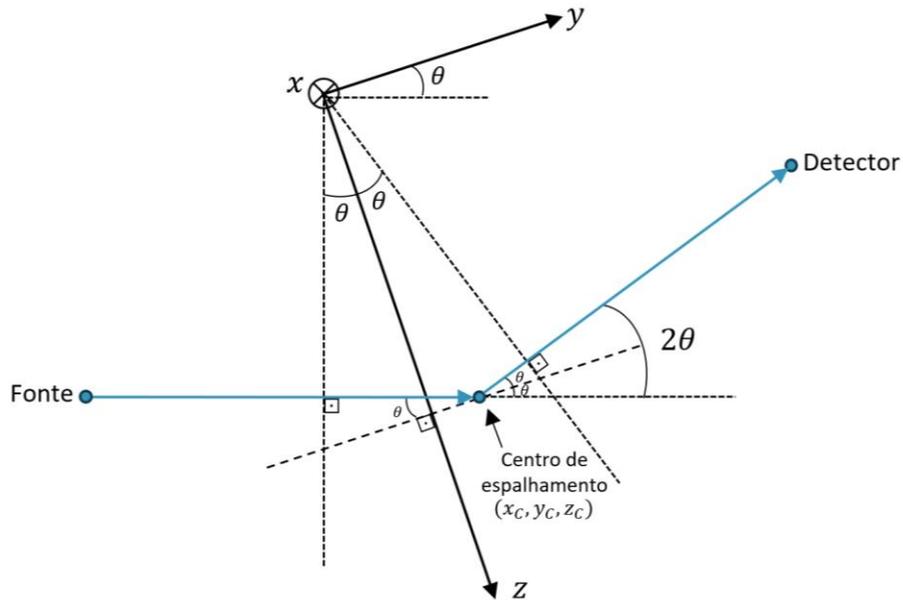


Figura 11: Esquema do caminho percorrido por uma onda (primária + secundária) da fonte até o detector e do sistema de eixos escolhido

A distância total percorrida pelos feixes primário e secundário (da fonte até o detector) em função da posição do centro de espalhamento é descrita pela Equação 6 e ilustrada na Figura 12. ^{38,40}

$$L_{2\theta}(x_C, y_C, z_C) = L_F + L_1 + L_2 + L_D \quad (6)$$

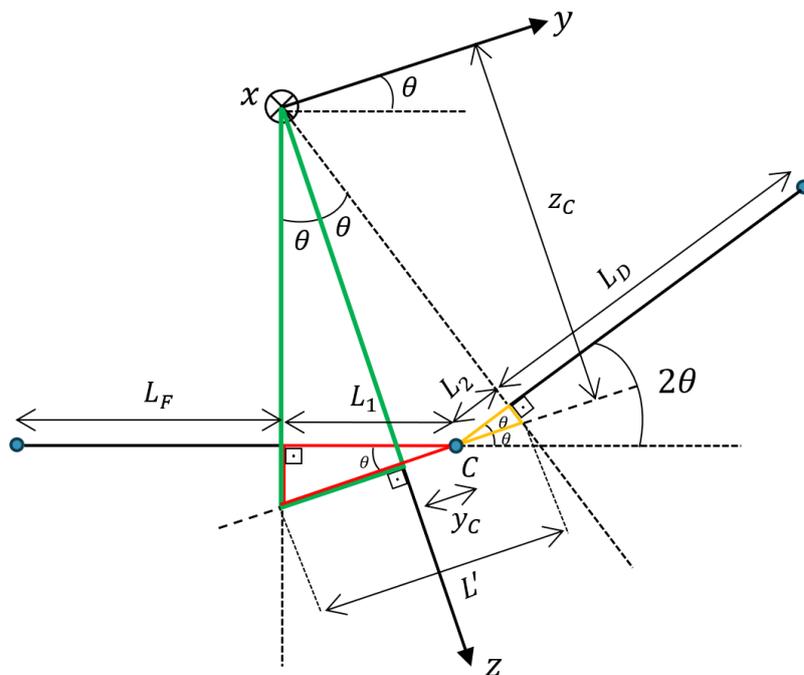


Figura 12: Esquema das distâncias percorridas por uma onda (primária + secundária) da fonte até o detector

As distâncias L_1 e L_2 podem ser calculadas utilizando os triângulos destacados em verde, vermelho e amarelo, através das equações 7 a 9.



$$L_1 = \left(\frac{L'}{2} + y_C \right) \cos \theta \quad (7)$$



$$L_2 = \left(\frac{L'}{2} - y_C \right) \cos \theta \quad (8)$$



$$L' = 2 z_C \tan \theta \quad (9)$$

Assim, a distância total percorrida pelas ondas primária e secundária é dada pela Equação 10.

$$L_{2\theta} = L_F + L_1 + L_2 + L_D = L_F + L_D + \left(\frac{L'}{2} + y_C \right) \cos \theta + \left(\frac{L'}{2} - y_C \right) \cos \theta$$

$$L_{2\theta} = L_F + L_D + L' \cos \theta = L_F + L_D + 2 z_C \tan \theta \cos \theta$$

$$L_{2\theta} = L_F + L_D + 2 z_C \sin \theta \quad (10)$$

Como a fase da onda aumenta em uma quantidade de 2π toda vez que a onda percorre uma distância igual a λ , a fase de uma onda que atinge o detector pode ser dada pela Equação 11.

$$\phi_{2\theta} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{2\theta} = \underbrace{\frac{2\pi}{\lambda} (L_F + L_D)}_{\phi_0} + \underbrace{\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta z_C}_q$$

$$\phi_{2\theta} = \phi_0 + q \cdot z_C \quad (11)$$

O termo $\phi_{2\theta}$ é chamado de mapa de fases, pois ele descreve as fases de todas as possíveis ondas secundárias geradas por centros de espalhamento (x_C, y_C, z_C) ao atingir o detector sob um ângulo 2θ . É importante ressaltar que, durante o desenvolvimento da Equação 9, os termos y_C e $-y_C$ se cancelam e, logo, a distância percorrida pela onda e sua fase ao atingir o detector dependem apenas da coordenada z_C . Isso significa que todos os pontos localizados em uma linha com inclinação θ em relação ao feixe incidente geram ondas secundárias que atingem o detector sob um ângulo 2θ com uma mesma fase. Esse raciocínio se estende à

dimensão x e, assim, todos os pontos pertencentes a um plano com inclinação θ em relação ao feixe incidente geram ondas secundárias que atingem o detector sob um ângulo 2θ com uma mesma fase. É importante ressaltar que o termo ϕ_0 é irrelevante, pois depende apenas da escolha arbitrária da posição da origem dos eixos. Logo, ele será ignorado nos raciocínios seguintes e o mapa de fases toma a forma da Equação 12, em que z_C é a coordenada z do centro de espalhamento. ^{38,40}

$$\phi_{2\theta} = q \cdot z_C \quad (12)$$

A partir da Equação 12 pode-se construir uma figura do mapa de fases para cada ângulo de espalhamento 2θ . Essa figura consiste em um esquema em que cada ponto (um possível centro de espalhamento) é representado por uma cor, que corresponde à fase da onda secundária que atingiria o detector sob um ângulo 2θ caso o feixe principal fosse espalhado por esse ponto. Essa representação, esquematizada na Figura 13, é uma forma de visualizar as conclusões obtidas nessa seção. A partir da equação 12, pode-se calcular a distância entre planos que possuem a mesma fase, representada pelo parâmetro λ^* e descrito na Equação 13. Esse parâmetro terá um papel importante nas discussões realizadas na sequência.

$$\lambda^* = \frac{2\pi}{q} \quad (13)$$

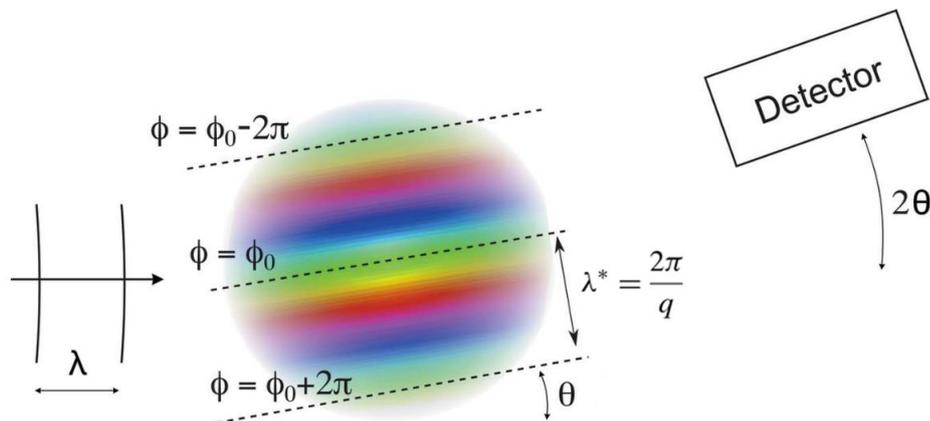


Figura 13: Esquema de um mapa de fases para um ângulo 2θ qualquer. Note que, como demonstrado anteriormente, o mapa de fases toma valores constantes (mesma cor) em pontos localizados em um mesmo plano com inclinação θ em relação ao feixe incidente. O parâmetro λ^* representa a distância entre planos que possuem a mesma fase (adaptado)³⁸.

3.2. Espalhamento por partículas individuais - Fator de forma

Tome uma nanopartícula homogênea de geometria qualquer. O objetivo dessa seção é determinar o padrão de interferência gerado por essa nanopartícula quando ela é irradiada por uma fonte de raios-X. Em outras palavras, encontrar uma equação da intensidade da radiação que atinge o detector (I) em função do vetor de espalhamento (q). Como dito anteriormente, os elétrons da amostra são os centros de espalhamento, pois são responsáveis por interagir elasticamente com o feixe incidente e gerar as ondas secundárias. Assim, a nanopartícula ser considerada homogênea significa que ela possui uma densidade eletrônica ($\rho =$ número de elétrons por unidade de volume) constante. As ondas secundárias geradas pela interação do feixe incidente com esses elétrons podem ser descritas matematicamente pelo número complexo $a \cdot e^{i\phi}$ ao atingir o detector. A amplitude (a) da onda gerada é a mesma para todos os elétrons, mas a fase (ϕ) depende da posição do elétron e do ângulo de incidência no detector ($\Phi = \phi_{2\theta}(x, y, z)$). A escolha de representar as ondas secundárias como números complexos é feita puramente por conveniência matemática. Logo, a onda resultante da interferência de todas as ondas secundárias geradas por todos os elétrons da nanopartícula pode ser descrita pela Equação 14 a seguir.^{38,40}

$$A = a e^{i\phi_1} + a e^{i\phi_2} + \dots \quad (14)$$

Essa soma pode ser interpretada geometricamente no plano complexo através da Fórmula de Euler, descrita pela Equação 15. A Figura 14 mostra essa interpretação, em que cada termo da soma é associado a um vetor de tamanho a e ângulo ϕ_k . Esses vetores são posicionados ponta a ponta e o número complexo A resultante da sua soma (representado em vermelho) é representado pelo vetor que vai da origem até a ponta do último vetor adicionado e seu módulo equivale ao comprimento desse vetor.

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (15)$$

Para calcular a contribuição de todos os elétrons presentes na nanopartícula, tome um volume infinitesimal $dV = dx dy dz$ da nanopartícula. Nesse volume, existe um número de elétrons $dN = \rho dV$, em que ρ é a densidade eletrônica da nanopartícula. Como o volume é infinitamente pequeno, todos os elétrons geram ondas secundárias de mesma fase $\phi = q z$

(Equação 12). Logo, a contribuição dA desse volume infinitesimal para a onda resultante é dada pela Equação 16 a seguir.

$$dA(q) = a e^{i\phi(q)} dN = a e^{iqz} \rho dV \quad (16)$$

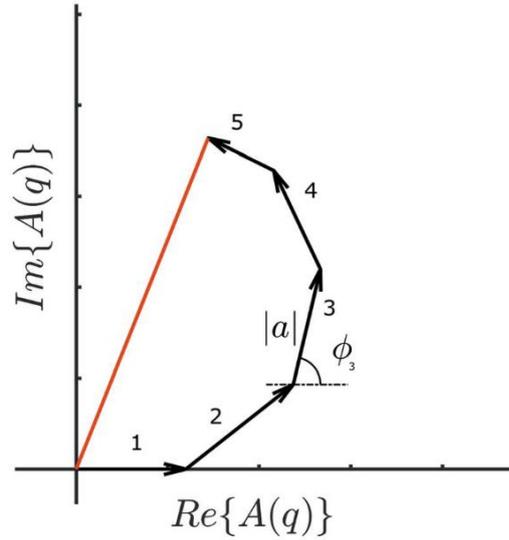


Figura 14: Esquema ilustrando uma soma hipotética de cinco números complexos como descrito pela Equação 13 (adaptado)³⁸

Para determinar a contribuição de todos os elétrons, basta integrar a Equação 16 em todo o volume da nanopartícula, como mostrado pela Equação 17.

$$A(q) = \iiint_{particula} a e^{iqz} \rho dx dy dz \quad (17)$$

Porém, detectores não são capazes de medir a amplitude de uma onda incidente, apenas sua intensidade, definida por $I = |A|^2$. Assim sendo, a Equação 18 mostra a relação da intensidade da radiação que atinge o detector (I) em função do vetor de espalhamento (q).

$$I(q) = \left| \iiint_{particula} e^{iqz} \rho dx dy dz \right|^2 \quad (18)$$

A Equação 18 é a equação mais geral que permite determinar o padrão de espalhamento (I vs q) de uma nanopartícula de geometria e densidade eletrônica quaisquer. Note que o termo a , referente à amplitude da onda secundária gerada por cada elétron foi suprimido da equação. Isso foi feito porque essa amplitude depende de vários fatores, como a intensidade do feixe incidente, que varia de acordo com o equipamento. Além disso, isso não afeta em nada a interpretação dos dados de uma curva de SAXS, uma vez que os valores absolutos da intensidade são irrelevantes, sendo analisados apenas a forma da curva e os valores de q . É por essa razão que é comum ver curvas de SAXS sem valores numéricos no eixo y , podendo-se comparar diversas curvas no mesmo gráfico deslocando-as verticalmente.

Caso a densidade eletrônica e o volume da nanopartícula sejam fatorados na Equação 18, encontra-se a expressão descrita na Equação 19, em que $P(q)$ corresponde ao fator de forma da partícula, que depende apenas da sua geometria.

$$I(q) = \rho^2 V^2 P(q) \quad (19)$$

A partir da Equação 18, pode-se calcular (analiticamente ou numericamente) o fator de forma para qualquer geometria. Por exemplo, aplicando-se essa equação a uma geometria esférica de raio R , encontra-se o seu fator de forma, dado pela Equação 20.^{38,40}

$$P(q) = \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (20)$$

A Figura 15 mostra uma curva de SAXS (normalmente traçadas em escala $\log \times \log$) teórica de uma esfera de raio $R = 50 \text{ \AA}$ traçada a partir da Equação 20. A Figura também mostra a representação do mapa de fases para três valores de q (0,03; 0,09 e 0,12 \AA^{-1} , destacados em vermelho na curva de SAXS). Em cada mapa de fases a esfera foi dividida em fatias que possuem aproximadamente o mesmo valor de $\phi_{2\theta}$ (fatias que possuem inclinação θ em relação ao feixe incidente, como visto anteriormente). Para cada um desses mapas de fases, a Figura 15 também mostra a representação no plano complexo da soma dos vetores correspondentes a cada fatia para obter o vetor correspondente a onda resultante da interferência.

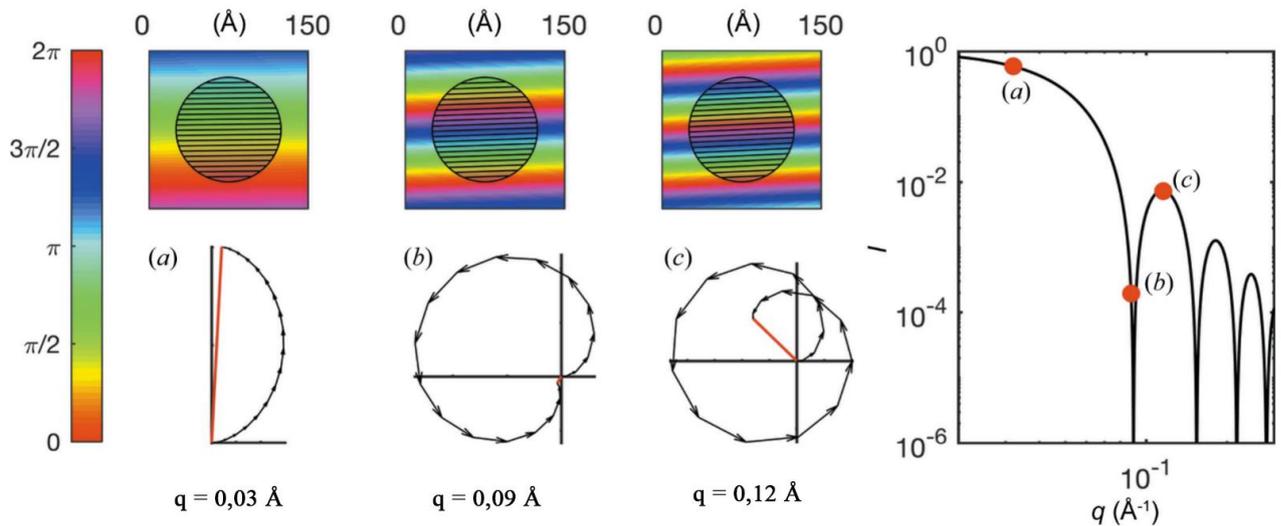


Figura 15: Espalhamento de raios-X a baixo ângulo por uma esfera de raio $R = 50 \text{ \AA}$. Os mapas de fase correspondentes a a) $q = 0,03 \text{ \AA}^{-1}$; b) $q = 0,09 \text{ \AA}^{-1}$ e c) $q = 0,12 \text{ \AA}^{-1}$ são ilustrados, onde a esfera é dividida em fatias com fases uniformes e a soma das contribuições de cada fatia são representadas no plano complexo. O padrão de espalhamento resultante (traçado a partir da Equação 19) é representado à direita, em que os valores de q citados anteriormente são estacados em vermelho (adaptado)³⁸

Os três valores de q representados na Figura 15 podem ser usados para compreender o padrão oscilatório obtido para a curva de SAXS teórica. Para baixos valores de q ($0,03 \text{ \AA}^{-1}$), o valor da periodicidade do mapa de fases ($\lambda^* = 2\pi/q$ – Equação 13) é muito superior à dimensão da esfera, o que faz com que todas as fatias da esfera gerem ondas secundárias com fases similares. Isso resulta em interferências majoritariamente construtivas, o que produz o platô de altos valores de I a baixo q . Aumentando-se o valor de q , as fatias da esfera passam a gerar ondas secundárias com fases distintas, o que produz mais interferências destrutivas e leva ao primeiro mínimo observado em $q = 0,09 \text{ \AA}^{-1}$. Se o valor de q segue aumentando, o fato de a fase variar periodicamente faz com que fatias distintas, separadas por uma distância λ^* , possuam a mesma fase, o que gera mais interferências construtivas e leva ao primeiro pico observado em $q = 0,12 \text{ \AA}^{-1}$. Estendendo-se esse raciocínio, fica claro o motivo da curva apresentar um padrão oscilatório, pois o valor da intensidade resultante depende do balanço entre regiões que apresentam interferência construtiva e destrutiva, que varia com a periodicidade $\lambda^* = 2\pi/q$ e depende das dimensões do objeto.³⁸

Considere agora um sistema real, constituído por nanopartículas esféricas em uma solução diluída, caso em que não há interferência inter-partícula e basta levar em consideração a soma dos fatores de forma de cada partícula individual. A Figura 16a mostra cinco distribuições gaussianas de tamanho de partícula para esferas com um raio médio de 50 \AA e desvios padrões variando de 1 a 10 \AA . A Figura 16b mostra curvas de SAXS teóricas (traçadas

a partir da Equação 20) para essas cinco distribuições, juntamente com a curva teórica de um sistema monodisperso. Note que, à medida que a distribuição se torna mais larga, as oscilações características de um sistema monodisperso vão se tornando cada vez menos definidas, até que, para $\sigma(R) = 10 \text{ \AA}$, a intensidade decai continuamente a partir de determinado valor de q , o que é característico de sistemas polidispersos.

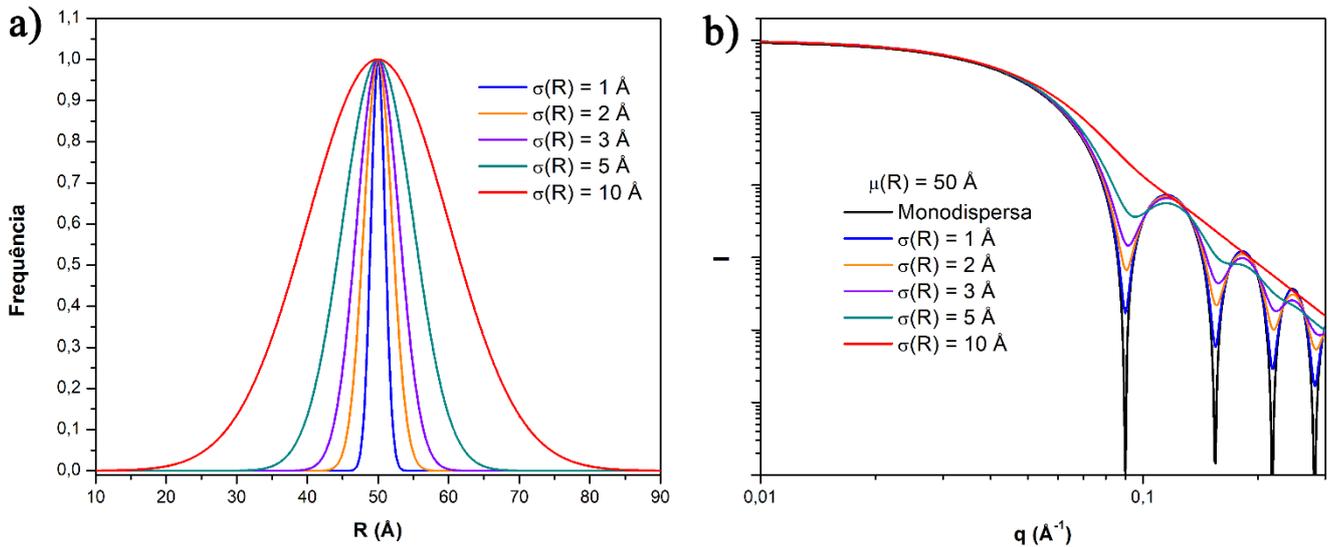


Figura 16: a) Distribuições gaussianas de tamanho de partículas esféricas com raio médio de 50 \AA ; b) curvas teóricas de SAXS para sistemas de soluções diluídas contendo as partículas descritas em a).

Como a técnica de SAXS fornece resultados indiretos e de interpretação complexa, é bastante comum e aconselhado que ela seja associada a técnicas de microscopia como MEV, MET e AFM. Londoño et al.³⁹ estudaram a distribuição de tamanho de um sistema de nanopartículas de ouro por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por SAXS. Um histograma foi construído a partir de imagens obtidas por MET, como a disponível na Figura 17a, medindo-se o tamanho de aproximadamente 500 partículas. Na sequência, essas partículas foram diluídas em uma solução, que foi analisada por SAXS e o resultado obtido está disponível na Figura 17b. Os dados dessas duas técnicas foram ajustados utilizando-se o modelo de distribuição gaussiana e os resultados são mostrados na Figura 17c. Nota-se que, embora os resultados obtidos por ambas as técnicas sejam coerentes, há uma pequena diferença entre eles, o que pode ser atribuído à contribuição estatística associada a cada técnica. Isso porque, enquanto o histograma obtido a partir das imagens de MET levam em consideração algumas centenas de partículas, o volume da amostra irradiado durante um experimento de SAXS contém aproximadamente 10^{12} nanopartículas. Esse exemplo coloca em evidência o potencial da técnica de SAXS em obter informações médias mais representativas de todo o volume da amostra. Porém, também é fato que as informações obtidas por ela tendem a ser incompletas.

Por exemplo, o ajuste para uma distribuição gaussiana só pode ser realizado conhecendo-se previamente a geometria das nanopartículas, informação que foi obtida através das imagens de MET. Assim, evidencia-se a importância de associar a técnica de SAXS com uma técnica de microscopia para que a análise e aproveitamento dos resultados sejam mais completos.

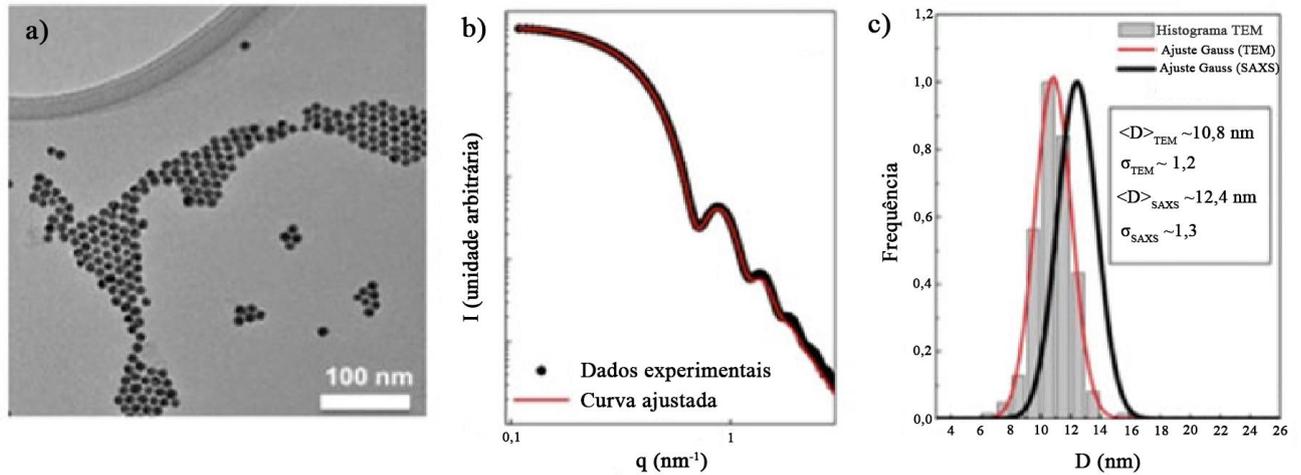


Figura 17: a) Imagem obtida por MET de um conjunto de nanopartículas esféricas de ouro; b) Curva de SAXS obtida para uma solução diluída das mesmas nanopartículas; c) histograma da distribuição de tamanho obtido medindo-se ~500 partículas a partir de imagens TEM, juntamente com seu ajuste gaussiano e o ajuste gaussiano obtido a partir da curva de SAXS (adaptado)³⁹

Como ilustrado anteriormente pela Figura 16, uma curva SAXS de um sistema polidisperso onde não há interferência inter-partícula geralmente é constituída por um platô a baixos valores de q seguido de uma queda. De imediato, pode-se inferir duas informações importantes a partir de uma curva como essa. A primeira é que a transição entre o platô e a região de queda ocorre para um valor de q tal que $\lambda^* = 2\pi/q$ é comparável com o tamanho médio das partículas, o que pode ser explicado através do raciocínio ilustrado pela Figura 15. Note que, quanto menor é o valor de q , maiores são as dimensões investigadas. Como exemplo, a Figura 18 mostra uma curva teórica de SAXS traçada para um sistema de esferas polidispersas. Note que a transição entre o platô e a região de queda ocorre em um valor de q tal que $\lambda^* \sim 100 \text{ \AA}$, que corresponde ao valor do diâmetro médio da distribuição de esferas. Além de informações relativas ao tamanho médio das partículas, informações estruturais qualitativas podem ser obtidas a partir da região de queda. Essas regiões geralmente seguem leis de potências do tipo $I \sim q^{-\alpha}$, que podem ser identificadas como linhas retas em uma escala $\log \times \log$. Assim, informações estruturais podem ser obtidas ajustando-se essa região a uma lei de potências e determinando o valor de α . Por exemplo, o expoente $\alpha = 4$, conhecido como Lei de Porod, é universal a estruturas que possuem interfaces bem definidas entre as fases em

contraste. Esse é o caso para a distribuição esférica representada na Figura 18, em que não há uma transição suave/progressiva entre as partículas e o meio. A Tabela 2 mostra alguns valores típicos de α para determinados tipos de estrutura. Note que existem tipos diferentes de estruturas que resultam no mesmo valor de α . Assim, uma correlação mais rigorosa do valor de α com o tipo de estrutura só pode ser feita aplicando-se a Equação 18 a modelos matemáticos estruturais.³⁸

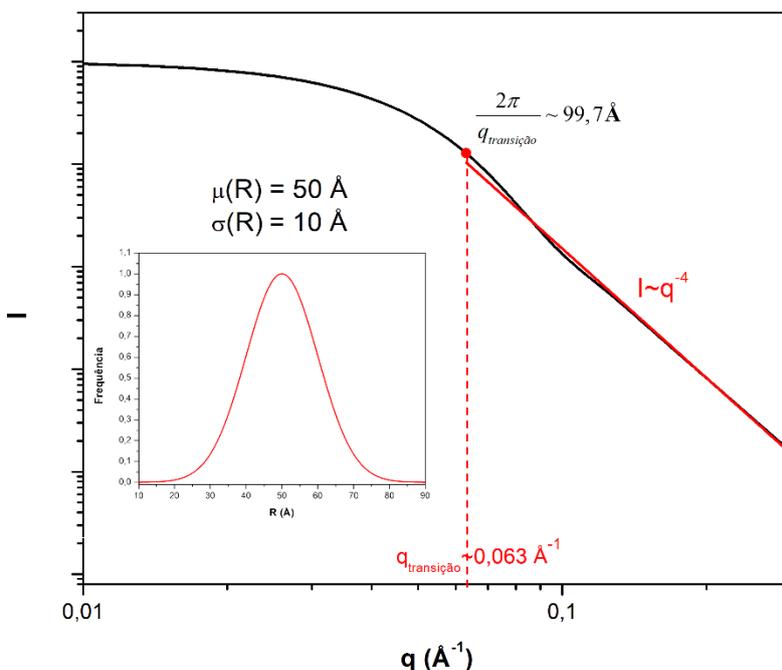


Figura 18: Curva teórica de SAXS traçada para um sistema de esferas polidispersas a partir da Equação 19, juntamente com sua curva de distribuição de tamanho. Encontram-se destacados o valor de q onde ocorre a transição entre o platô e a região de queda e o valor de λ^* correspondente, assim como a reta que melhor ajusta a região de queda.

Tabela 2: Alguns valores de α e seu possível tipo de estrutura correspondente (adaptado)³⁸

α	Possível tipo de estrutura
1	Objetos alongados (agulhas, entre outros) aleatoriamente orientados
2	Objetos achatados (plaquetas, discos, entre outros) orientados aleatoriamente
2	Massa polimérica enovelada idealmente (aleatoriamente)
$1 \leq \alpha \leq 3$	Estruturas fractais volumétricas (agregados, entre outros)
4	Lei de Porod: qualquer estrutura com interfaces bem definidas entre as fases em contraste
$\alpha > 4$	Transições suaves/progressivas entre domínios em contraste

3.3. Espalhamento por um conjunto de partículas - Fator de estrutura

Até aqui, foram discutidos apenas casos de espalhamento por uma única partícula ou por um conjunto delas em solução diluída. Porém, quando se trata da análise de materiais no estado sólido por SAXS, as amostras possuem um número muito grande de partículas, havendo a possibilidade da ocorrência de interferência inter-partículas (construtiva e destrutiva). Nesse caso, a análise é feita da mesma forma que na seção 3.2, mas, ao invés de contabilizar a contribuição de cada elétron, contabiliza-se a contribuição de cada partícula individual. Assim, as ondas secundárias geradas pela interação do feixe incidente com uma partícula podem ser descritas matematicamente pelo número complexo $a \cdot e^{i\phi}$ ao atingir o detector, em que a amplitude já leva em consideração o fator de forma da partícula ($a = \rho V [P(q)]^{\frac{1}{2}}$) e a fase ϕ depende da posição do centro de massa da partícula e do ângulo de incidência no detector. Tome o caso em que todas as partículas são iguais, em que se pode fatorar a amplitude da soma. Assim, a intensidade medida pelo detector em função de q pode ser calculada através da Equação 21.³⁸

$$\begin{aligned} A(q) &= \rho V [P(q)]^{\frac{1}{2}} (e^{i\phi_1(q)} + e^{i\phi_2(q)} + \dots) \\ I(q) &= \rho^2 V^2 P(q) |e^{i\phi_1(q)} + e^{i\phi_2(q)} + \dots|^2 \end{aligned} \quad (21)$$

Assim, ao levar em consideração as interferências inter-partículas, a Equação 19 ganha um termo adicional, chamado de fator de estrutura e representado por $S(q)$. Logo, a equação da intensidade em função de q pode ser reescrita na forma da Equação 22, em que N representa a quantidade de partículas do sistema.

$$I(q) = N \rho^2 V^2 P(q) S(q) \quad (22)$$

Para ilustrar esse conceito, tome um arranjo periódico hexagonal bidimensional como o ilustrado na Figura 19a, em que a distância entre pontos vizinhos é de 150 Å. Cada ponto desse arranjo representa o centro de massa de um objeto qualquer que pode vir a ocupar essa rede. Esse é o caso da morfologia cilíndrica comumente encontrada em copolímeros em bloco, em que cilindros de uma fase B se organizam dessa forma em uma matriz de uma fase A, como ilustrado na Figura 7a. A Figura 19b apresenta a curva teórica do fator de estrutura para essa estrutura hexagonal 2D. Os dados da curva foram obtidos aplicando-se a Equação 21 a essa

geometria, e o detalhamento dos cálculos e o código Python utilizado para tal estão descritos no Apêndice.

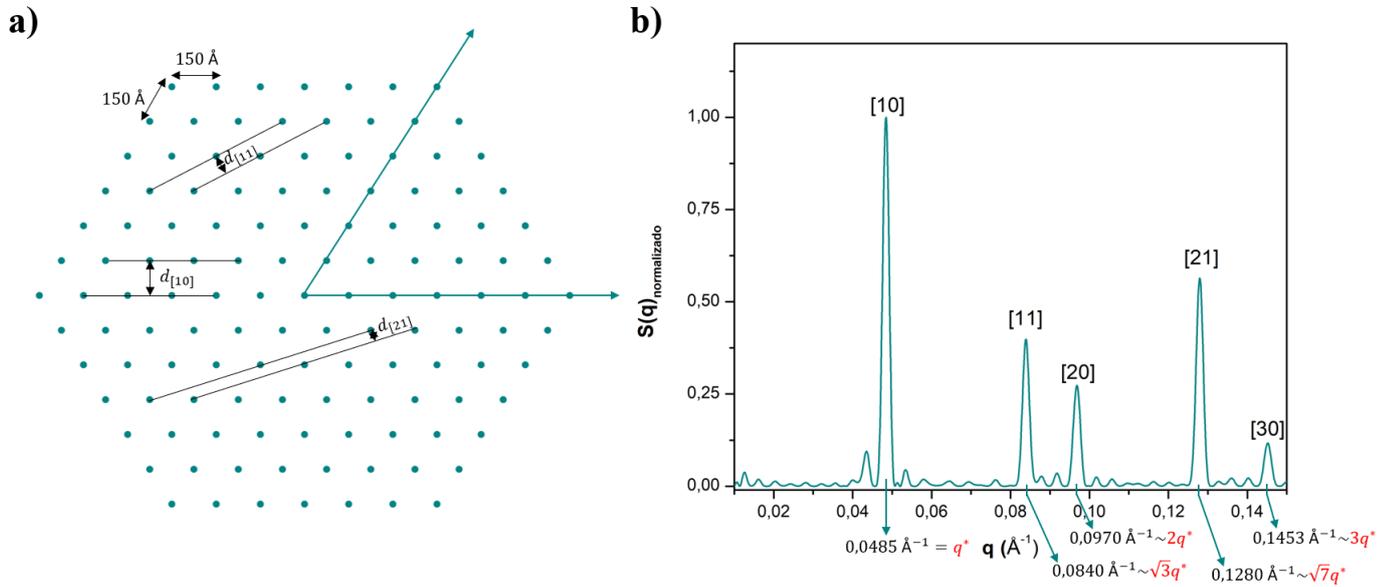


Figura 19: a) Rede hexagonal 2D com um total de $N = 127$ pontos. A distância entre pontos vizinhos é de 150 \AA e algumas distâncias “interplanares” (em 2 dimensões se tratam de retas, e não planos) estão representadas; b) curva do fator de estrutura teórico (normalizada) calculado para a estrutura representada em a) a partir da Equação 21

Primeiramente, nota-se a presença de cinco picos de difração nesse intervalo, cujas direções correspondentes estão indicadas. O fenômeno da difração ocorre quando o valor de $\lambda^* = 2\pi/q$ coincide com o espaçamento $d_{[hk]}$ entre uma das direções desse arranjo periódico. A partir dessa informação, pode-se, inclusive, deduzir de forma alternativa a Lei de Bragg (Equação 5, para $n = 1$), como demonstrado na Equação 23. Uma vantagem da metodologia aqui descrita em relação à lei de Bragg, é que ela permite a previsão não só das posições dos picos de difração, mas também das suas intensidades relativas. A Tabela 3 relaciona os valores de q em que ocorre difração para a estrutura representada na Figura 19a, juntamente com as distâncias características correspondentes.

$$d_{[hk]} = \frac{2\pi}{q_{[hk]}} \rightarrow d_{[hk]} = \frac{2\pi}{\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{[hk]}}$$

$$2d_{[hk]} \sin \theta_{[hk]} = \lambda \quad (23)$$

Tabela 3: Valores de q em que ocorre difração para a estrutura da Figura 19a e suas respectivas distâncias características

q (\AA^{-1})	$d = 2\pi/q$ (\AA)
0,0485	$129,6 \text{ \AA} \sim d_{[10]}$
0,0840	$74,8 \text{ \AA} \sim d_{[11]}$
0,0970	$64,8 \text{ \AA} \sim \frac{1}{2}d_{[10]} = d_{[20]}$
0,1280	$49,1 \text{ \AA} \sim d_{[21]}$
0,1453	$43,2 \text{ \AA} \sim \frac{1}{3}d_{[10]} = d_{[30]}$

Uma segunda informação importante em relação a esses picos de difração é que eles aparecem em valores de q que são característicos da sua estrutura. Para a estrutura hexagonal, por exemplo, os primeiros picos aparecem nas posições $q^*, \sqrt{3}q^*, 2q^*, \sqrt{7}q^*, 3q^*$ (demonstração disponível no Apêndice), em que q^* é a posição do primeiro pico, correspondente à direção [10], como indicado na Figura 19b. Essa informação é importante, pois permite a identificação do tipo de estrutura a partir das posições relativas dos picos obtidos em uma curva de SAXS. Porém, como descrito pela Equação 22, a intensidade de uma curva de SAXS é resultado da multiplicação do fator de forma pelo fator de estrutura, o que pode dificultar sua interpretação. Por exemplo, pode ocorrer que nem todos os picos de difração de uma estrutura periódica sejam visíveis em uma curva de SAXS, pois, dentre outros motivos, um pico do fator de estrutura pode coincidir com um vale do fator de forma, o que pode vir a extinguir um pico de difração da curva experimental. Além disso, um material pode conter inúmeras fases com geometrias e estruturas diversas, e a curva de SAXS obtida será um resultado da contribuição de todos os fatores de forma e de estrutura. Para superar essas dificuldades, modelos matemáticos capazes de descrever determinado material podem ser desenvolvidos e, a partir desses modelos, pode-se estimar separadamente a contribuição de cada um desses fatores. Para tal, mais uma vez, a utilização de técnicas de microscopia se mostra relevante.

4. ESTUDO DE CASOS - COPOLÍMEROS EM BLOCO

A fim de evidenciar a potencialidade da técnica de SAXS na caracterização de eletrólitos sólidos para baterias de íon lítio, essa seção traz alguns estudos de caso encontrados na literatura em que a técnica é aplicada na caracterização de copolímeros em bloco que visam essa aplicação. Como descrito na seção 2.1 através da Equação 1 e da Figura 7, a correlação entre a morfologia desses materiais e suas propriedades funcionais é de extrema importância e a técnica de SAXS tem muito contribuir nesse contexto.

4.1. Estudo do impacto da adição de um sal de lítio e da temperatura

Dörr et al.⁴¹ estudaram o comportamento de um copolímero em bloco de poliisopreno-poliestireno-poli(óxido de etileno) (ISO) contendo segmentos de PEO muito curtos, com massa molar de 2100 g mol^{-1} . A vantagem de se utilizar segmentos curtos da fase condutora está na sua maior mobilidade em relação ao polímero correspondente de elevada massa molar, com consequente aumento da condutividade iônica. Além disso, a presença de outros dois blocos de natureza química distinta é responsável por otimizar as propriedades mecânicas e impedir a cristalização da fase condutora. A partir desse copolímero, membranas contendo o sal LiTFSI (Figura 5b) em diferentes concentrações foram preparadas em solução de THF com a subsequente evaporação do solvente. A composição que apresentou a melhor condutividade iônica foi a que continha uma proporção de *Li:EO* (íons lítio para unidades de repetição de óxido de etileno) igual a 4,3:1. A Figura 20a mostra a curva de SAXS obtida para essa composição, juntamente com a curva do copolímero puro e de um PEO de referência com massa molar de $400.000 \text{ g mol}^{-1}$ (PEO puro e PEO/LiTFSI com *Li:EO* = 1:28). A curva do copolímero puro apresentou picos cujas posições relativas indicam a presença de uma microestrutura cilíndrica hexagonal (picos em posições $q^*, \sqrt{3}q^*, 2q^*, \sqrt{7}q^*, 3q^*$, como demonstrado anteriormente na Figura 19b e no Apêndice), cuja periodicidade $d_{(100)} = 2\pi/q^*$ é de aproximadamente 28 nm . Com a adição do sal de lítio, a morfologia do copolímero muda drasticamente, pois o sal se dissolve apenas na fase de PEO, expandindo-a e alterando a relação de volumes e a interação interfacial entre as fases. A presença do LiTFSI faz com que uma morfologia lamelar bidimensional com $d_{(100)} = 2\pi/q^* \sim 52 \text{ nm}$ surja, o que pode ser inferido a partir da posição relativa dos picos característica dessa estrutura ($q^*, 2q^*, 3q^*, 4q^*, \dots$). A presença dessa morfologia é confirmada pelas imagens obtidas por TEM apresentadas na Figura 20b, em que as regiões mais escuras representam a fase PEO e não é possível distinguir as fases

isolantes (PI e PS). É importante ressaltar que a presença de uma morfologia lamelar é interessante para a aplicação pois, como descrito na seção 2.1, essa morfologia, juntamente com a co-contínua, apresenta na prática os maiores valores do parâmetro f (Equação 1 e Figura 7). Por fim, nota-se que as amostras PEO e PEO/LiTFSI não apresentam nenhum tipo de ordem microestrutural nessa escala, o que já era esperado. Embora o PEO seja semicristalino, as distâncias características da fase cristalina não podem ser visualizadas por SAXS, podendo ser analisadas em ângulos maiores (através da técnica de DRX, por exemplo).

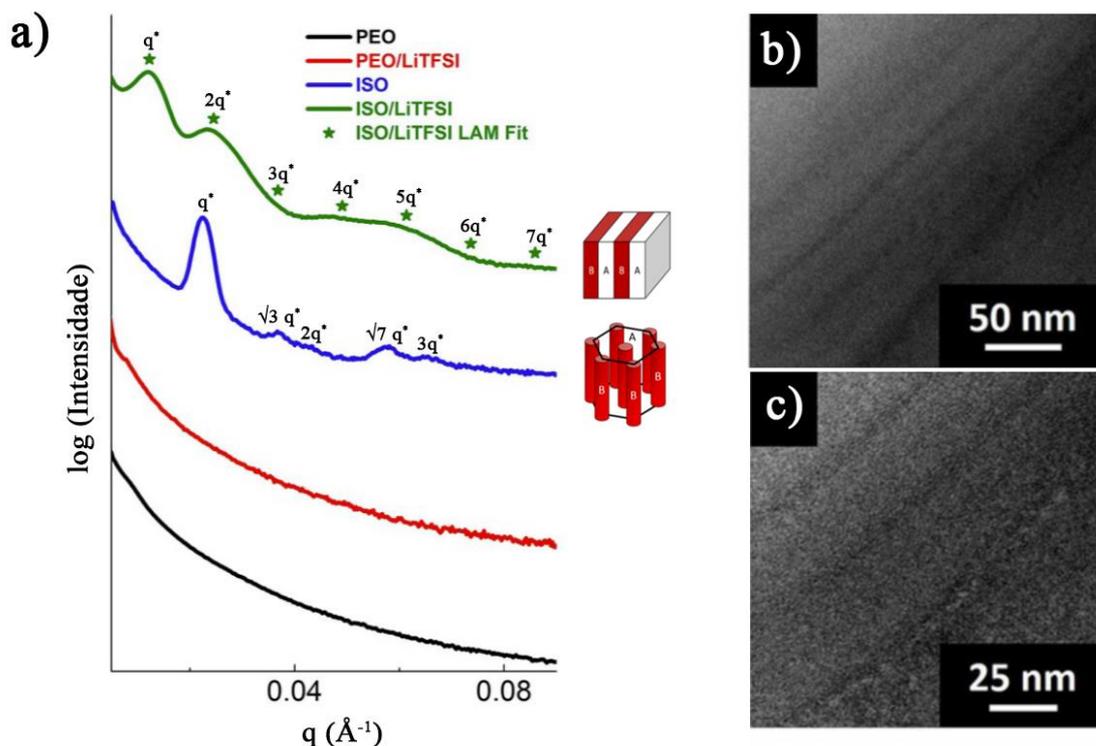


Figura 20: a) Curvas de SAXS obtidas para as amostras de PEO (puro e com adição de LiTFSI - $Li:EO = 1:28$) e de copolímero ISO (puro e com adição de LiTFSI - $Li:EO = 4,3:1$); b) imagens da amostra ISO/LiTFSI ($Li:EO = 4,3:1$) obtidas por MET (adaptado) ⁴¹

Os autores também avaliaram a evolução da morfologia da amostra ISO/LiTFSI com a temperatura utilizando a técnica de SAXS *in situ*, cujos resultados estão mostrados na Figura 21. Quando a amostra atinge a temperatura de 90°C durante um primeiro aquecimento (Figura 21a), os picos se deslocam levemente para a esquerda, indicando um leve aumento da periodicidade da estrutura de $d_{(100)} = 52 \text{ nm}$ para 54 nm . Além disso, picos de ordem mais alta e característicos da estrutura lamelar que não estavam tão bem definidos na Figura 20a passam a aparecer com mais clareza. Analisando o segundo aquecimento (Figura 21b), nota-se que as mudanças causadas pelo primeiro aquecimento são irreversíveis e apenas um leve

estreitamento dos picos é observado com o aumento da temperatura. Uma possível explicação para esse fenômeno é que a estrutura formada após a evaporação do solvente era metaestável, em que a separação de fases nas interfaces não estava tão bem definida. Ao ultrapassar a temperatura de transição vítrea dos segmentos de PS (a partir de 90°C), a separação de fases se completa, atingindo-se a estrutura lamelar termodinamicamente estável.

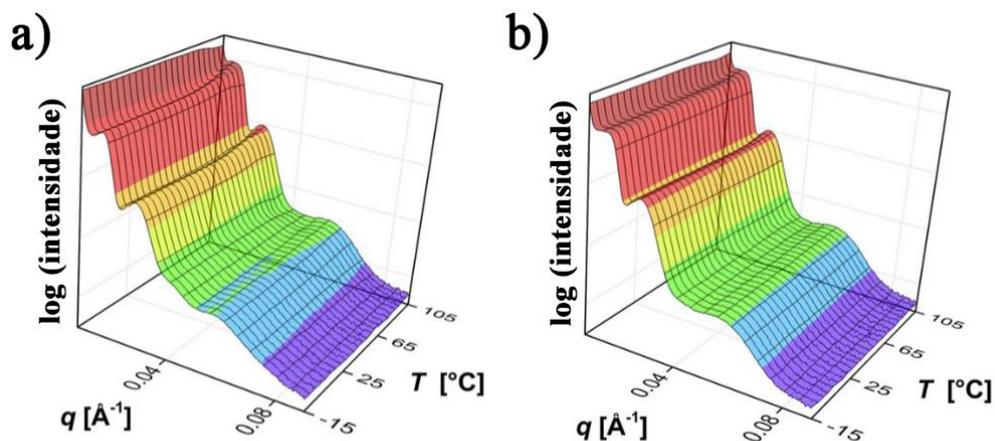


Figura 21: Evolução da curva de SAXS da amostra ISO/LiTFSI em função da temperatura durante o a) primeiro aquecimento; b) segundo aquecimento (adaptado) ⁴¹

É importante ressaltar que, embora técnicas de microscopia possam obter imagens à temperatura ambiente após um recozimento, elas não são capazes de traçar essa evolução da morfologia com a temperatura. Além disso, as mudanças morfológicas inferidas através das curvas de SAXS da Figura 21 dificilmente seriam notadas analisando-se apenas imagens de microscopia e, ainda assim, elas são responsáveis por mudanças significativas nas propriedades do material. A Figura 22a mostra medidas de condutividade realizadas durante 4 ciclos de aquecimento da amostra ISO/LiTFSI logo após sua elaboração via solução seguida de evaporação de solvente, juntamente com uma curva da amostra PEO/LiTFSI de referência. Nota-se que a passagem por ciclos de aquecimento aumenta consideravelmente a condutividade da membrana, até atingir a estabilidade a partir do terceiro ciclo, em que a condutividade pouco varia com a temperatura. Assim sendo, amostra recozida apresentou uma condutividade à temperatura ambiente de aproximadamente $1,4 \text{ mS cm}^{-1}$, o que satisfaz os requisitos da aplicação. Esse efeito se correlaciona muito bem com as informações estruturais obtidas por SAXS, em que o recozimento da amostra induz uma melhor separação de fases, possibilitando uma melhor condução pela fase de PEO. Em relação às propriedades mecânicas, a Figura 22b

mostra o efeito de um recozimento a 90°C nas curvas reológicas do módulo de armazenamento em cisalhamento (G') em função da temperatura. Nota-se que, com o recozimento, o módulo de armazenamento aumenta de 4 MPa para 10 MPa, o que é resultado de um melhoramento da qualidade da separação de fases da estrutura lamelar, sendo que esses valores de módulo de cisalhamento já se mostraram suficientes em impedir o crescimento de dendritas de lítio metálico na literatura.¹⁶ Além disso, o copolímero sendo 100% amorfo, ele não sofre da drástica queda de módulo acima de 60°C, nem da drástica queda de condutividade abaixo de 60°C, que são causadas respectivamente pela fusão e cristalização do PEO homopolímero.

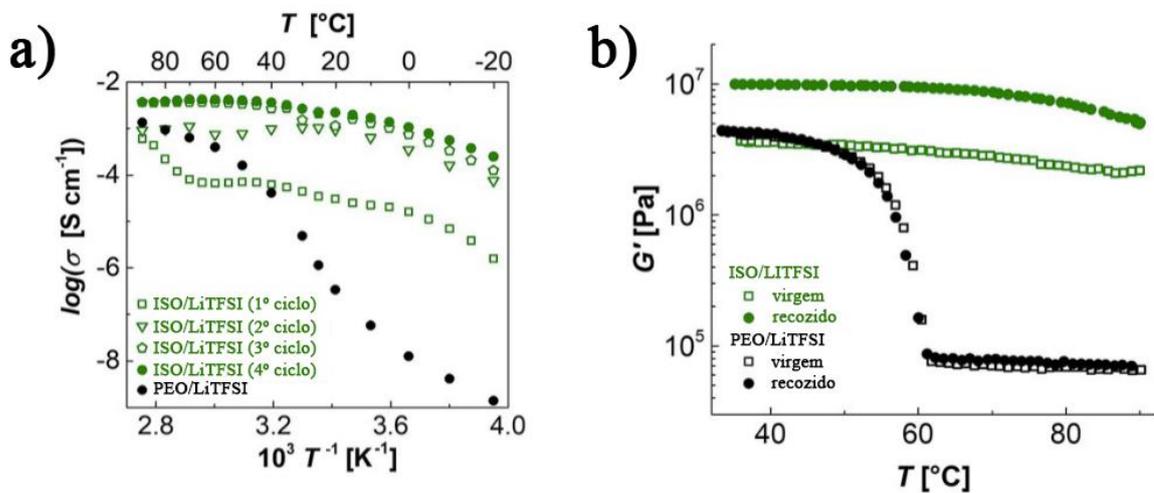


Figura 22: a) Curvas de Arrhenius (condutividade vs temperatura) para quatro ciclos de aquecimento da amostra ISO/LiTFSI, juntamente com a amostra PEO/LiTFSI de referência; b) curvas reológicas de módulo de armazenamento em cisalhamento em função da temperatura para as amostras ISO/LiTFSI e PEO/LiTFSI nos estados virgem e após recozimento a 90°C (adaptado)⁴¹

Esse trabalho demonstra como a técnica de SAXS pode ser essencial no estabelecimento das correlações entre processamento, estrutura, propriedades e aplicação final, o que é imprescindível para o desenvolvimento de novos materiais.

4.2. Estudo da morfologia de um eletrólito polimérico *in operando*

A fim de estudar a correlação entre a morfologia e a performance de um eletrólito sólido polimérico *in operando*, Möhl et al.⁴² montaram um sistema em que o experimento de SAXS pôde ser realizado em uma membrana polimérica dentro de uma célula eletroquímica em funcionamento. Esse sistema está ilustrado na Figura 23 e consiste em uma célula eletroquímica encapsulada em um capilar de vidro, em que o cátodo era composto de fosfato de ferro e lítio ($LiFePO_4$) e o ânodo era feito de lítio metálico. O copolímero estudado foi o copolímero dibloco poliestireno-poli(óxido de etileno) (PS-*b*-PEO) e o sal de lítio utilizado foi o LiTFSI ($Li:EO = 0,1$). As membranas foram preparadas em solução de THF com subsequente evaporação do solvente e o trabalho comparou uma amostra não tratada termicamente com uma recozida a 90°C por 24 h. O feixe de raios-X estava focado na região mais central da membrana, como indicado na Figura 23, o que faz com que as informações obtidas sejam referentes ao *bulk* do eletrólito, e não à sua superfície em contato com os eletrodos. Por fim, os ensaios foram realizados a 90°C e o tempo de exposição foi de 1 hora, o que faz com que cada curva apresente informações estruturais médias referentes ao estado do eletrólito durante algumas dezenas de ciclos de carga/descarga da bateria.

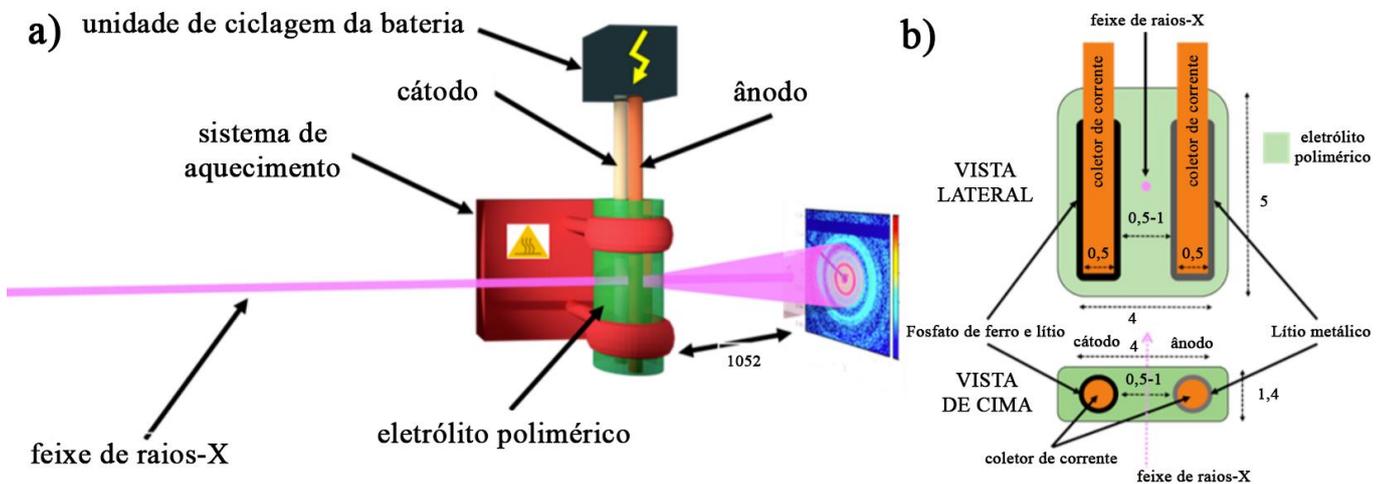


Figura 23: a) Esquema ilustrando o sistema montado para a realização de ensaios de SAXS *in operando*; b) Esquema detalhado da célula eletroquímica. Todas as distâncias são dadas em mm. (adaptado)⁴²

A Figura 24a mostra as curvas de SAXS obtidas para a membrana que passou pelo recozimento a 90°C durante 24h antes da realização do ensaio. Em adição às curvas de SAXS, a unidade de ciclagem da bateria é capaz de medir a carga total que passa pelo circuito externo (Q) durante cada ciclo de descarga da célula, além da resistividade interna do sistema (R_i), dados que são mostrados nas Figuras 24b e c, respectivamente.

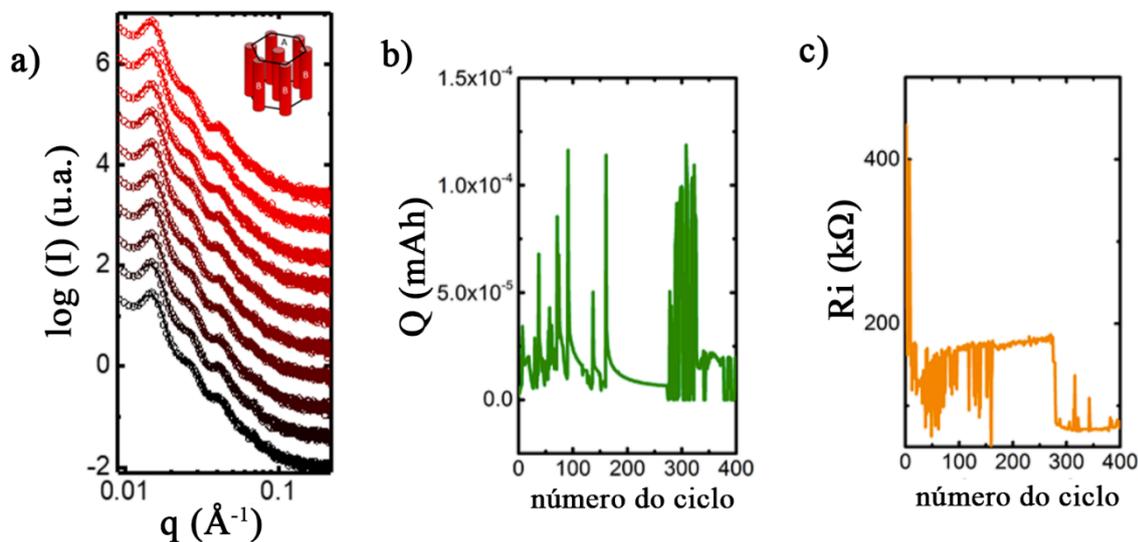


Figura 24: a) Curvas de SAXS obtidas para a amostra recozida a 90°C por 24h. O aumento do número de ciclos é indicado pelas cores das curvas, indo do preto (ciclo 0), até o vermelho (ciclo 400). As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização; b) curva da quantidade total de carga que passa pelo circuito externo durante cada ciclo de descarga da célula; c) curva da resistência interna em função do ciclo de descarga. A célula foi mantida a 90°C durante todas as medições (adaptado)⁴²

É possível notar de imediato, que a célula não apresenta um funcionamento adequado nessas condições, uma vez que os valores de carga e resistividade apresentam flutuações aleatórias ao longo dos ciclos. Uma possível causa para esse fenômeno é uma incompatibilidade na interface do eletrólito com os eletrodos, o que não pode ser avaliado pelas curvas de SAXS obtidas, já que elas dizem respeito apenas ao *bulk* do eletrólito. A partir dos resultados de SAXS, é possível inferir que o copolímero possui uma estrutura ordenada, pois a curva apresenta uma sequência de pelo menos três picos bem visíveis que é característica de uma morfologia cilíndrica hexagonal. Nota-se também que a morfologia se mantém estável durante os 400 ciclos de carga/descarga realizados, uma vez que as curvas não apresentam mudanças significativas e o valor de $d_{(100)} = 2\pi/q^*$ se mantém praticamente constante durante todo o ensaio. Assim, pode-se concluir que essa estrutura ordenada cilíndrica hexagonal resulta em um desempenho ruim na célula eletroquímica.

A Figura 25 mostra os mesmos dados obtidos para a amostra que não foi recozida. A partir das curvas de SAXS (Figura 25a), pode-se notar que a amostra não apresenta uma morfologia bem ordenada como foi o caso para a membrana recozida, apresentando apenas um pico visível que corresponde a alguma distância característica presente na morfologia da amostra. Porém, essa distância característica não aparece com uma periodicidade bem definida, já que não é possível identificar outros picos, o que pode ser um indício da presença de uma morfologia co-contínua. Mais uma vez, a morfologia não apresenta uma evolução ao longo dos ciclos da bateria, mantendo-se estável. Porém, nota-se que a performance na célula eletroquímica é completamente diferente daquela apresentada pelas amostras recozidas. A curva da quantidade de carga (Figura 25b) apresenta uma tendência de aumento até atingir 240 ciclos, mas esse aumento ocorre com oscilações bastante periódicas. Isso ocorre porque a célula eletroquímica não é otimizada para a performance, uma vez que existe a necessidade da realização dos experimentos de SAXS concomitantemente. Assim sendo, os eletrodos em forma de bastão dificultam a difusão homogênea dos íons lítio, criando gradientes de concentração nas suas vizinhanças. Esses gradientes aumentam progressivamente até um ponto em que eles decaem, resultando no padrão oscilatório presente na curva da quantidade de carga. Embora a quantidade de carga siga uma tendência de aumento até 240 ciclos, ela deve atingir um máximo em algum ponto e começar a cair a medida em que o sistema vai se degradando. Observando a curva da resistência interna (Figura 25c), nota-se que ela oscila em torno de $340 \pm 20 \text{ k}\Omega$, o que é um comportamento muito mais estável do que aquele apresentado pela amostra recozida. Além de um funcionamento relativamente estável ao longo dos ciclos, essa amostra não apresentou indícios do crescimento de dendritas de lítio metálico, já que elas causariam mudanças significativas na morfologia do eletrólito, o que não foi observado nas curvas de SAXS.

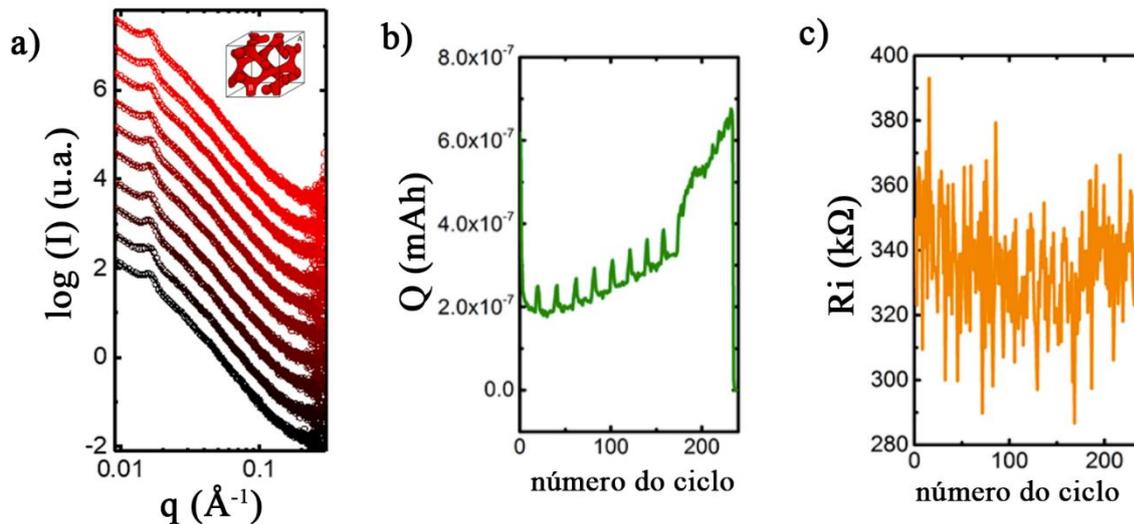


Figura 25: a) Curvas de SAXS obtidas para a amostra não tratada termicamente. O aumento do número de ciclos é indicado pelas cores das curvas, indo do preto (ciclo 0), até o vermelho (ciclo 400). As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização; b) curva da quantidade total de carga que passa pelo circuito externo durante cada ciclo de descarga da célula; c) curva da resistência interna em função do ciclo de descarga. A célula foi mantida a 90°C durante todas as medições (adaptado) ⁴²

Esse trabalho reforça a potencialidade da técnica de SAXS na caracterização de eletrólitos sólidos pois, mesmo se tratando de uma técnica indireta, ela permite a caracterização estrutural em condições muito próximas às da aplicação final, dentro de uma célula eletroquímica em funcionamento. Além disso, também é evidenciado o fato de que a condutividade não é o único parâmetro que deve ser levado em consideração ao analisar o desempenho dessas membranas como eletrólitos, pois parâmetros como estabilidade eletroquímica ao longo dos ciclos e compatibilidade na interface também são de extrema importância.

5. CONCLUSÕES

A partir da revisão bibliográfica aqui desenvolvida, fica clara a relevância do desenvolvimento de novos materiais que atuem como eletrólitos sólidos para baterias de íon lítio. Nesse contexto, técnicas de caracterização estrutural são de extrema importância para o desenvolvimento desses materiais, uma vez que elas permitem uma melhor compreensão da correlação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho na aplicação final. Embora a técnica de SAXS seja uma técnica de caracterização indireta, cuja interpretação pode ser trabalhosa, ela apresenta algumas vantagens em relação a técnicas de microscopia bastante utilizadas. Dentre elas, está a possibilidade de realizar ensaios em condições muito diversas, seja variando a temperatura ou até mesmo em condições muito próximas às que a membrana é submetida durante a aplicação final. Assim sendo, a técnica de SAXS, quando associada a outras técnicas de caracterização, possui um enorme potencial na caracterização e desenvolvimento desses materiais, o que é de extrema importância no contexto da transição energética.

6. REFERÊNCIAS

1. National Aeronautics and Space Administration (NASA) & Goddard Institute for Space Studies (GISS). Global warming: monthly temperature anomaly. *Our World in Data* <https://ourworldindata.org/explorers/climate-change>.
2. Calvin, K. *et al.* IPCC, 2023: *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]*. IPCC, Geneva, Switzerland. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/> (2023) doi:10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
3. Hannah Ritchie & Pablo Rosa. Energy Mix. <https://ourworldindata.org/energy-mix> (2020).
4. Energy Institute Statistical Review of World Energy based on S&P Global Platts. Fossil fuel price index. <https://ourworldindata.org/grapher/fossil-fuel-price-index> (2023).
5. Ember; Energy Institute Statistical Review of World Energy. Solar power generation, 2022. <https://ourworldindata.org/grapher/solar-energy-consumption> (2023).
6. Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A. & Kim, K. H. Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 82 894–900 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.094> (2018).
7. Leung, D. Y. C. & Yang, Y. Wind energy development and its environmental impact: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 16 1031–1039 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.024> (2012).
8. Keith, D. W. *et al.* *The influence of large-scale wind power on global climate. PNAS November* vol. 16 www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0406930101 (2004).
9. Energy Institute Statistical Review of World Energy. Year-to-year percentage change in primary energy consumption, World. <https://ourworldindata.org/grapher/percentage-change-energy-by-source?time=2003..2020> (2023).
10. Zengin, F., Okumuş, E., Ateş, M. N. & Tunaboşlu, B. Applications and Expectations of Fuel Cells and Lithium Ion Batteries. in *Lecture Notes in Mechanical Engineering* 91–106 (Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2022). doi:10.1007/978-3-030-90421-0_8.
11. Young, W. S., Kuan, W. F. & Epps, T. H. Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* vol. 52 1–16 Preprint at <https://doi.org/10.1002/polb.23404> (2014).
12. Quartarone, E. & Mustarelli, P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev* **40**, 2525–2540 (2011).
13. Yao, P. *et al.* Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries. *Frontiers in Chemistry* vol. 7 Preprint at <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522> (2019).

14. Zu, C. X. & Li, H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environ Sci* **4**, 2614–2624 (2011).
15. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev* **104**, 4303–4417 (2004).
16. Khurana, R., Schaefer, J. L., Archer, L. A. & Coates, G. W. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J Am Chem Soc* **136**, 7395–7402 (2014).
17. Zhang, W., Liu, Y. & Wu, J. *Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells Cathode Material with Al₂O₃/SiO₂ Composite for Lithium-Ion Batteries*.
18. Boaretto, N. *et al.* Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing. *Journal of Power Sources* vol. 502 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229919> (2021).
19. Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials* vol. 22 587–603 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cm901452z> (2010).
20. BlueStorage®. LMP®: cutting-edge, effective and safe technology. <https://blue-storage.com/en/our-technology/>.
21. Bolloré®. Blue Industrie. <https://www.bollore.com/fr/activites-et-participations-2/activites-et-participations/blue/>.
22. European Association for Storage of Energy. *Lithium-Metal-Polymer Battery Lithium*. <https://ease-storage.eu/energy-storage/technologies/>.
23. Fergus, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* vol. 195 4554–4569 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076> (2010).
24. Fan, L. Z., Wang, X. L., Long, F. & Wang, X. Enhanced ionic conductivities in composite polymer electrolytes by using succinonitrile as a plasticizer. *Solid State Ion* **179**, 1772–1775 (2008).
25. Jayathilaka, P. A. R. D., Dissanayake, M. A. K. L., Albinsson, I. & Mellander, B.-E. *Effect of nano-porous Al₂O₃ on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO) 9 LiTFSI polymer electrolyte system*. www.elsevier.com/locate/electacta.
26. Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L. & Scrosati, B. *Letters to nature*. vol. 394 (Macmillan Publishers, 1998).
27. Scrosati, B., Croce, F. & Persi, L. Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes. *J Electrochem Soc* **147**, 1718 (2000).
28. Sax, J. & Ottino, J. M. *Modeling of Transport of Small Molecules in Polymer Blends: Application of Effective Medium Theory*.
29. Villaluenga, I., Chen, X. C., Devaux, D., Hallinan, D. T. & Balsara, N. P. Nanoparticle-driven assembly of highly conducting hybrid block copolymer electrolytes. *Macromolecules* **48**, 358–364 (2015).

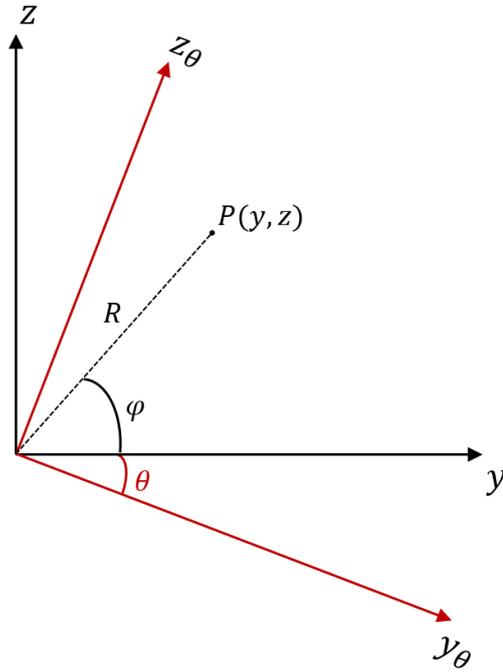
30. Paulo, J. & Fernandes, C. *Co-localized AFM/Raman characterization of multiphase polymer systems Co-localized AFM-Raman characterization of multiphase polymer systems View project Phase-specific properties and cross-link density in elastomeric blends and rubber compounds View project*. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01725368>.
31. Mindemark, J., Sun, B., Törmä, E. & Brandell, D. High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature. *J Power Sources* **298**, 166–170 (2015).
32. Wang, C. *et al.* The interfacial evolution between polycarbonate-based polymer electrolyte and Li-metal anode. *J Power Sources* **397**, 157–161 (2018).
33. V. Canevarolo Jr., S. & Gonçalves, M. do C. Microscopia eletrônica de varredura. in *Técnicas de caracterização de polímeros* 165–175 (Artliber, 2004).
34. V. Canevarolo Jr., S. & Correa, C. A. Microscopia eletrônica de transmissão. in *Técnicas de caracterização de polímeros* 177–200 (Artliber, 2004).
35. V. Canevarolo Jr., S. & Bernardes Filho, R. Microscopia de força atômica. in *Técnicas de caracterização de polímeros* 201–207 (Artliber, 2004).
36. Torres, E. A. & Ramírez, A. J. In situ scanning electron microscopy. *Science and Technology of Welding and Joining* vol. 16 68–78 Preprint at <https://doi.org/10.1179/136217110X12785889550028> (2011).
37. Delariva, A. T., Hansen, T. W., Challa, S. R. & Datye, A. K. In situ transmission electron microscopy of catalyst sintering. *J Catal* **308**, 291–305 (2013).
38. Gommès, C. J., Jaksch, S. & Frielinghaus, H. Small-angle scattering for beginners. *J Appl Crystallogr* **54**, 1832–1843 (2021).
39. Londoño, O. M. *et al.* Small-angle X-ray scattering to analyze the morphological properties of nanoparticulated systems. in *Handbook of Materials Characterization* 37–75 (Springer International Publishing, 2018). doi:10.1007/978-3-319-92955-2_2.
40. Sivia, D. S. *Elementary Scattering Theory: For X-ray and Neutron Users*. <https://academic.oup.com/book/7397> (2011).
41. Dörr, T. S. *et al.* An Ambient Temperature Electrolyte with Superior Lithium Ion Conductivity based on a Self-Assembled Block Copolymer. *Chemistry - A European Journal* **24**, 8061–8065 (2018).
42. Möhl, G. E., Metwalli, E. & Müller-Buschbaum, P. In Operando Small-Angle X-ray Scattering Investigation of Nanostructured Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett* **3**, 1525–1530 (2018).

7. APÊNDICE

Para simular o fator de forma de uma dada estrutura, aplica-se a fórmula de Euler (Equação 15) à Equação 21 da seguinte forma, em que N é o número total de partículas da estrutura.

$$\begin{aligned}
 S(q) &= \left| e^{i\phi_1(q)} + e^{i\phi_2(q)} + \dots \right|^2 = \left| \sum_{n=1}^N \cos(\phi_n(q)) + i \sum_{n=1}^N \sin(\phi_n(q)) \right|^2 \\
 S(q) &= \left[\sqrt{\left(\sum_{n=1}^N \cos(\phi_n(q)) \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^N \sin(\phi_n(q)) \right)^2} \right]^2 \\
 S(q) &= \left(\sum_{n=1}^N \cos(\phi_n(q)) \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^N \sin(\phi_n(q)) \right)^2 \quad (A1)
 \end{aligned}$$

A partir da Equação 12, sabe-se que $\phi_n(q) = q \cdot z_n$, em que z_n é a coordenada z do centro de massa da n -ésima partícula. Porém, o sistema de eixos coordenados é definido em função do ângulo θ e, logo, também varia com q , como mostrado na Figura 11. Assim sendo, é necessário fazer uma mudança de variáveis de forma que uma dada coordenada z definida em um sistema padrão de eixos possa ser convertida na sua coordenada correspondente em cada um dos sistemas definidos em função de θ . Como vamos simular uma estrutura bidimensional, pode-se considerar que $x = 0$ para todos os pontos e, logo, trabalharemos com um sistema de eixos padrão (y, z) , como mostrado na Figura A1, em que y está na mesma direção do feixe incidente. Assim como foi feito na Figura 11, para um ângulo 2θ em relação ao detector, o sistema de eixos (y_θ, z_θ) é inclinado de θ em relação ao feixe incidente e o valor da coordenada z_θ pode ser calculado em função de y, z e θ , como mostrado na Figura A1 e na Equação A2.



$$\begin{cases} y = R \cos \varphi \\ z = R \sin \varphi \end{cases}$$

$$z_\theta = R \sin(\varphi + \theta)$$

$$z_\theta = \underbrace{R \sin \varphi \cos \theta}_z + \underbrace{R \cos \varphi \sin \theta}_y$$

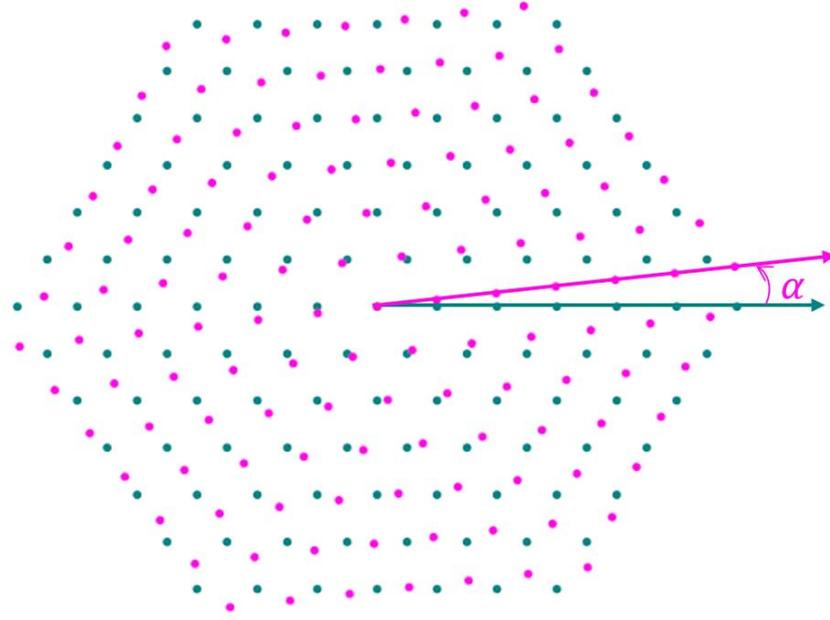
$$z_\theta = z \cos \theta + y \sin \theta$$

Figura A1: Esquema ilustrando a mudança de variáveis feita para obter a coordenada z_θ de determinado ponto a partir de suas coordenadas (y, z) do sistema de eixos padrão e do ângulo θ

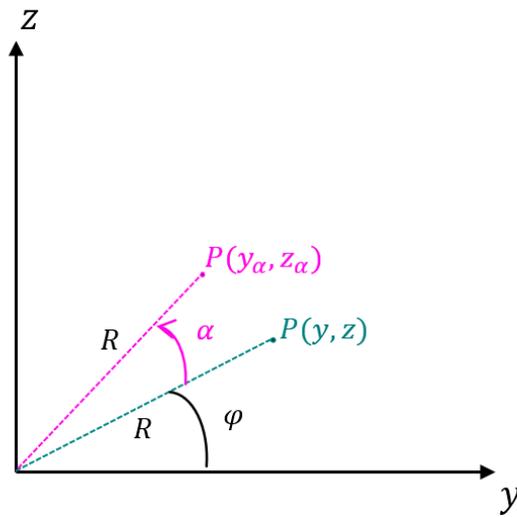
$$\phi(q) = q \cdot z_\theta = q [z \cos \theta + y \sin \theta] \quad (\text{A2})$$

Tome agora, a estrutura hexagonal 2D em questão, ilustrada na Figura A2a. Um material real contendo uma morfologia estruturada dessa forma apresentará domínios hexagonais orientados em todas as direções possíveis. Assim sendo, é necessário levar em consideração todas as possíveis orientações desses domínios. Para tal, tome um ângulo α de rotação de todos os pontos em torno do eixo normal ao plano (y, z) , como representado na Figura A2a abaixo. Assim, pode-se determinar as novas coordenadas de um ponto $P(y_\alpha, z_\alpha)$ em relação ao sistema de eixos (y, z) após essa rotação, como indicado na Figura A2b.

a)



b)



$$\begin{cases} y = R \cos \varphi \\ z = R \sin \varphi \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_\alpha = R \cos(\varphi + \alpha) \\ z_\alpha = R \sin(\varphi + \alpha) \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_\alpha = \overbrace{R \cos \varphi}^y \cos \alpha - \overbrace{R \sin \varphi}^z \sin \alpha \\ z_\alpha = \overbrace{R \sin \varphi}^z \cos \alpha + \overbrace{R \cos \varphi}^y \sin \alpha \end{cases}$$

$$\begin{cases} y_\alpha = y \cos \alpha - z \sin \alpha \\ z_\alpha = y \sin \alpha + z \cos \alpha \end{cases}$$

Figura A2: a) Esquema ilustrando uma rede hexagonal 2D e sua rotação de α em torno do eixo normal ao plano (y, z) ; b) cálculo das novas coordenadas de um ponto P após a rotação

Finalmente, o mapa de fases $\phi(q)$ que leva em consideração essa rotação é descrita pela Equação A3.

$$\phi(q) = q \cdot z_{\theta, \alpha} = q [z_\alpha \cos \theta + y_\alpha \sin \theta]$$

$$\phi(q) = q [(y \sin \alpha + z \cos \alpha) \cos \theta + (y \cos \alpha - z \sin \alpha) \sin \theta] \quad (\text{A3})$$

Substituindo a Equação A3 na Equação A1, obtém-se a Equação A4, que permite calcular o fator de estrutura $S(q)$. Para tal, para cada valor de q (deve-se varrer θ em uma faixa angular característica de um experimento de SAXS), deve-se calcular o somatório para todos os N pontos presentes na estrutura, varrendo α no intervalo $[0, 2\pi]$.

$$S(q) = \left(\sum_{n=1}^N \cos(q [(y_n \sin \alpha + z_n \cos \alpha) \cos \theta + (y_n \cos \alpha - z_n \sin \alpha) \sin \theta]) \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^N \sin(q [(y_n \sin \alpha + z_n \cos \alpha) \cos \theta + (y_n \cos \alpha - z_n \sin \alpha) \sin \theta]) \right)^2 \quad (\text{A4})$$

Obviamente, esses cálculos são muito extensos e devem ser realizados por um computador. Primeiramente, deve-se obter uma lista com as coordenadas de todos os pontos presentes na rede. A Figura A3 esquematiza o método utilizado para tal. Os valores de entrada são a distância d entre pontos vizinhos da rede e a quantidade p de pontos na linha central. A partir disso, cada fileira recebe um valor inteiro de k , pertencente ao intervalo $\left[-\frac{p-1}{2}, \frac{p-1}{2}\right]$ e pode-se calcular as coordenadas (y, z) de cada ponto utilizando as expressões descritas na figura.

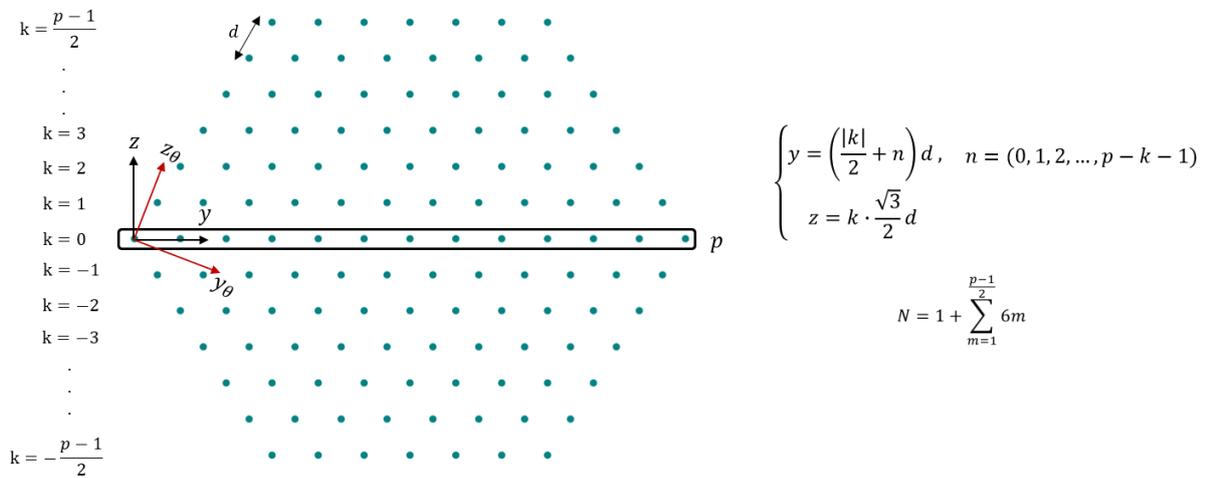


Figura A3: Método utilizado para o cálculo das coordenadas (y, z) de cada ponto da rede

A Figura A4 abaixo mostra o código Python utilizado para preencher as listas contendo as coordenadas y e z de cada ponto da rede.

```

def n_pontos(p): #função utilizada para calcular o número total de pontos na rede em função de p
    if p==1:
        return 1
    else:
        return 6*(p-1)/2 + n_pontos(p-2)

d=150 #distância em A entre pontos vizinhos da rede
p=13 #sempre ímpar
N=n_pontos(p) #cálculo do número total de pontos a partir do valor de p inserido

y=[] #lista das coordenadas y dos pontos da rede
z=[] #lista das coordenadas z dos pontos da rede

for a in range(int(N)):
    y.append([0])
    z.append([0])

i=0
while i<int((N+p)/2): #preenche as coordenadas dos pontos tais que k>=0
    for k in range(0,int((p-1)/2+1)):
        for n in range(0,int(p-k-1+1)):
            y[i]=(k/2+n)*d
            z[i]=k*3*0.5*d/2
            i=i+1

while i<int(N): #preenche as coordenadas dos pontos tais que k<0
    for k in range(1,int((p-1)/2+1)):
        for n in range(0,int(p-k-1+1)):
            y[i]=(k/2+n)*d
            z[i]=-k*3*0.5*d/2
            i=i+1

```

Figura A4: Código Python utilizado para preencher as listas contendo as coordenadas y e z de cada ponto da rede

Na sequência, a partir das listas contendo todas essas coordenadas, basta aplicar a Equação A4, como mostrado pela Figura A5.

```

onda=1.5 #comprimento de onda em A
part_theta=1000 #em quantas vezes vamos particionar o intervalo de theta
theta=np.linspace(0.00115, 0.018, part_theta) #constroi uma lista com todos os valores de theta em radianos
part_alpha=500 #em quantas vezes vamos particionar o intervalo de alpha
alpha=np.linspace(0, 2*np.pi, part_alpha) #constroi uma lista com todos os valores de alpha em radianos

def calculo_q(comprimento, angulo): #função que calcula q a partir do comprimento de onda e do ângulo theta
    wavevector=4*math.pi*np.sin(angulo)/comprimento
    return wavevector

COS=0
SIN=0
S=0
q=0

for a in range (int(part_theta)): #para varrer os valores de theta
    q=calculo_q(onda,theta[a])
    for b in range (int(N)): #para somar todos os pontos da rede
        for c in range (int(part_alpha)): #para varrer todos os valores de alpha
            COS=COS+np.cos(q*((y[b]*np.sin(alpha[c])+z[b]*np.cos(alpha[c]))*np.cos(theta[a])+(y[b]*np.cos(alpha[c])-z[b]*np.sin(alpha[c]))*np.sin(theta[a])))
            SIN=SIN+np.sin(q*((y[b]*np.sin(alpha[c])+z[b]*np.cos(alpha[c]))*np.cos(theta[a])+(y[b]*np.cos(alpha[c])-z[b]*np.sin(alpha[c]))*np.sin(theta[a])))

S=COS**2+SIN**2
print(q, ' ', S) #imprime a lista de pontos da curva
COS=0
SIN=0

```

Figura A5: Código Python utilizado para calcular os valores de S(q) vs q a partir da Equação A4

Um fato interessante é que o padrão de espalhamento de uma estrutura periódica não se resume aos picos de difração, uma vez outras oscilações estão presentes, como mostrado na Figura 19. Porém, a intensidade dos picos de difração aumenta com o quadrado do número de pontos da rede, enquanto os demais sinais entre esses picos aumentam linearmente. Assim sendo, ao aumentar significativamente o número de pontos da rede, apenas os picos de difração se tornam visíveis, e a curva resultante possui uma forma parecida a uma curva de DRX (situação em que normalmente os cristais apresentam um número muito elevado de átomos). A Figura A6 ilustra esse efeito comparando uma curva simulada a partir de uma rede contendo 127 pontos e outra contendo 1951 pontos.

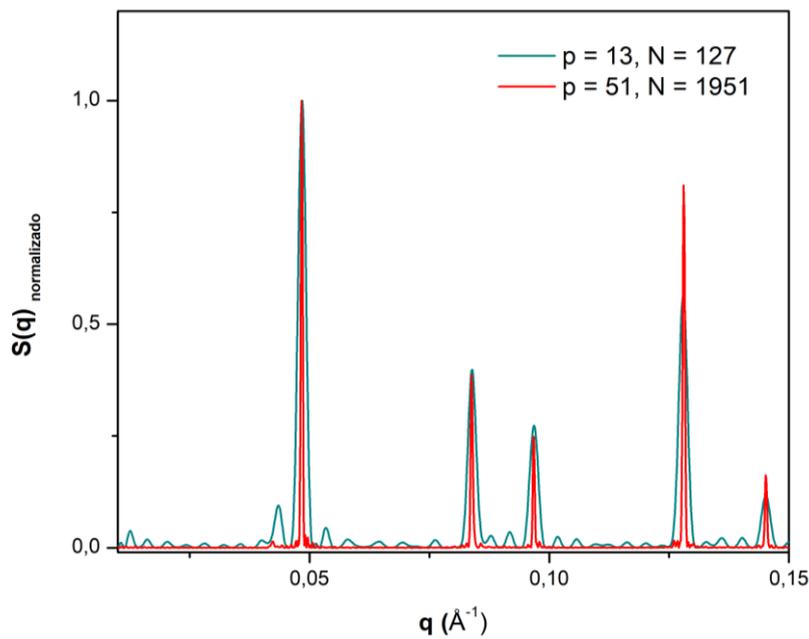


Figura A6: Curvas do fator de forma ($S(q)$) normalizado em função de q para uma rede contendo 127 pontos e outra contendo 1951 pontos

Por fim, para demonstrar porque os primeiros picos de difração de uma rede hexagonal 2D aparecem nas posições q^* , $\sqrt{3}q^*$, $2q^*$, $\sqrt{7}q^*$, $3q^*$, tome a Equação A5 (deduzida a partir da Lei de Bragg), que descreve a posição de determinado pico q_{hk} em função da distância d entre os pontos vizinhos e dos índices h e k .

$$q_{hk} = \frac{4\pi}{d\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (\text{A5})$$

Como o primeiro pico (q^*) corresponde à direção [10], pode-se calcular a razão q_{hk}/q^* , como mostrado pela Equação A6.

$$q_{hk}/q^* = \frac{\frac{4\pi}{d\sqrt{3}}\sqrt{h^2 + hk + k^2}}{\frac{4\pi}{d\sqrt{3}}\sqrt{1^2 + 1 \cdot 0 + 0^2}}$$

$$q_{hk}/q^* = \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (\text{A6})$$

Assim, calculando o valor de q_{hk}/q^* para as primeiras direções dessa estrutura, obtém-se os valores esperados, como mostrado pela Tabela A1.

Tabela A1: Direções com seus respectivos valores de q_{hk}/q^* para a estrutura hexagonal 2D

$[hk]$	q_{hk}/q^*
[10]	1
[11]	$\sqrt{3}$
[20]	2
[21]	$\sqrt{7}$
[30]	3