

Caracterização estrutural e morfológica de cerâmicas SiOC derivadas de PMS/DVB/carvão ativado

Naiara V. Godoy¹ (PG) e Mariana G. Segatelli¹ (PQ)*.

¹Universidade Estadual de Londrina (UEL), Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid, km 380, CEP 86050-482, Londrina-PR. *mariana@uel.br

Palavras Chave: SiCO, C ativado, fios de carbono.

Introdução

Polissiloxanos são amplamente empregados como precursores para obtenção de cerâmicas de oxycarbeto de silício, SiCO, por pirólise controlada a partir de 1000°C.¹ Em temperaturas superiores a 1200°C, ocorre a segregação de fases com a presença das fases termodinamicamente estáveis sílica (SiO₂), carbeto de silício (SiC) e carbono livre (C_{livre}). A segregação é relacionada com as reações de redistribuição dos diferentes sítios de silício, assim como com a reação de carborredução da sílica, com a produção de SiC (SiO_{2(s)} + 3C_(s) → SiC_(s) + 2CO_(g)). A adição de fase extra de carbono pode levar à indução da formação de SiC e também a alterações morfológicas. Este trabalho descreve a produção de cerâmicas de SiOC a partir de poli(metilsiloxano) (PMS) e divinilbenzeno (DVB), na ausência ou presença de carvão ativado (CA) empregado como fonte adicional de carbono. Os polímeros foram obtidos por reação de hidrossililação, catalisada por Pt(0), nas proporções 80:20 e 20:80 (PMS:DVB), na presença ou ausência de CA (0, 1 e 3% em massa). Em seguida, estes foram pós-curados e pirolisados em atmosfera de Ar a 1500°C para obtenção das respectivas cerâmicas. Os efeitos da composição da matriz e fase extra de CA foram investigados, por diferentes técnicas, na evolução microestrutural dos materiais.

Resultados e Discussão

As cerâmicas produzidas apresentaram espectros de RMN MAS Si-29 típicos de cerâmica de SiOC, exibindo os sinais referentes aos sítios SiO₄ (~ -110 ppm) e SiC₄ (~ -10 ppm), característicos de SiC e SiO₂, resultantes da segregação de fases que ocorre à altas temperaturas. A presença de maior quantidade de sítios SiC₄ em relação aos SiO₄ concorda com os espectros de FT-IV, os quais expõem maior intensidade da banda referente ao νSi-C (~800cm⁻¹) em comparação ao ν_{ass}Si-O-Si (~1050 cm⁻¹). A ausência do sinal referente ao sítio SiO₄ para as amostras ricas em DVB e adição de CA está associada com o baixo teor de oxigênio (verificado por meio da análise elementar). O aumento da quantidade de DVB e CA elevou o teor total de carbono nas amostras, entretanto não promoveram o mesmo efeito no teor de C_{livre}. As

cerâmicas derivadas das matrizes puras (sem adição de CA), exibiram valores similares de C_{livre} (34,0 e 31,4% para 80:20 e 20:80 (PMS:DVB), respectivamente). Para as amostras ricas em DVB e com adição de 1 e 3% de CA, os teores de C_{livre} foram, respectivamente, iguais a 25,3 e 22,7%. A maior variação do teor de C_{livre} encontrada foi para as amostras ricas em PMS e adição de CA (6,0 e 4,3% para 1 e 3% de CA, respectivamente). Essas amostras exibiram a formação de fios, verificadas na superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura exposta na Figura 1a, os quais foram identificados como sendo constituídos de carbono por meio de HRTEM, com espaço interplanar de 0,36 nm (Figura 1c). As amostras ricas em DVB e a matriz pura rica em PMS apresentaram aglomerações constituídas de carbono (Figura 1b).

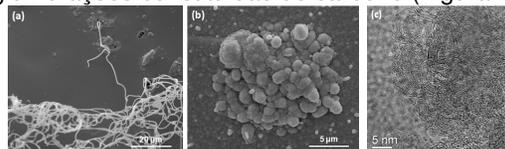


Figura 1. Imagens de MEV das cerâmicas derivadas de 80:20+3%CA (a) e 20:80+1%CA (b). Imagem de HRTEM da cerâmica derivada de 80:20+3%CA (c).

Por HRTEM, também foi possível verificar a presença de SiC, com espaço interplanar de 0,25 nm, sendo que não foi descartada a possível presença de fios de SiC, os quais são gerados pelo mecanismo vapor-sólido (VS). As cerâmicas exibiram cristalização da fase β-SiC, caracterizada pelos picos em ~35, 60 e 72° (2θ), além de sinais referentes ao C_{grafite}.

Conclusões

Cerâmicas de SiOC foram obtidas a partir da pirólise de polímeros PMS/DVB/C e suas microestruturas investigadas. As cerâmicas exibiram perfis típicos de SiOC, com presença das fases SiO₂, SiC e C. A adição de CA e quantidade de DVB alteraram principalmente a morfologia das cerâmicas, com a presença de aglomerações e fios de carbono. Além disso, há a possibilidade da presença de fios de SiC.

Agradecimentos

UEL, CAPES, CNPq, LMEM, LNLS e ESPEC-UEL.

¹Colombo, P.; Riedel, R.; Riedel, G. M.; Sorarù, G. D. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805.