



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

RÉGIS MARCUS DE SOUSA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS A PARTIR DE PAN/PVA
PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Uberlândia
2013

RÉGIS MARCUS DE SOUSA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS A PARTIR DE PAN/PVA
PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Co-Orientadora: Prof^a doutora Sheila Cristina Canobre

Uberlândia
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

À professora Carmem, por contribuir com os meus primeiros passos na Química.

Aos professores Fábio Amaral e Sheila Canobre, por me ensinarem a dar passos mais largos.

À minha esposa Walkíria e às minhas filhas, Júlia e Valentina, por me inspirarem a ir mais longe.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 171/COPGQ.

DATA: 29/04/2013

DISCENTE: Regis Marcus de Sousa

MATRÍCULA: 11112QM1013

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação e caracterização de filmes finos de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de PAN/PVA pela técnica de inversão de fases.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Eletrólitos sólidos poliméricos.

Às oito horas e trinta minutos do dia vinte e nove de abril do ano dois mil e treze, no Auditório 50-A do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carla Maria Nascimento Polo da Fonseca, da IQX - Inove Qualyx, João Marcos Madurro, do Instituto de Química da UFU e Fábio Augusto do Amaral, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultrapassada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS A PARTIR DE PAN/PVA PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 10 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Carla Maria Nascimento Polo da
Fonseca – IQX

Prof. Dr. João Marcos Madurro – IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral – IQUFU

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades concedidas.

À minha esposa, Walkíria, pela compreensão nos meus momentos de ausência, pelas correções ortográficas e por ser meu porto seguro.

Às minhas filhas, Júlia e Valentina, pelas alegrias proporcionadas e por atenuarem as turbulências deste período.

Ao meu pai, Evaristo (*in memoriam*), por ensinar a terminar o que foi começado.

A minha mãe, Florípedes, pelas orações.

Aos professores Dr. Fábio Augusto do Amaral e Dra. Sheila Cristina Canobre, pela oportunidade de aprendizagem, pelas incansáveis horas de orientação e pela acolhida.

Aos amigos do LAETE, Wellique, Pedro, Talita, Débora, Polyana, Érica, Camile, Bárbara, Farlon, Jéssica, Marina, Jorge e Maísa pelo prazer da amizade.

Aos amigos Diego, Leonardo e Renan pelo auxílio com os aparelhos, a Laiane, Luís e Guilherme pelas contribuições nas análises, medidas e no desenvolvimento dos trabalhos.

Ao técnico Roni, pelas análises de TGA e DRX.

À aluna de Doutorado, Joice, pelo auxílio com as análises de DSC e ao técnico Pablo Andrés pela realização de algumas dessas análises.

Ao professor João Madurro pela cessão do potenciostato para realização de algumas das medidas de EIE.

Ao professor Reinaldo Ruggiero e à técnica Mayta pela prontidão em todas as vezes que necessitei dos serviços da coordenação.

Ao prof. Allison, pela cessão do aparelho de MEV e ao aluno de engenharia mecânica, Pedro Henrique, pela realização de algumas das medidas realizadas nesse aparelho.

A técnica Francielle Batista pela realização das últimas análises de microscopia de eletrônica de varredura.

Aos colegas técnico-administrativos: Roberto, Wender, Ana Carla, Everton e Francisco; ao aluno: Rodrigo Brandão; aos professores: José Luiz Solazzi, Maria José, Tânia Maia, Eliana, Luciana Borges, Rubens e Maria do Carmo e ao diretor, professor Manoel; companheiros da UFG Campus Catalão; pela votação e parecer favorável à minha licença para qualificação.

À FAPEMIG (processo APQ 2279).

À Rede Mineira.

Ao LaPE pelas medidas em câmara seca.

E, finalmente, a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para o termino deste trabalho, seja de forma direta, ou indiretamente, com apoios e incentivos.

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei em ombros de gigantes.”
Isaac Newton

RESUMO

O presente trabalho visou a preparação e caracterização de um eletrólito polimérico obtido pela técnica de inversão de fases em um não-solvente, a partir do copolímero poliacrilonitrila (PAN) e do poliacetato de vinila (PVA) em carbonato de etileno / carbonato de dimetileno (EC/DMC 1:1 V/V) com diferentes concentrações de LiClO_4 . Os filmes apresentaram boa resistência à tração mecânica, finos, porosos e com boas perspectivas de serem utilizados como eletrólito polimérico em baterias de íons lítio. Os difratogramas de raios X dos Eletrólitos poliméricos mostraram o comportamento predominantemente amorfo dos filmes. Já as micrografias de MEV revelaram poros em escala micrométrica (mesoporos) distribuídos na cadeia polimérica e dissociação parcial do sal de lítio. Os termogramas mostraram maior estabilidade térmica dos filmes quando comparados aos géis e uma maior estabilidade térmica do filme sem sal de lítio indicando que a adição do sal de lítio contribui para o processo de degradação da matriz polimérica, além de se verificar uma baixa temperatura de transição vítrea (de -67 a -57 °C). Pela espectroscopia de infravermelho (IV) verificou-se que as diferentes adições do sal de lítio provocaram alterações significativas na estrutura da cadeia polimérica, sendo possível observar, entre outras, as bandas de interações entre íons lítio e a matriz polimérica. A condutividade iônica máxima dos eletrólitos poliméricos por imersão em acetona e metanol, em temperatura ambiente, foi, de $4,85 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ e $1,47 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: Eletrólito polimérico. Filme fino. Inversão de fases. PAN/PVA. EC/DMC com Perclorato de lítio.

ABSTRACT

This work involved the preparation and thermal characterization a polymeric solid electrolyte obtained by phase inversion technique in a non-solvent from the copolymer polyacrylonitrile (PAN) and polyvinyl vinyl (PVA) in ethylene carbonate / carbonate dimethylene (EC / DMC 1:1 V / V) with different concentrations of LiClO₄. The films were self-sustaining, thin, porous and with good prospects for use as ESP's in lithium ion batteries. The X-ray diffractograms of ESP's behavior showed predominantly amorphous of thin films, since the Micrographs revealed micrometer-scale pores (mesopores) distributed in the polymer chain and partial dissociation of the lithium salt. The thermograms showed greater thermal stability when compared to the films gels and thermal stability of the film without lithium salt indicating that the addition of the lithium salt contributes to the degradation of the polymer matrix, besides verify a low glass transition temperature (of – 67 to – 57 °C). By infrared spectroscopy (IR), one verified that the various additions of lithium salt caused significant changes in the structure of the polymer chain, being possible to observe bands among other, interactions bands between lithium ions and the polymer matrix. The maximum ionic conductivity of ESP's immersion in acetone and methanol, at room temperature, was $4.85 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$. $1.47 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, respectively.

Keywords: Polymeric Electrolyte. Thin film. Phase inversion. PAN/PVA. EC/DMC. Lithium perchlorate.

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 01 – Ilustração esquemática dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio	19
FIGURA 02 – Representação da interação entre uma cadeia polimérica tipo POE.....	22
FIGURA 03 – Formação de par iônico neutro em sistemas de eletrólitos poliméricos.....	23
FIGURA 04 – Modelo esquemático para mecanismos de condução iônica em polímeros	24
FIGURA 05 – Esquema representativo da reação de polimerização para obtenção da poliacrilonitrila	30
FIGURA 06 – Esquema representativo da reação de polimerização para obtenção do Poliacetato de Vinila.....	30
FIGURA 07 – Ilustração do polímero de PAN na forma de homopolímero e copolímero de PAN/PVA.	31
FIGURA 08 – Processo de inversão de fases para obtenção de eletrólito polimérico	32
FIGURA 09 – Fluxograma ilustrativo da preparação dos eletrólitos poliméricos. por imersão direta em um não-solvente.....	39
FIGURA 10 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica do sistema Aço Inoxidável ESP Aço Inoxidável.....	43
FIGURA 11 – Foto da célula eletroquímica.....	43
FIGURA 12 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada na determinação da janela de estabilidade eletroquímica do sistema Aço Inoxidável ESPB Li^0 Aço Inoxidável.....	44
FIGURA 13 – Mistura PAN/PVA e EC/DMC contendo LiClO_4 antes do processo de gelificação.....	45
FIGURA 14 – Fotos da mistura gelificada obtida após o aquecimento da mistura PAN/PVA e EC/DMC contendo LiClO_4	46
FIGURA 15 – Fotos ilustrativas dos filmes obtidos após o processo de inversão de fase por imersão em acetona	47
FIGURA 16 – Foto do dispositivo do tipo	49
FIGURA 17 – Ilustração do polímero de PAN na forma de homopolímero e copolímero de PAN/PVA.....	51
FIGURA 18 – Curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas, sob atmosfera de N_2 , para os eletrólitos poliméricos sem inversão de fases (gelificados) e com inversão de fases (filme fino).....	52

FIGURA 19 – Curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas, sob atmosfera de N ₂ , para diferentes concentrações de sal de lítio para os eletrólitos poliméricos na forma de filmes PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO ₄ (X%): a) X = 6, b) X = 8, c) X = 10, d) X = 12, e) X = 14, f) X = 16, g) X = 20.....	53
FIGURA 20 – Polímero cruzado ou reticulado mostrando a interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN	54
FIGURA 21 – Gráfico com os valores de transição vítrea obtidos para os filmes de PAN/PVA com EC/DMC para diferentes concentrações de LiClO ₄	55
FIGURA 22 – Curvas termogravimétricas (TGA) dos eletrólitos poliméricos sem inversão de fases (gelificado) e com inversão de fases (filme fino) de composição PAN/PVA (8%), EC/DMC (84%) e LiClO ₄ (8%).....	57
FIGURA 23 – Curvas de TGA/DTG do ESP de PAN/PVA com proporções de 6% de sal de lítio dissolvidas na matriz polimérica após o processo de inversão de fases em acetona (filme sólido)	58
FIGURA 24 – Curvas de TGA/DTG do eletrólito polimérico dos filmes PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO ₄ (X%): a) X 6, b) X = 14, c) X = 18.	59
FIGURA 25 – Difratoograma de raios X dos filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO ₄ (X%), tal que a) X = 0, b) X = 6, c) X = 8, d) X = 1, e) X = 12, f) X = 14, g) X = 16, h) X = 18, i) X = 20	60
FIGURA 26 – Espectros de FTIR de filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO ₄ (X%): a) X = 0, b) X = 8, c) = 12, = 14, e) X = 16.....	62
FIGURA 27 – Espectros de FTIR de filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO ₄ (X%), tal que a) X = 0, b) X = 6, c) X = 16	63
FIGURA 28 – Espectros de FTIR de filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO ₄ (X%), onde a) X = 0, b) X = 8	64
FIGURA 29 – Micrografia de MEV da superfície dos filmes de PAN/PVA obtidos pelo processo de inversão de fases em não-solvente (acetona) com ampliação de 3.000 vezes.)...	65
FIGURA 30–Micrografia de MEV dos filmes de PAN/PVA obtida pela visualização da superfície do filme. Ampliação de 10.000 vezes.....	66
FIGURA 31 – Diagrama de Nyquist ideal para eletrólitos poliméricos em eletrodos bloqueantes	67
FIGURA 32 –.Gráfico da variação da condutividade iônica em função da concentração de sal de lítio nos filmes de ESP's com inversão de fases em acetona.....	69

Figura 33 – Variação da condutividade iônica em função da concentração de sal de lítio nos filmes de ESP's com inversão de fases em metanol.....	70
FIGURA 34 – Representação da condutividade no sistema entre a matriz polimérica, plastificantes e sal de lítio em um eletrólito polimérico gelificado	72
FIGURA 35 – Representação da condutividade máximaentre matriz polimérica, plastificantes e sal de lítio em um eletrólito polimérico gelificado com condutividade iônica máxima.....	73
FIGURA 36– Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrólitos poliméricos preparados com EC/DMC 2: 1 (V/V), copolímero PAN/PVA e LiClO_4 1 mol L^{-1} (filme fino obtido por inversão de fases) e LiBF_4 1 mol L^{-1} (gel obtido sem inversão de fases).....	74

LISTAS DE QUADROS

QUADRO 01 – Equações referentes às reações que ocorrem no anodo e catodo durante o processo de descarga e a reação global	20
QUADRO 02 – Escala de condutividade de vários eletrólitos à temperatura ambiente	21
QUADRO 03 – Características físico-químicas dos plastificantes EC e DMC	26
QUADRO 04 – Folha de análises da PAN/PVA.....	38
QUADRO 05 – Características visuais do gel polimérico de PAN/PVA e dos filmes de de eletrólitos poliméricos	48
QUADRO 06 – Características dos filmes obtidos a partir de diferentes não-solventes para utilização no processo de inversão de fases.....	48

LISTAS DE TABELAS

TABELA 01 – Medida da espessura dos eletrólitos sólidos poliméricos	50
TABELA 02 – Parâmetros determinados a partir das curvas DSC do eletrólito PAN/PVA com diferentes concentrações de LiClO_4 , tal que PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)- LiClO_4 (X%) para X= 0, 6, 10, 12, 14 e 16	56
TABELA 03 – Principais modos vibracionais associados aos espectros dos ESP's	64
TABELA 04 – Valores de condutividade iônica em função da porcentagem de sal de lítio nos filmes de ESP's com inverso de fases em acetona	68
TABELA 05 – Valores de condutividade iônica em função da porcentagem de sal de lítio nos filmes de ESP's com inverso de fases em metanol	69

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CP	Carbonato de propileno
DEC	Carbonato de dietileno
DEP	Ftalato de dietil
DMC	Carbonato de dimetileno
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difratometria de raio X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
EC	Carbonato de etileno
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ESP	Eletrólito Sólido Polimérico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
IV	Espectroscopia de Infravermelho
Li/Li ⁺	Lítio <i>versus</i> íon lítio
LiC ₆	Grafite litiado
LiClO ₄	Perclorato de Lítio
LiCoO ₂	Óxido lamelar de cobalto litiado ou cobaltato de lítio
LiMnO ₂	Óxido lamelar de manganês litiado ou manganato de lítio
LiNiO ₂	Óxido lamelar de níquel litiado ou niquelato de lítio
MEC	Carbonato de metil-etil
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN	Poliacrilonitrila
PVC	Policloreto de vinila
PEO	Polióxido Etileno
PHEA	Poli-N- hidroxietilacrilamida
PHFP	Poli propileno hexafluoro
PMMA	Polimetilmetracrilato
PVA	Poliacetato de vinila
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
<i>T_g</i>	Temperatura de transição vítrea
TGA (TG)	Termogravimetria
THF	Tetra hidrofurano
<i>T_m</i>	Temperatura de fusão de cristais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1	HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS E ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	16
1.1.1	Baterias	18
1.1.2	Eletrólitos sólidos poliméricos	20
1.1.3	Eletrólitos gelificados	24
1.1.4	Plastificantes	25
1.1.5	Polímeros e copolímeros	27
1.1.6	PAN/PVA	29
1.1.7	Inversão de fase	31
1.2	OBJETIVOS	35
1.2.1	Objetivo geral	36
1.2.2	Objetivos específicos	36
2	MATERIAIS e MÉTODOS EXPERIMENTAIS	37
2.1	PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS	37
2.1.1	Preparação dos eletrólitos gelificados	37
2.1.2	Preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos pela técnica de inversão de fases	39
2.1.3	Investigação da natureza do não-solvente no processo de inversão de fases	40
2.1.4	Determinação da espessura do filme do eletrólito polimérico	40
2.2	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	40
2.2.1	Determinação de temperatura de transição vítrea por DSC	40
2.2.2	Determinação dos eventos de perda de massa por TGA	41
2.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	41
2.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	41
2.5	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	42
2.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	42

2.6.1	Determinação da condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	42
2.6.2	Determinação da janela de estabilidade eletroquímica por voltametria cíclica	43
3	RESULTADOS e DISCUSSÃO	45
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES	46
3.3	INVESTIGAÇÃO DA NATUREZA DO NÃO-SOLVENTE NO PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES	48
3.4	MEDIDA DA ESPESSURA DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO	49
3.5	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	50
3.6	DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA POR DSC	51
3.7	DETERMINAÇÃO DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA POR TGA/DTG	56
3.8	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	60
3.9	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	61
3.10	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	65
3.11	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	67
3.11.1	Determinação da condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	67
3.11.2	Determinação da janela de estabilidade eletroquímica por voltametria cíclica	73
4	CONCLUSÕES	76
4.1	ETAPAS FUTURAS	77
	REFERÊNCIAS	78
	ANEXOS A – FOLHA DE DADOS DE SEGUNDA E FICHA DE	

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DE BATERIAS E ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Em 1800, Alessandro Giuseppe Antônio Anastásio Volta, então professor da Universidade de Pavia, localizada na cidade de Pavia, Itália, concebeu o primeiro dispositivo que produzia eletricidade (OTHER, 1999). A partir da divulgação desta invenção, Volta obteve reconhecimento no mundo científico, além de receber medalhas e títulos políticos (CATUNDA, 2004). O dispositivo de Volta, denominado pilha, um equipamento bem à frente de seu tempo, marcou o início da ciência experimental eletroquímica, que imediatamente ganhou a atenção do mundo científico e cresceu em ritmo exponencial (OTHER, 1999).

Em 1836, o químico britânico John Daniell criou outra versão do que mais tarde seria denominada ‘célula galvânica’ e deu outro aspecto ao dispositivo de Volta. A pilha de Daniell foi criada para atender à telegrafia, que precisava de uma fonte de corrente elétrica confiável e estável (ATKINS; JONES, 2006). Após a pilha de Daniell, vários outros dispositivos de geração de energia foram criados para atender uma série de invenções que foram surgindo ao longo das décadas.

Atualmente, uma grande quantidade de baterias é produzida mensalmente para utilização em vários aparelhos eletroportáteis, como celulares e computadores (SCROSATI, 1995). Para se ter uma ideia, segundo dados da Agência Nacional de Telefonia (Anatel), o Brasil terminou o mês de julho de 2012 com 256 milhões de celulares (TELECO, 2013). Isto significa uma produção de mais de 256 milhões de baterias para atender apenas a indústria brasileira de aparelhos de celular.

Dentre as várias baterias existentes vale destacar as de íons lítio, as quais, notadamente, são muito comuns em celulares. As primeiras pesquisas com estas baterias são de 1958, sendo que a comercialização de baterias primárias de lítio se deu a partir dos anos de 1970. Nos anos de 1980, houve várias tentativas no desenvolvimento de baterias de íons lítio do tipo secundária, mas somente após uma década, mais especificamente em 1991, a empresa Sony lançou no mercado o primeiro celular com bateria secundária de íons lítio (SCHALKWIJK; SCROSATI, 2002). As baterias recarregáveis de íon lítio vieram 142 anos após criação do primeiro sistema recarregável, criado pelo físico francês Raymond Gaston Planté. O invento de Planté surgiu em 1859 e foi a base para as baterias secundárias de

chumbo/ácido (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000), sistema que ainda vem sendo usado nos dias de hoje.

Desde a introdução da bateria secundária de íons lítio no mercado, em 1991, este dispositivo tem sido aplicado a produtos de consumo diversos, como telefones celulares, câmeras de vídeo, computadores portáteis, leitores de minidisco portáteis e outros (NISHI, 2001). Um dos desafios para a criação de novas baterias é a miniaturização dos dispositivos. Os aparelhos portáteis, ano após ano, ganham versões mais compactas, tendo assim a necessidade de baterias de tamanhos cada vez mais reduzidos e uma capacidade de armazenamento de carga cada vez maior (SCHALKWIJK; SCROSATI, 2002).

A introdução do eletrólito polimérico gelificado deu origem a um novo tipo de bateria secundária, mais leve, fina e flexível e com propriedades de segurança elevadas, não havendo fuga de eletrólito. A bateria de eletrólito polimérico gelificado apresentou maior densidade de energia que as baterias secundárias de íon lítio (MURATA; IZUCHI; YOSHIHISA, 2000).

As pesquisas e desenvolvimento de eletrólitos sólidos poliméricos (ESP), ou eletrólitos sólidos poliméricos secos começaram quando Wright encontrou condutividade iônica no Polióxido Etileno (PEO) complexado com um metal alcalino, em 1975. A condutividade iônica encontrada foi de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente. De 1975 a 1993 a ordem de condutividade dos Eletrólitos Sólidos Poliméricos (ESP's) seco passou de 10^{-7} para $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, ocasionado pelo aumento da mobilidade das cadeias de polímero e pela maior densidade de portadores. Posteriormente as pesquisas caminharam para o desenvolvimento de eletrólitos sólidos gelificados e porosos e a condutividade dos ESP's atingiu ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente (MURATA; IZUCHI; YOSHIHISA, 2000).

Os eletrólitos poliméricos obtidos vêm apresentando, nos últimos anos, condutividade na ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$; um exemplo é o copolímero Poli-N-hidroxietilacrilamida/Poliacrilonitrila(PHEA/PAN) sintetizado por Wu et al (2007). Esta alta condutividade está associada, principalmente, a eletrólitos poliméricos no estado gelificado (CROCE, 1998; APPETECCHI; DAUTZENBERG; SCROSATI, 1996; MASTRAGOSTINO; SOAVI; ZANELLI, 1999; OHSEDO; IMAE; SHIROTA, 2000).

1.1.1 Baterias

Segundo Varela et al (2002), uma fonte eletroquímica de potência ou bateria pode ser definida como um dispositivo capaz de converter em energia elétrica, diretamente, a energia liberada em uma reação química. As baterias apresentam basicamente duas funções principais: a primeira é agir como fontes portáteis de potência elétrica, a segunda de armazenar a energia suprida por uma fonte externa. Nem todas as baterias possuem a segunda característica, por isto são classificadas de maneiras diferentes.

As baterias podem ser classificadas como primárias ou secundárias. As baterias primárias não são recarregáveis, ou seja, funcionam como fonte de energia portátil, mas não podem ser supridas por uma fonte externa uma vez que não possa mais gerar energia e devem ser descartadas. Já as baterias secundárias são recarregáveis, ou seja, quando não forem mais capazes de gerar energia podem ser reabastecidas por uma corrente vinda de uma fonte externa, podendo ser reutilizadas muitas vezes pelos usuários. De maneira simplificada, as baterias secundárias podem ser vistas como um dispositivo eletroquímico que armazena energia na forma química e converte esta na forma de energia elétrica durante os ciclos de descarga, ocorrendo o inverso durante os ciclos de carga (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000). Uma bateria é constituída basicamente de três partes: o catodo, o anodo e o eletrólito.

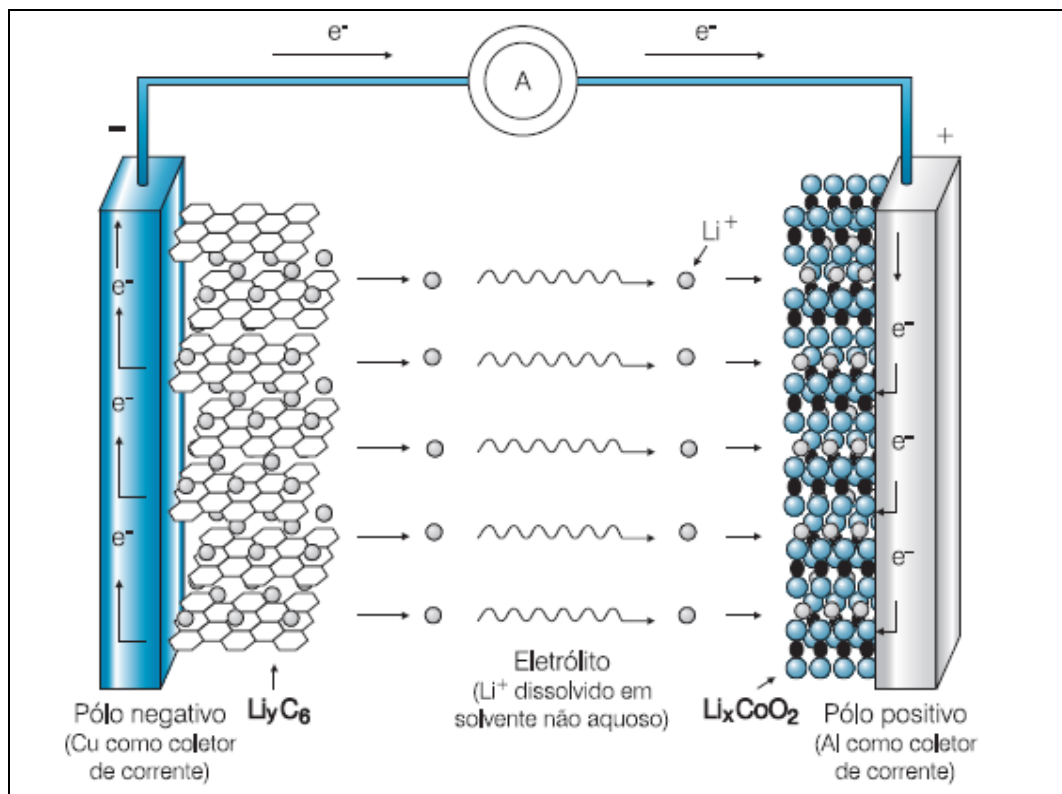
Neste trabalho se faz referência às baterias secundárias de íons lítio, pois a proposta é a obtenção de um eletrólito polimérico para aplicação neste tipo de baterias, assim denominadas, por possuírem, como anodo, um composto lamelar (LiC_6) capaz de intercalar reversivelmente íons lítio. Nestas baterias, durante o processo de descarga, os íons lítio migram do interior do anodo para o interior do catodo e os elétrons se movem pelo circuito externo, como ilustrado na FIGURA 1.

Os eletrodos, que constituem o catodo e anodo, são formados por compostos de estrutura lamelar para permitir intercalar reversivelmente os íons lítio em sua estrutura. O grafite é o material mais comumente usado no anodo. O catodo contém, geralmente, um óxido de estrutura lamelar (Cobaltato de lítio, LiCoO_2 ; Niquelato de lítio, LiNiO_2 etc.) ou espínlio (Manganato de lítio, LiMnO_2), sendo o óxido de cobalto litiado (ou Cobaltato de lítio) o material mais frequentemente usado pelos fabricantes de baterias de íons lítio (PESQUERO et al, 2008).

Desta forma, durante a descarga da bateria a reação que ocorre no anodo é a oxidação do carbono e a consequente liberação de íons lítio a fim de manter a eletroneutralidade do

material. No catodo, por sua vez, o cobalto se reduz na estrutura do óxido, provocando a entrada de íons lítio em sua estrutura, sendo que um par de eletrodos fornece um potencial de circuito aberto no intervalo de 3,0 V a 3,5 V Li/Li^+ , em temperatura ambiente (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000). As reações que ocorrem no anodo e no catodo durante o processo de descarga, bem como a reação global são mostradas no QUADRO 1.

FIGURA 1 – Ilustração esquemática dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio



Fonte: Adaptado de Bocchi, Ferracin e Biaggio (2000, p. 8).

O eletrólito tem a função de separar o catodo do anodo e agir como meio de transporte para a condução de íons de um eletrodo a outro, o que é fundamental no processo de geração elétrica em uma bateria. Um eletrólito polimérico, foco de estudo deste trabalho, consiste em dois componentes principais: o sal de lítio e o solvente (CHAKRABARTI, 2009).

Uma comparação entre a ordem de grandeza da condutividade de alguns eletrólitos pode ser feita utilizando-se os dados do QUADRO 2. Comparando os eletrólitos poliméricos a eletrólitos líquidos, observa-se que os primeiros possuem maior flexibilidade, maior resistência aos choques e vibrações e podem ser utilizados em ampla faixa de temperatura (CUNHA, 2005), pois a mobilidade iônica está associada à baixa T_g (LAVALL, 2008). Os

eletrólitos poliméricos ou eletrólitos sólido poliméricos (ESP's) podem ser classificados em três tipos: secos, gelificados e porosos (MURATA; IZUCHI; YOSHIHISA, 2000). Os eletrólitos sólidos poliméricos secos (ou simplesmente eletrólitos poliméricos sólidos) são constituídos por uma matriz polimérica como, por exemplo, o polióxido de etileno, misturado com um sal de lítio, como o LiPF_6 . No entanto, estes filmes só apresentam condutividade iônica em temperaturas superiores a 70°C , o que prejudica sua aplicação prática. Os eletrólitos sólidos poliméricos gelificados (ou eletrólito polimérico gelificado) são constituídos pelo sal de lítio na matriz polimérica, acrescido de um solvente orgânico que atua como um plastificante (ROSOLEM ET AL, 2012). Eletrólitos sólidos poliméricos porosos (ou eletrólitos poliméricos porosos) podem ser preparados com e sem adição de plastificante e podem ser obtidos pela utilizando técnica de inversão de fase além de outras (JEON, 2005, MAGISTRIS, 2002, CHENG, 2004., GOPALAN,2008). Neste texto eletrólito sólido polimérico (ou simplesmente, eletrólito polimérico) será uma designação genérica envolvendo as três classificações. Quando designação não for genérica será feita a especificação: eletrólito sólido polimérico seco, eletrólito sólido polimérico gelificado ou eletrólito sólido polimérico poroso.

QUADRO 1 – Equações referentes às reações que ocorrem no anodo e catodo durante o processo de descarga e a reação global.

$\text{Li}_y\text{C}_{6(s)} \rightarrow \text{C}_{6(s)} + y\text{Li}^+_{(\text{solv})} + y\text{e}^-$ (Reação no anodo)	(1)
$\text{Li}_x\text{CoO}_{2(s)} + y\text{Li}^+_{(\text{solv})} + y\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x+y\text{CoO}_{2(s)}$ (Reação no catodo)	(2)
$\text{Li}_x\text{CoO}_{2(s)} + \text{Li}_y\text{C}_{6(s)} \rightarrow \text{Li}_x+y\text{CoO}_{2(s)} + \text{C}_{6(s)}$ (Reação global)	(3)

Fonte: Adaptado de Pesquero et al. (2008, p. 235).

1.1.2 Eletrólitos sólidos poliméricos

Eletrólitos sólidos poliméricos secos formam uma ponte entre os sistemas à base de solventes líquidos e os cerâmicos livres de solvente ou eletrólitos fundidos. Eles fazem parte de novos tipos de fontes de energia que estão livres dos problemas associados com vazamentos de líquidos corrosivos, inflamáveis ou tóxicos, oferecendo a possibilidade de um novo processo de fabricação contínua, baseado na tecnologia de películas de laminação (SCROSATI; VICENT, 2000).

Mesmo com várias características que tornam sua utilização mais viável que os demais eletrólitos, Os eletrólitos sólidos poliméricos necessitam satisfazer algumas condições para serem empregados em baterias de íon lítio: devem possuir alta condutividade, da ordem de $10^{-3} \text{ S. cm}^{-1}$, à temperatura ambiente; número de transferência de carga próximo ao valor unitário, pois isto contribui com a mobilidade iônica, fazendo com que os portadores de cargas cheguem mais rápido aos eletrodos; estabilidade térmica, para que possa ser utilizado em aparelhos portáteis; estabilidade eletroquímica entre potenciais 0 e 4,5 V vs. Li/Li^+ , para que não sofram reações *redox* na faixa de atuação da bateria; estabilidade química quando colocada entre os eletrodos e compatibilidade com os materiais anódicos e catódicos (AMARAL, 2005).

QUADRO 2 – Escala de condutividade de vários eletrólitos à temperatura ambiente.

Tipos de eletrólitos	Condutividade iônica / S cm^{-1}
Eletrólitos Aquosos	$1,5 \times 10^{-1}$
Sal Fundido	10^{-1}
Eletrólitos Inorgânicos	$2 \times 10^{-3} - 10^{-1}$
Eletrólitos Orgânicos	$10^{-3} - 10^{-2}$
Eletrólitos Poliméricos	$10^{-7} - 10^{-3}$
Eletrólitos Sólidos Inorgânicos	$10^{-8} - 10^{-5}$

Fonte: Adaptado de Linden e Reddy (2002, p. 23).

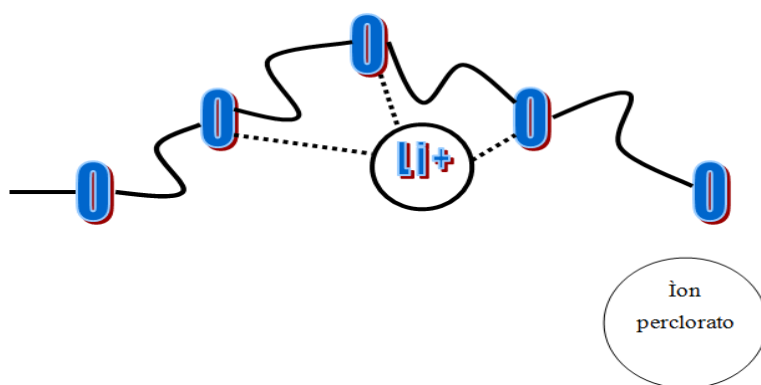
Em estudos envolvendo eletrólitos sólidos poliméricos ainda há alguns desafios a serem vencidos. Dentre eles, o principal seria melhorar sua condutividade, o que está associado à concentração de sal lítio e suas interações na cadeia polimérica. Para efeito de comparação é observado que eletrólitos líquidos possuem ordem de magnitude de condutividade de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000), enquanto eletrólitos poliméricos gelificados e sólidos podem chegar a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (RAJENDRAN; KANNAN; MAHENDRAN, 2001; AMARAL, 2007), sendo esta a melhor magnitude de condutividade alcançada. Outro problema associado ao uso dos eletrólitos sólidos poliméricos, além da baixa condutividade iônica em temperatura ambiente é a dificuldade em se ter um bom contato na interface eletrodo/eletrólito (CUNHA, 2005).

Existem dois meios para aumentar a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos secos: por supressão da cristalização de cadeias de polímero para melhorar a mobilidade da cadeia de polímero e pelo aumento da concentração de portadores de cargas. A supressão da

cristalização de cadeias de polímero para melhorar a mobilidade da cadeia de polímero pode ser realizada por ligação cruzada, co-polimerização, formação de pente (cadeias laterais e polímeros dendríticos), liga de polímero (incluindo IPN: Rede de polímeros Interpenetrante) e mistura de enchimento inorgânico. O aumento da concentração do transportador pode ser realizado pela utilização de sais altamente dissociáveis e aumento da concentração de sal. Os sais altamente dissociáveis envolvem ânions não fixados no polímero e ânions fixados no polímero (condutor de íons simples) (MURATA; IZUCHI; YOSHIHISA, 2000).

Eletrólito sólido polimérico seco, segundo Gray (1998 *apud* SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005), é um sistema de solvente sólido, onde a fase condutora iônica é formada por um sal dissolvido em uma matriz formada por um polímero polar. Em outras palavras eletrólitos poliméricos são sistemas formados por polímero e sal, nos quais este interage com o polímero, pelo processo de solvatação (FIGURA 2), atuando como solvente para o sal. Isto faz com que este se dissocie parcialmente na matriz polimérica, levando o sistema a assumir um comportamento de eletrólito. Para que o sal se dissocie na matriz é preciso que sua energia de rede seja inferior à energia relativa às interações polímero/sal (SILVA, 1999).

FIGURA 2 – Representação da interação entre uma cadeia polimérica tipo POE



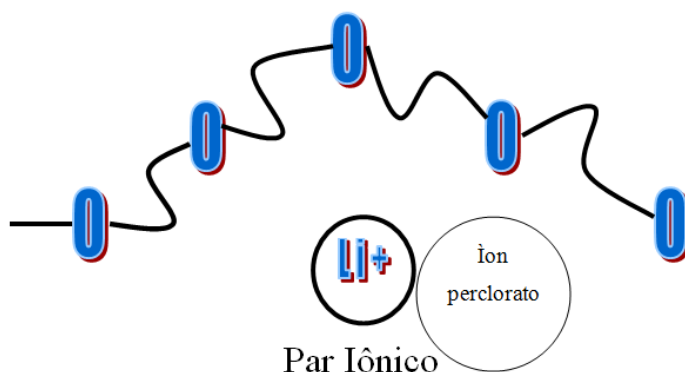
Fonte:Elaboração própria.

Para permitir a formação de ligações entre o cátion dos sais metálicos e as unidades solvatantes da cadeia polimérica, nos eletrólitos poliméricos, é necessária a presença de heteroátomos na cadeia principal (-O, -S, -N, -P), que são bons doadores de elétrons, e uma distância ideal entre os centros de coordenação (SILVA, 1999). O aumento da concentração de sal de lítio na matriz contribui para o aumento da condutividade devido o aumento dos portadores de carga. Por outro lado, este mesmo sal pode acarretar dois problemas.

O primeiro é que, quando a concentração de sal lítio é excessiva, há a formação de pares iônicos neutros (FIGURA 3), diminuindo efetivamente a quantidade de espécies de

portadores de cargas e a formação de interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e a cadeia polimérica. O segundo aspecto indesejável do sal de lítio é que, quanto maior sua concentração, maior a temperatura de transição vítrea (T_g), causando um enrijecimento na cadeia polimérica, pois o excesso do referido sal leva um maior número de interações do tipo íon dipolo permanente entre o heteroátomo da cadeia polimérica e o íon metálico (CUNHA, 2005) impedindo a mobilidade desses íons.

FIGURA 3 – Formação de par iônico neutro em sistemas eletrólitos de poliméricos.



Fonte: Elaboração própria.

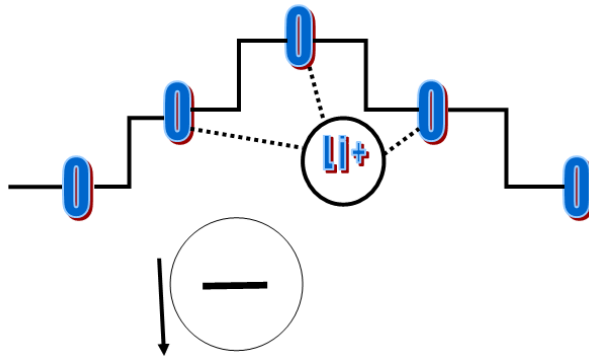
No eletrólito polimérico a matriz é o solvente e ela não apresenta mobilidade como um solvente líquido. Em um solvente líquido é necessário o deslocamento deste para que haja o processo de difusão dos íons solvatados. Em um sólido cristalino a condução corresponde apenas ao movimento dos íons, uma vez que a matriz é estática. Os polímeros representam uma situação intermediária entre os sólidos cristalinos ou vítreos e os líquidos.

Neles, os sítios de solvatação estão covalentemente ligados na cadeia polimérica por ligações flexíveis. Acima da T_g os movimentos dos segmentos de cadeias poliméricas são comparáveis aos de um líquido. Desta forma, o mecanismo de condutividade tem origem em um processo de solvatação-dessolvatação ao longo das cadeias poliméricas. Quando o íon efetivamente se complexa ao sítio de solvatação, há uma separação entre as cargas iônicas, onde cátion e ânion se movem em direções opostas (CUNHA, 2005), como é mostrado na FIGURA 4.

Os eletrólitos poliméricos, quando comparados com condutores iônicos sólidos, como materiais cerâmicos, vidros e cristais inorgânicos, apresentam condutividade iônica de 100 a 1.000 vezes menor. Em contrapartida, possuem as seguintes vantagens: formam filmes finos de alta área superficial; conferem densidade de potência superior a 100 W dm^{-3} aos

dispositivos no qual é incorporado; não sofrem degradação associada a tensões mecânicas; e dispensam a necessidade de incorporar um separador poroso na célula (CUNHA, 2005).

FIGURA 4 – Modelo esquemático para mecanismos de condução iônica em polímeros.



Fonte: Elaboração própria.

1.1.3 Eletrólitos gelificados

Segundo Gray (1998 *apud* SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005), um eletrólito sólido polimérico gelificado é formado por um sal dissolvido em um líquido polar e tem a ele adicionado um polímero para promover estabilidade mecânica. O polímero seria uma espécie de matriz para a acomodação da solução. A construção de eletrólitos géis vem da necessidade de se obter eletrólitos poliméricos com boa condutividade à temperatura ambiente.

Segundo Murata, Izuchi e Yoshihisa (2000), de 1975 a 1990 os eletrólitos poliméricos gelificados foram desenvolvidos de duas maneiras: por reticulação (ligações cruzadas) física e por reticulação química, sendo que os bons resultados começaram a ser obtidos a partir de 1983. Para ambos foram encontrados valores de condutividade da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, a 25° C . Para reticulação física dos eletrólitos poliméricos gelificados se utiliza os sistemas com Fluoreto de polivinilideno (PVDF) e Polimetilmetacrilato (PMMA). Para a reticulação química utilizam-se sistemas com Fluoreto de polivinilideno e Poli propileno hexafluoro (PVDF-PHFP) associado com a PEO. O processo de reticulação implica formação de ligações covalentes intermoleculares entre cadeias poliméricas com o consequente aumento da massa molar média do polímero devido à formação de redes tridimensionais. A reticulação resulta em aumento da resistência a tração e diminui a resistência ao impacto sendo que um grau de reticulação elevado faz com que o polímero se torne quebradiço (PANZARINI; GUEDES;

PRESTES, 2002). A reticulação pode ser de natureza química, formada por ligações covalentes irreversíveis, ou reticulação física, formada por várias ligações reversíveis (LAMY, 2008).

A reticulação química dos eletrólitos poliméricos gelificados tem se mostrado termicamente mais estáveis ao longo do tempo, já a ligação cruzada física tende a inchar e dissolver com o calor (ΔH), ocorrendo vazamentos do eletrólito da estrutura com o passar do tempo (Δt) (MURATA; IZUCHI; YOSHIHISA, 2000).

Nos eletrólitos poliméricos há a presença tanto da fase cristalina como da fase amorfa, mas apenas a fase amorfa possui alta condutividade iônica. Com intuito de aumentar a fase amorfa e, conseqüentemente, a condutividade iônica geralmente se adiciona plastificantes (VIEIRA; AVELLANEDA; PAWLICKA, 2007) dessa maneira, os eletrólitos sólidos poliméricos passam a ser classificados como gelificados.

Solventes de baixa evaporação, tais como: carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetilformamida (DMF), ftalato de dietil (DEP), carbonato de dietileno (DEC), carbonato de metil-etil (MEC), carbonato de dimetileno (DMC) e ftalatos de alquila, vêm sendo utilizados como plastificantes para os eletrólitos de gel (RAJENDRAN; BAMA, 2010).

A condutividade de eletrólitos a base de PAN ou PVC, por exemplo, pode ser aumentada utilizando plastificantes como constituintes de misturas de solventes ternários ou quaternários (ALAMGIR; ABRAHAM, 1995). No presente trabalho os plastificantes utilizados foram o carbonato de etileno (EC) e o carbonato de dimetileno (DMC). As características de ambos são mostradas no QUADRO 3.

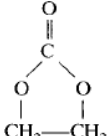
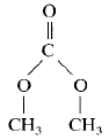
1.1.4 Plastificantes

Um agente plastificante é um material de baixa massa molar, que pode ser adicionado para aumentar o movimento segmental e flexibilidade da cadeia polimérica e, assim, melhorar a condutividade iônica de sais dissolvidos no sistema (SCROSATI; VINCENT, 2000). As moléculas do plastificante ocupam fisicamente um espaço entre as cadeias poliméricas afastando-as, reduzindo assim as forças secundárias (CANEVAROLO JÚNIOR, 2002).

O fenômeno de plastificação é utilizado para aumentar a fase amorfa no sistema de polímero, com temperaturas de transição vítrea individual próxima de

-40 °C, variando com as quantidades de plastificante e polímero contidos nos géis. Até 80% de plastificante pode ser retido no interior da matriz de polímero. A permissividade elevada dos solventes permite uma maior dissociação de sal de lítio e aumenta a mobilidade do cátion. Uma variedade de polímeros de poliacrilonitrila, cloreto de vinila, fluoreto de vinilideno, metacrilato de metila, óxido de etileno, álcool vinílico etc., têm sido utilizados como polímeros hospedeiros para preparar eletrólitos poliméricos plastificados (RAJENDRAN; BAMA, 2010).

QUADRO 3 – Características físico-químicas dos plastificantes EC e DMC

Características	EC	DMC
Estrutura		
P.E. (°C)	248	90
P.F. (°C)	39	4
Massa Específica (g/ml)	1,41	1.07
Viscosidade (mPa.s)	1,86 (40 °C)	0,59
Constante dielétrica	89,6 (40 °C)	3,2
Massa Molar	88,1	90,1

Fonte: Adaptado de Linden e Reddy (2002, p.34.13).

Um plastificante deve permanecer na mistura com o polímero durante toda vida útil do material, além disso, esta mistura deve-se manter uniforme e homogênea e ainda, o plastificante deve-se manter no polímero ainda que a mistura sofra resfriamento ou aquecimento brando. Dentre as propostas para explicar o fenômeno de plastificação tem-se a teoria do gel, segundo a qual o plastificante solvata o polímero e destrói as interações que se estabelecem entre as cadeias poliméricas, dando origem a novas interações entre o polímero e o plastificante, promovendo desta maneira, o afastamento das cadeias, diminuindo uma eventual cristalinidade existente. Para explicar o fenômeno de plastificação observa-se ainda a teoria da lubrificação, na qual o plastificante atua como lubrificante interno, fazendo com que uma cadeia possa deslizar sobre a outra. Finalmente, para explicar o fenômeno de plastificação, destaca-se a teoria do volume livre, que está baseado no conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g) em polímeros amorfos, onde as pequenas moléculas do plastificante, por possuírem volume livre, tem efeito de aumentar o volume livre do polímero plastificado levando a uma maior facilidade de movimento das cadeias poliméricas (MATTOS, 2011).

Entre os elementos polares do polímero e do plastificante forma-se interação do tipo dipolo-dipolo. Quando um grupo polar do polímero fica ligado a uma ou duas moléculas do plastificante de maneira que os grupos polares vizinhos fiquem protegidos por cadeias do plastificante diminuído assim, a interação polímero plastificante e desta maneira podendo ocorrer a diminuição na temperatura de transição vítrea (MATTOS, 2011). Assim o plastificante contribui para aumentar o espaçamento entre as moléculas do polímero e diminuir o aspecto cristalino da mesma, contribuindo para melhorar a mobilidade no eletrólito, fato que contribui no processo de mobilidade dos íons.

De maneira mais ampla a condutividade de um eletrólito polimérico está associada a variação na T_g , pelo aumento na porcentagem de sal de lítio e também pelo aumento da concentração dos complexos formados (polímero-sal-plastificante), onde a matriz polimérica e o sal de lítio formam interações do tipo sal-plastificante, plastificante-matriz polimérica, sal matriz-polimérica e agregados iônicos, de maneira que todos estes fatores contribuem com o processo de condução iônica (JAYATHILAKA et al., 2003).

1.1.5 Polímeros e copolímeros

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais e suas massas molares podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica. A palavra polímero vem do grego: *poli* (muitos) + *meros* (iguais). Um polímero é nomeado a partir do monômero que foi usado na sua síntese e não do nome químico da unidade repetitiva do mesmo. Por exemplo, no caso do poli(etileno), o etileno ($H_2C=CH_2$) é o monômero usado na síntese, mas a unidade repetitiva da cadeia polimérica é $[CH_2-CH_2]_n$, sem ligações duplas (DE PAOLI, 2003).

Os polímeros podem ser inicialmente classificados em homopolímeros e copolímeros. Homopolímeros quando são provenientes de uma única unidade repetitiva monomérica (DE PAOLI, 2003), copolímeros quando formados por mais um tipo de unidades repetitivas, ou seja, contém mais de um tipo de monômero. Os copolímeros podem ser classificados como: copolímero alternado, onde os monômeros A e B se alternam na sequência -ABABA-; copolímero em bloco, possui um longo segmento da unidade repetitiva, formada por um dos monômeros, seguida por outro segmento que só contenha o outro monômero, da seguinte maneira: -AAAAABBBBAAA-; copolímero aleatório, cujo monômeros se ligam sem

nenhuma ordem particular; e o copolímero graftizado, os quais são formados por cadeias longas de um dos monômeros com cadeias laterais formadas por outro monômero (ATKINS; JONES, 2006). O copolímero, por possuir dois meros diferentes na cadeia principal, tende a ter dificuldade de empacotamento e, portanto, apresenta baixa ou nenhuma cristalinidade (CANEVAROLO JÚNIOR, 2002), prevalecendo assim o aspecto amorfo.

Em temperaturas suficientemente elevadas, ou suficientemente baixas, um polímero pode ser um sólido rígido e duro ou amorfo, com aspecto de borracha. Há dois modos completamente distintos pelos quais um polímero pode “solidificar” por resfriamento, ele pode cristalizar ou vitrificar.

Na prática a solidificação é observada pelos valores de T_m (temperatura de fusão de cristais, do inglês, *melting temperature*) e T_g (temperatura de transição vítrea, do inglês, *glass temperature*). Em alguns polímeros a cristalização fica mais evidenciada, já em outros a vitrificação fica mais pronunciada. Em geral, ambos devem ser considerados. Abaixo da temperatura de transição vítrea a mobilidade de cadeia é insignificante e o polímero é um sólido duro e vítreo (ALFREY; GURNEE, 1971). A T_g e a T_m não são temperaturas fixas, mas faixas de temperatura (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A fusão de um cristal de polímero corresponde à transformação de um material sólido, contendo uma estrutura ordenada de cadeias moleculares ordenadas, para uma estrutura altamente aleatória. Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso, ou seja, fundido (FIGUEREDO; AGOPYAN, 2006). Um polímero ou copolímero para ser utilizado como eletrólito sólido polimérico necessita apresentar baixa temperatura de transição vítrea, pois este fato contribui para que haja uma boa condução iônica.

O eletrólito sólido polimérico baseia-se na dissolução de um sal de uma macromolécula de íons de coordenação tais como poli(óxido de etileno) (PEO). Os átomos de oxigênio nestes polímeros têm alto poder doador de elétrons e uma adequada separação interatômica, permitindo-lhes formar ligações coordenadas múltiplas intrapolímero com cátions (SCROASATI; VICENT, 2000). Ao longo dos últimos 20 anos vários tipos de eletrólitos vêm sendo amplamente estudados, dentre eles os eletrólitos à base de PEO.

Zhang e Fang (2003) obtiveram eletrólitos poliméricos à base de PEO com condutividade da ordem de 10^{-3} , 10^{-4} S cm⁻¹, a 80 °C. Ao longo dos anos a condutividade de eletrólitos do referido polímero vem sendo melhorada, Kumar, Hashmi e Pandey (2011), por exemplo, obtiveram, em seu trabalho, uma condutividade da ordem de 10^{-4} em temperatura

ambiente. Mas há 14 anos os valores estavam longe do ideal. Kim e Kim (1999) obtiveram eletrólitos à base de PEO com condutividade iônica nos parâmetros próximos aos de hoje (variando de 10^{-3} a 10^{-4} S cm⁻¹), porém em temperatura alta, 100 ° C.

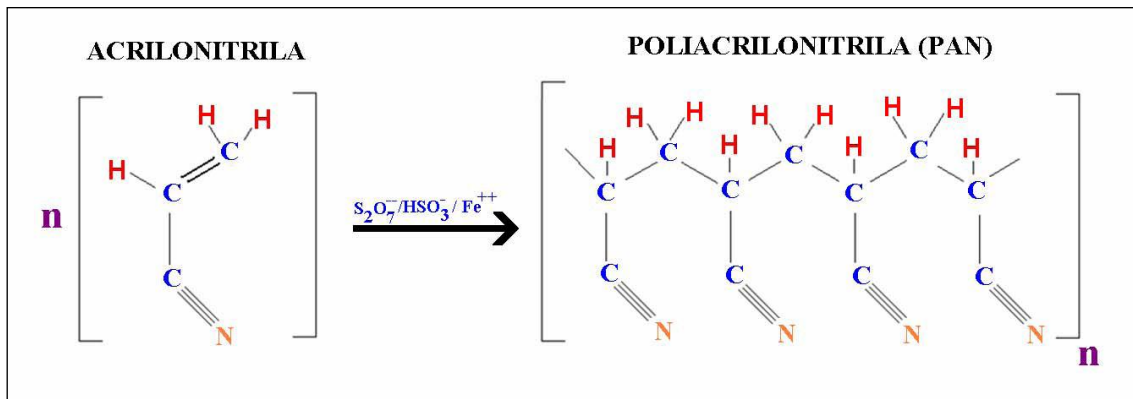
Em temperatura ambiente a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos variava de 10^{-7} a 10^{-8} S cm⁻¹. Além disso, a PEO tinha tendência a cristalizar, diminuindo drasticamente a condutividade iônica, restringindo assim, sua aplicação prática em pilhas de lítio secundárias. Hoje sabe-se que há vários métodos para reduzir a cristalinidade de eletrólitos poliméricos e aumentar a mobilidade segmentar do polímero hospedeiro, como por exemplo copolimerização (KIM; KIM, 1999), reticulação (REN; HUANG; TANG, 2003) e plastificação (WU ET AL, 2011) da matriz polimérica. Neste trabalho optou-se por utilizar o copolímero PAN/PVA associado a plastificante, pois o copolímero isolado apresenta uma temperatura de transição vítrea elevada, de modo a inviabilizar a utilização deste material como eletrólito de uma bateria secundária de íon lítio.

1.1.6 PAN/PVA

A Poliacrilonitrila (PAN) é um polímero infusível, branco obtido pela polimerização da acrilonitrila ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) em presença de diversos catalisadores que formam sistemas *redox*, tais como o persulfato/ferro (II)/bissulfito e clorato/ferro (II)/bissulfito, entre valores de pH 2 e 3,5 como mostrado na FIGURA 5.

O polímero PAN é obtido por polimerização em cadeia, que se trata da formação de uma cadeia polimérica devido à instabilidade da dupla ligação da acrilonitrila e sua sucessiva reação com as outras ligações duplas das outras moléculas do mesmo monômero (RIBEIRO, 2010). A acrilonitrila foi descoberta em 1893 pelo químico francês Moreau, no entanto, somente no início da década de 1930 surgiram as primeiras aplicações para a PAN em borrachas resistentes à gasolina e óleo. Assim que começaram as pesquisas com a PAN e que se conheciam suas propriedades, polímero infusível, de fácil polimerização e de baixo custo, iniciaram-se as buscas por solventes apropriados para novas aplicações (BRITO; ALVES; GARCIA, 2009).

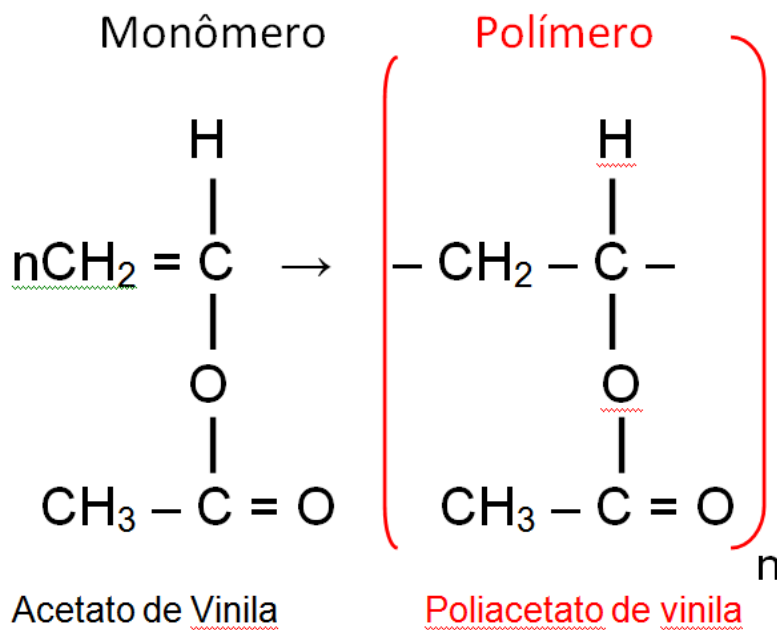
FIGURA 5 – Esquema representativo da reação de polimerização para obtenção da poliacrilonitrila



Fonte: (ALVES, BRITO e GARCIA; 2009).

A PAN é um material pouco combustível que impede a propagação de fogo, aumentando a segurança em caso de acidentes, e é também o polímero mais resistente entre todos à degradação pela luz solar, principalmente aos raios ultravioletas (ZANG; FANG, 2000). O PVA é obtido pela adição sucessiva do acetato de vinila (etanoato de vinila), sob a ação de um catalisador, conforme ilustrado na FIGURA 6.

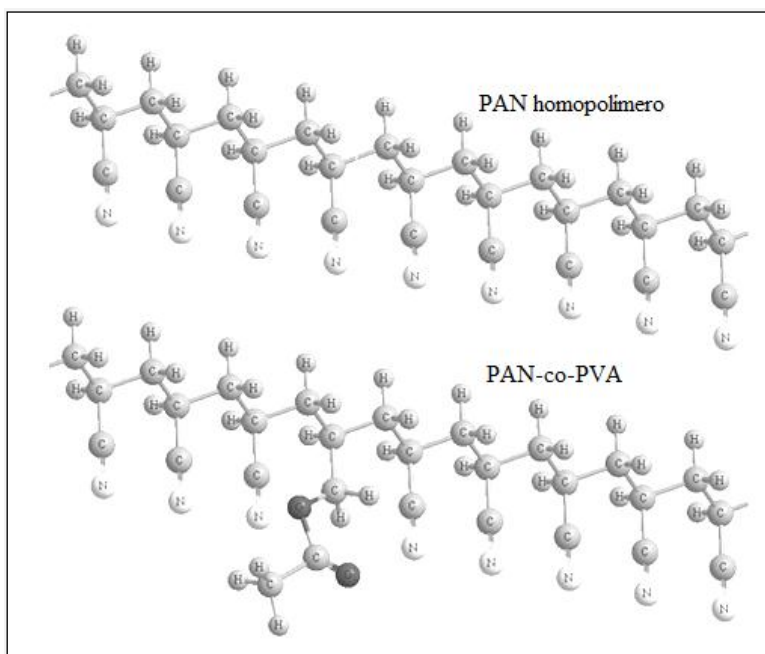
FIGURA 6 – Esquema representativo da reação de polimerização para obtenção do poliacetato de vinila



Fonte: Elaboração própria.

O poliacetato de vinila é um material termoplástico que possui adesividade, utilizado geralmente na produção de tintas para parede, adesivos para papel e goma de mascar (VIEIRA, 2009). A associação da PAN ao PVA, na formação de um copolímero fornece um novo material com características melhores do que seus predecessores para ser utilizada como matriz de um eletrólito sólido polimérico, assim para este trabalho, escolheu-se o copolímero PAN/PVA (94%/6%) devido a estas propriedades, dentre as quais pode-se destacar a característica hidrofóbica (necessárias para uso em baterias de íons lítio), além de outras como o baixo custo, fácil acesso, pois é amplamente utilizado em indústrias têxteis como precursor de fibras acrílicas (FIGURA 7), e obtenção com elevado grau de pureza (AMARAL, 2005).

FIGURA 7 – Ilustração do polímero de PAN na forma de homopolímero e copolímero de PAN/PVA.



Fonte: (ALVES, BRITO e GARCIA; 2009).

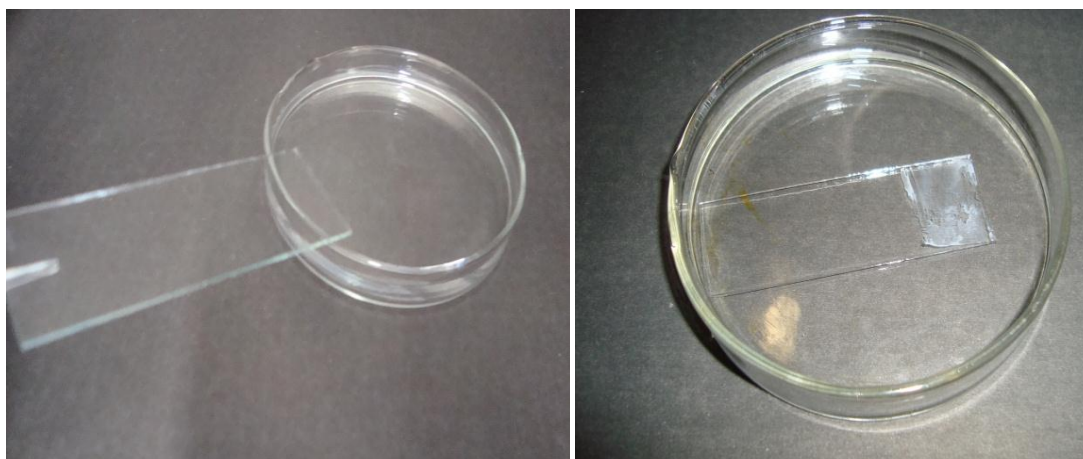
1.1.7 Inversão de fase

O termo “inversão de fases” é normalmente utilizado para descrever o processo de separação de fases. Por meio desta técnica a solução de polímero, inicialmente homogênea, torna-se termodinamicamente instável e separa-se em duas fases, uma rica e outra pobre em

polímero. A fase pobre forma os poros da membrana e a fase rica forma a estrutura sólida da membrana. A troca de difusão do solvente e do não-solvente no substrato polimérico é o mecanismo básico de formação da membrana. Este processo de inversão de fases pode vir a favorecer o transporte iônico através da migração de íons entre os poros formados (YOGESH, 2008).

A inversão de fase pela técnica Loeb-Sourirajan foi utilizada pelos pesquisadores que dão nome à técnica para o desenvolvimento da primeira membrana porosa de acetato de celulose para a dessalinização da água do mar. Por meio deste método, a solução de polímero é preparada pela mistura do polímero e do solvente, e então a solução é depositada sobre uma placa com a espessura desejada. Após isso, a placa com o filme é imersa em um meio contendo não-solvente, preferencialmente com elevada volatilidade (FIGURA 8). Neste processo ocorre a formação do filme polimérico com porosidade assimétrica (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2008).

FIGURA 8 – Processo de inversão de fases para obtenção de eletrólito polimérico. À esquerda, placa com gel antes da imersão em não-solvente; à direita, placa após imersão do gel em não-solvente.



Fonte: Elaboração própria.

Trabalhando com eletrólito em gel com a composição PAN (15,4%) / EC (41,0%) / PC (41,0%) / LiTFSI (2,6%) (em peso), Jayathilaka et al (2003) obtiveram condutividade de $2,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 22 °C. Os resultados de DSC neste sistema sugerem que o EC/PC existe em dois ambientes diferentes dentro da rede do gel, como moléculas de EC/PC submetidos a interações de emparelhamento do grupo CN na PAN e também como moléculas "livres" de EC/PC. Os resultados de DSC mostraram que esta composição tem a natureza mais amorfa. Um modelo foi proposto pelos autores para explicar a dependência da concentração com a

condutividade, a frequência e a intensidade dos picos do par iônico. De acordo com este modelo, os íons Li^+ no eletrólito em gel parecem ser solvatados tanto pela PAN (pelas ligações CN) e EC/PC, tal como sugerido por vários outros grupos com base em dados de RMN, Raman e IR. O transporte de íons Li^+ parece ter lugar nas proximidades das cadeias de PAN (JAYATHILAKA ET AL, 2003).

Na sequência são citados alguns trabalhos que estudaram diferentes eletrólitos poliméricos, alguns aspectos relevantes destes trabalhos bem como as condutividades máximas alcançadas pelos mesmos.

Perera, Dissanayake e Bandaranayake (2004) também obtiveram eletrólitos com condutividade na ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ em temperatura ambiente. Eles utilizaram eletrólitos poliméricos gelificado à base de PAN contendo íon de magnésio e caracterizaram o sistema por impedância eletroquímica. A composição e concentrações em quantidade de matéria foram: PAN (18), EC (64), PC (14) e $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (4).

Ostrovskii e Jacobsson (2001) utilizaram a técnica espectro-eletroquímica micro-Raman para investigar as alterações de composição e estruturais que ocorrem em um gel eletrolítico polimérico baseado em PAN sob polarização CC. Os espectros de Raman mostraram uma variação fundamental da concentração através da membrana polimérica de tal modo que no lado do anodo não existem evidências de grupos $\text{C}\equiv\text{N}$; enquanto que no lado do cátodo a sua quantidade é um pouco maior do que no material inicial. O efeito pode ser atribuído tanto a um "fluxo" de PAN em potencial aplicado, devido à forte interação entre o polímero e os outros componentes do sistema, e/ou à degradação térmica do polímero devido ao aquecimento interno.

Yoona, Chyng e Jo (2004), trabalhando com eletrólitos poliméricos (isento de solvente plastificante) a base de PAN complexado com trifluorometano sulfonato de lítio (LiCF_3SO_3) com vários teores deste sal, obtiveram filmes com condutividade da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, destacando que em baixas concentrações de sal o mesmo desempenharia o papel de plastificante e em teor elevado, próximo ao limite da solubilização do polímero, torna caminhos de percolação eficientes para mover facilmente cátions. O maior valor de condutividade obtido foi de $1,32 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para a concentração de sal em 70% (m/m).

Voigt e Wüllen (2012) investigaram o mecanismo de transporte iônico nos eletrólitos poliméricos base PAN, com LiBF_4 , como sal de lítio e o Al_2O_3 como enchimento de cerâmico, empregando uma variedade de metodologias avançadas de RMN do estado sólido, com especial incidência sobre o papel do DMSO utilizado como um solvente. Os pesquisadores constataram que a quantidade residual de DMSO presente nas amostras é

praticamente independente da razão PAN: LiBF_4 , dependente apenas da quantidade de sal de lítio (1-2 moléculas de DMSO por equivalente de sal de lítio). Os pesquisadores concluíram que apenas uma parcela de cátions de lítio pareceram estar associados com o polímero PAN. A maioria dos cátions Li^+ estava envolvida em um complexo $(\text{LiDMSO})_{1-2}$ e exibiu uma mobilidade relativamente elevada.

Rajendran, Babu e Sivakumar (2007) mais recentemente têm estudado o efeito do agente de enchimento inorgânico sobre a condutividade na mistura de um eletrólito polimérico. Para esta investigação obtiveram filmes de eletrólito composto de PVC/PVA, carbonato de etileno, LiClO_4 e também partículas de TiO_2 . A condutividade obtida à temperatura ambiente para o eletrólito, sem o agente cerâmico, foi $7,57 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$: PVC (4,8%), PAN (19,2), LiClO_4 (8) e EC (68). Houve uma melhora de duas ordens de magnitude na condutividade mediante a dispersão de partículas finas de TiO_2 como agente de enchimento inerte, com a mesma chegando a $4,46 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. O papel da fase cerâmica é o de reduzir a temperatura de fusão, que é determinada a partir da análise termogravimétrica / térmica diferencial.

Em um outro trabalho, Rajendran, Babu e Sivakumar (2008) obtiveram filmes de eletrólitos polímeros sólidos constituídos por PVC/PAN, carbonato de propileno (PC), com diferentes concentrações de LiClO_4 preparados por meio de um solvente utilizando a técnica de fundição. As condutividades dos eletrólitos PVC-PAN- LiClO_4 -PC foram determinadas em diferentes concentrações salinas. A maior condutividade iônica foi obtida com eletrólitos contendo 8% de LiClO_4 a 31 °C.

Ramesh e Ng (2011) obtiveram eletrólitos com PVC/PAN como polímeros hospedeiros misturados com lítio bis-(metano-sulfonil-trifluoro) imida, LiTFSI [$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$], como sal dopante (interação que ocorreu dentro da matriz entre o polímero e o sal) preparados na forma de filme fino.

Estudos com base em FTIR mostraram a evidência da complexação entre o PVC, PAN e LiTFSI . E revelaram que a condutividade iônica deste eletrólito polimérico, com 30% em peso de LiTFSI , apresentou a maior condutividade iônica, no valor de $4,39 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, em temperatura ambiente. Os eletrólitos poliméricos se mostraram estáveis até 315 °C. A estabilidade térmica dos eletrólitos poliméricos aumentou com o aumento do teor de sal de lítio. Isso foi comprovado através de estudos termogravimétricos.

Em trabalhos realizados por Amaral (2005) e Amaral et al (2007), estes obtiveram eletrólitos poliméricos gelificados utilizando uma mistura do copolímero de PAN/PVA com os plastificantes EC/DMC 1:1 e dois diferentes sais de lítio (LiBF_4 e LiClO_4) para uso como

eletrólito de baterias recarregáveis de íons lítio. Os géis se apresentaram amorfos à temperatura ambiente, apresentando uma ampla janela de estabilidade eletroquímica, aproximadamente igual a 4,5 V (de 0,5 a 4,5 V), sem processos *redox* na faixa de atuação de eletrólitos convencionais (exceto o do Li/Li⁺) e estabilidade química em contato com o lítio metálico (janela de passivação estável por três semanas). Tais géis apresentaram excelentes resultados de condutividade iônica (da ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ em temperatura ambiente), porém sem resistência mecânica por se tratar de um gel.

No presente trabalho foi investigada a técnica de inversão de fases por imersão direta em não-solvente para a obtenção de filmes finos e sólidos, com sustentação mecânica, além do estudo da influência da quantidade de sal de lítio na matriz polimérica sobre as propriedades térmicas, estruturais e eletroquímicas destes filmes, buscando-se condutividades iônicas máximas para os mesmos.

Cabe ressaltar que tal trabalho é pioneiro no grupo de Pesquisa LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e, para tanto, os dispositivos para realização das medidas eletroquímicas tiveram que ser elaborados e confeccionados durante o ano de 2012. As medidas eletroquímicas que necessitavam de lítio metálico como contra-eletrodo foram realizadas em parceria com o Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE), devido à necessidade de se montar dispositivos no interior de uma câmara seca com atmosfera inerte, isenta de umidade.

1.2 OBJETIVOS

Diante do exposto e da problemática da resistência mecânica dos géis poliméricos para uso em baterias recarregáveis de íons lítio, este trabalho teve como objetivos, geral e específicos, os que seguem.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi a preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos, na forma de filmes, empregando o copolímero de PAN/PVA como matriz polimérica, e a mistura dos solventes EC/DMC 1:1 (v/v) como plastificantes e sal de lítio dissolvido na matriz, utilizando-se a técnica de inversão de fases e o gel polimérico como precursor para obtenção de filmes sólidos com resistência mecânica, visando aplicá-los em baterias secundárias de íons lítio.

1.2.2 Objetivos específicos

O trabalho teve como objetivos específicos:

- Utilizar a técnica de inversão de fases por imersão direta do gel em não-solvente, para obtenção de eletrólitos sólidos polimérico, na forma de filmes finos, a partir do gel de PAN/PVA;
- Variar as concentrações de LiClO_4 dissolvidas na matriz de PAN/PVA até a obtenção de valores máximos de condutividade iônica;
- Caracterizar os eletrólitos poliméricos, termicamente por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria (TGA) e estruturalmente por Difractometria de Raio X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IR) e Espectroscopia de Espalhamento Raman;
- Caracterizar morfologicamente as membranas obtidas por inversão de fases por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Determinar a condutividade iônica e a janela de passivação dos eletrólitos sólidos poliméricos utilizando a técnica de Espectroscopia de impedância Eletroquímica (EIE);

2 MATERIAIS e MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para obtenção dos eletrólitos poliméricos na forma de filmes, primeiramente se obteve os eletrólitos na forma gel (eletrólitos gelificados) e, logo em seguida, pela técnica de inversão de fases por imersão os filmes poliméricos foram produzidos.

2.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRCOS

Obteve-se os eletrólitos poliméricos na forma de filmes utilizando-se o copolímero de PAN/PVA, os plastificantes EC/DMC e o sal de lítio LiClO_4 , através da técnica de inversão de fases que consiste, basicamente, em duas etapas: a preparação do gel polimérico (etapa 1); e o processo de inversão de fases (etapa 2), que serão descritos a seguir.

2.1.1 Preparação dos eletrólitos gelificados

Obteve-se os eletrólitos gelificados a partir da mistura de um copolímero (matriz polimérica), com uma mistura dos solventes orgânicos EC e DMC 1;1 v/v (plastificante) e diferentes concentrações de sal de lítio. O copolímero (PAN/PVA) é composto por Poliácridonitrila (PAN) e Poliacetato de Vinila (PVA), em proporção já definida pelo fabricante, sendo PAN 94% e 6% de PVA. A PAN/PVA é um produto nacional, seu nome comercial é polímero poliacrílico, produzido pela empresa Crylor Radici.

Segundo informação do fabricante, a PAN/PVA é um sólido branco, insolúvel em água, densidade aparente de $1,17 \text{ g cm}^{-3}$, estável, não apresentando risco ao meio ambiente, a não ser em caso de combustão ou degradação térmica, pois sua decomposição origina ácido cianídrico (HCN), gás amoníaco (NH_3), acrilonitrila e outras nitrilas alifáticas. No QUADRO 4 estão os dados de segurança do produto.

QUADRO 4 – Folha de análises da PAN/PVA

PROPRIEDADES	FAIXA DE VALORES
Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm cm}^{-2}$)	80.000 ± 20.000
Viscosidade Específica (Sol 2g L ⁻¹ 20 °C)	$0,310 \pm 0,03$
Poliav% (Poliacetato de Vinila)	$6,1 \pm 0,1$
Umidade	$1,5 \pm 0,5$
Fator de Saturação (SF%)	$1,85 \pm 0,05$
Densidade aparente	$45 \pm 0,02$
Característica	Pó branco

Fonte: Folha de Segurança da Radici Fibras do Radici Group (anexo A).

A solução orgânica utilizada como plastificante foi composta pela mistura carbonato de etileno (EC), da marca Aldrich, com o teor de pureza de 98%, com carbonato de dimetileno (DMC), também da marca Aldrich, com um teor de pureza 99%. A mistura de EC/DMC foi utilizada na proporção de 1:1 (V/V) para obtenção da mistura orgânica. Segundo Guyomard e Tarascon (1995), o carbonato de dimetileno (DMC) oferece maior janela de estabilidade eletroquímica quando comparado com o carbonato de propileno (PC). Já Amaral (2005) relata que o PC apresenta maior viscosidade e, conseqüentemente, menor mobilidade iônica que o EC e o DMC, e afirma que a mistura EC/DMC 1:1 possui maior condutividade iônica do que a mistura EC/DMC 2:1. Desta maneira, pode-se concluir que a solução de EC/DMC 1:1 é mais promissora para ser usada como plastificante, oferecendo uma maior janela de estabilidade química, baixa viscosidade e, conseqüentemente, uma melhor mobilidade iônica, o que leva a uma maior condutividade iônica.

O sal de lítio utilizado foi perclorato de lítio (LiClO_4), da marca Aldrich, com um teor de pureza garantido pelo fabricante de 99%. As proporções do referido sal, dissolvidas nos eletrólitos sólidos, variaram de 0 a 20% (m/m), na expectativa de obtenção de condutividade iônica máxima.

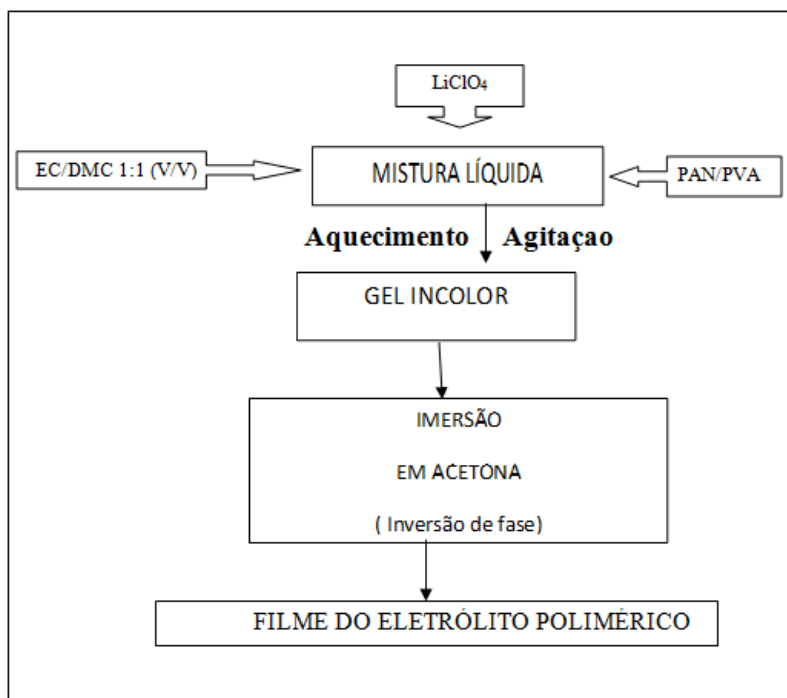
Em resumo, os eletrólitos gelificados foram preparados a partir da diluição do sal de lítio e da matriz polimérica, composta pela PAN/PVA, em uma solução de EC/DMC 1:1 (V/V), o plastificante. Manteve-se a mistura sob vigorosa agitação e sob aquecimento de 95 °C até a obtenção de um gel incolor. Manteve-se a quantidade de PAN/PVA constante, enquanto as concentrações de sal de lítio e da solução EC/DMC 1:1 sofreram variações. As concentrações de sal de lítio utilizadas foram 0, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20%.

2.1.2 Preparação dos eletrólitos sólidos poliméricos pela técnica de inversão de fases

Após a produção do gel, o eletrólito gelificado, produziu-se os filmes dos eletrólitos poliméricos pela técnica de inversão de fases por imersão em um não-solvente. Espalhou-se o eletrólito gelificado sob uma placa de vidro pré-aquecida a 80-90 °C. Em seguida, as lâminas de vidro com os géis foram passados por um controlador de espessura para garantir que todos os filmes tivessem uma dimensão pré-determinada. Finalmente, mergulhou-se as placas de vidro contendo os géis, ainda quentes, em um não-solvente apropriado, a acetona, sendo mantidas imersas por 30 segundos, dando origem aos referidos filmes, um polímero transparente, fino e resistente.

A FIGURA 09 mostra o fluxograma do processo da preparação dos filmes de eletrólitos poliméricos. Após a obtenção dos filmes, os mesmos foram mantidos em dessecadores fechados a vácuo por 24 horas para posteriores caracterizações químicas, morfológica e eletroquímicas.

FIGURA 9 – Fluxograma ilustrativo da preparação dos ESP's por imersão direta em um não-solvente



Fonte: Elaboração própria.

2.1.3 Investigação da natureza do não-solvente no processo de inversão de fases

Para a preparação dos filmes de eletrólitos sólidos poliméricos testou-se alguns não-solventes, os quais foram: acetona, éter dietílico, metanol, tetra-hidrofurano (THF) e clorofórmio.

2.1.4 Determinação da espessura do filme do eletrólito polimérico

O valor da espessura dos filmes finos é importante para determinação da condutividade iônica. Realizou-se a medida da espessura dos eletrólitos poliméricos utilizando-se um Medidor de Espessura Digital, da marca Pantec, o qual apresentava resolução de 1 μm e faixa nominal de 12 mm.

2.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

A caracterização dos eletrólitos poliméricos foi feita por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por análise termogravimétrica (TGA).

2.2.1 Determinação de temperatura de transição vítrea por DSC

Os filmes foram caracterizados por calorimetria de varredura diferencial (DSC) utilizando-se um sistema de análise térmica (NETZSCH, modelo 204) com uma primeira rampa de aquecimento de temperatura ambiente a 100 °C, seguida de resfriamento em N₂ líquido até -85 °C e um segundo aquecimento até 200 °C, com velocidade de aquecimento/resfriamento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂. Registrou-se apenas a segunda varredura.

2.2.2 Determinação dos eventos de perda de massa por TGA

Realizou-se as medidas de TG/DTA em um equipamento Shimadzu DTG 60 H Simultaneous DTA-TG Aparatus C 305745, com taxa de varredura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura variando de ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosfera de N_2 .

2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Realizou-se a caracterização estrutural dos filmes de eletrólitos poliméricos por difratometria de raios-X utilizando-se um difratômetro Shimadzu (modelo 6000, radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) com velocidade de varredura de $2^{\circ}\text{ min}^{-1}$, na faixa de valores (2θ) de 10° a 80° , com velocidade de passo igual a $0,02^{\circ}\text{ s}^{-1}$.

2.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Obteve-se os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), do inglês *Fourier transform infrared* (FTIR), em um equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE-21 *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*, na região de 4.000 a 400 cm^{-1} .

Realizou-se as medidas de espectroscopia de infravermelho para verificação dos principais modos vibracionais que indiquem as ligações existentes, tanto na estrutura da cadeia polimérica, quanto das possíveis interações entre íons lítio e a matriz polimérica. Os espectros para o PAN/PVA em pó e para a solução EC/DMC 1:1 (V/V) com perclorato de lítio dissolvido também foram registrados.

2.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Obteve-se as micrografias utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo 3000, ampliando-se as imagens em 3.000 e 10.000 vezes com aceleração de Voltagem de 5 kV e 10 kV. Os filmes foram metalizados previamente com uma fina camada de ouro, com posterior fraturamento dos filmes após imersão em nitrogênio (N₂) líquido.

2.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

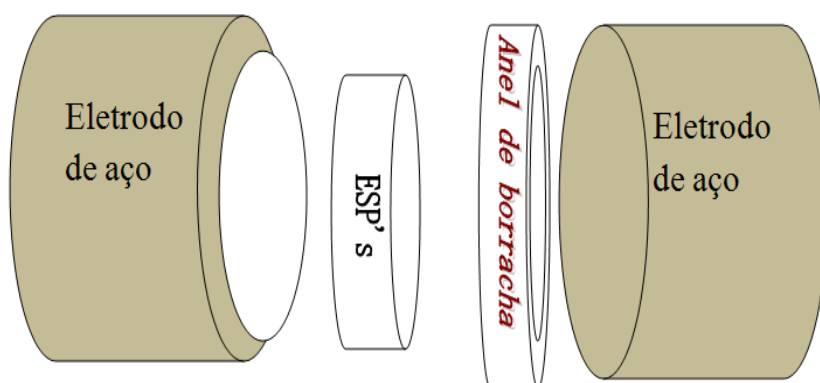
Foram realizadas caracterizações por espectroscopia de impedância eletroquímica para determinação da condutividade iônica (espectroscopia de impedância eletroquímica determinada em temperatura ambiente) e determinação da janela de passivação (estabilidade do eletrólito em contato com lítio metálico).

2.6.1 Determinação da condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Obtiveram-se os valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos por espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando-se uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável, como ilustrado nas FIGURAS 10 e 11.

Para a realização das medidas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20, com módulo FRA (*Analyse Frequency Response*) interfaciado a um microcomputador para aquisição e registro dos dados, e controlado pelo *software* GPES. A região de frequência analisada foi de 10⁻² a 10⁵ Hz, com amplitude de 0,01 V em temperatura ambiente. A área da superfície do eletrodo foi de 0,38 cm² (diâmetro = 0,35 cm) e a espessura média calculada dos filmes de ESP's foi de 22 µm.

FIGURA 10 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica do sistema Aço Inoxidável | ESP | Aço Inoxidável.



Fonte: Elaboração própria.

Calculou-se a condutividade iônica a partir do valor da resistência de eletrólito (R_b , em ohm) encontrado no diagrama de impedância de acordo com a equação:

$$\sigma = l/R_b \cdot A \quad (\text{eq.: 1})$$

Onde l (em cm) é a espessura da película de eletrólito polimérico e A (em cm^2) é a área da superfície da película de eletrólito polimérico (WU ET AL, 2007).

FIGURA 11 – Foto da célula eletroquímica



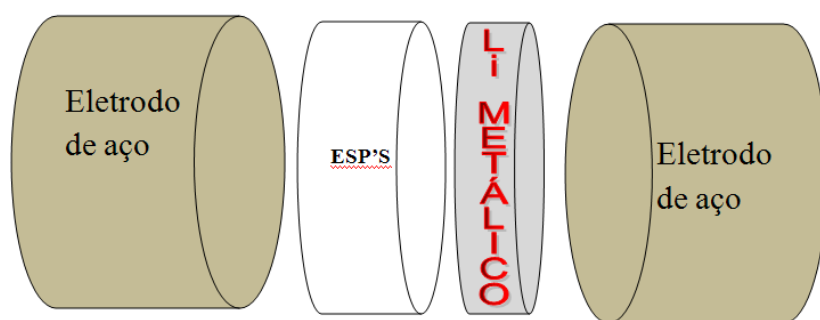
Fonte: Elaboração própria.

2.6.2 Determinação da janela de estabilidade eletroquímica por voltametria cíclica

Determinou-se a janela de estabilidade eletroquímica dos EPS's pela técnica de voltametria cíclica, no intervalo de -2 V a 6 V VS. Li/Li^+ , a uma velocidade de varredura de 1

mV s^{-1} , em temperatura ambiente. Utilizou-se uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos, um de aço inoxidável e outro de lítio, e teflon na borda do eletrodo para fixação do eletrólito. A FIGURA 12 ilustra o modelo da célula eletroquímica utilizada, na qual a área dos eletrodos em contato com o eletrólito foi de $0,38 \text{ cm}^2$. O eletrólito polimérico permaneceu por sete dias fechado à vácuo e o dispositivo foi montado no interior de uma câmara seca com atmosfera controlada de argônio (99,999%), mantendo-se a umidade abaixo de 10 ppm.

FIGURA 12 – Ilustração da célula eletroquímica utilizada na determinação da janela de estabilidade eletroquímica do sistema Aço Inoxidável | ESPB | Li^0 | Aço Inoxidável.



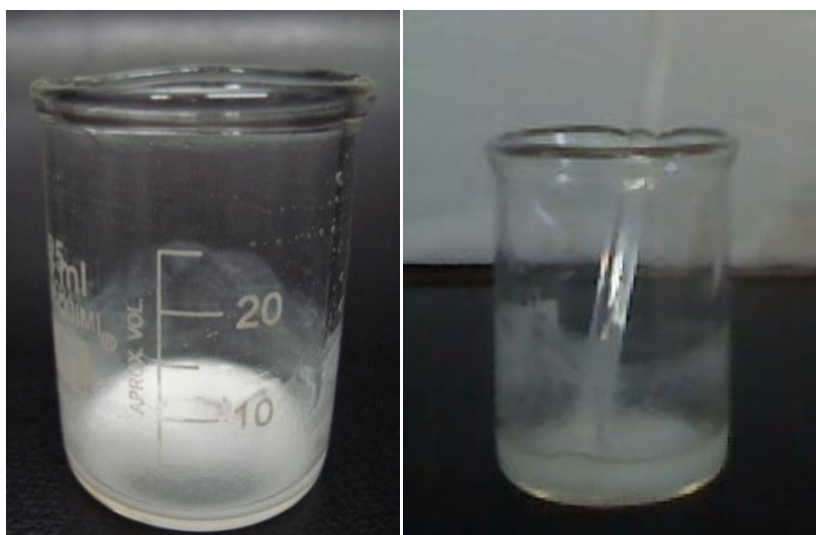
Fonte: Elaboração própria.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

A associação de eletrólitos líquidos em uma matriz de polímero – por exemplo, poliacrilonitrila (PAN), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (vinil-pirrolidona) (PVP) e poli (vinil sulfona) (PVS), propicia a obtenção de eletrólitos poliméricos com condução iônica de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Mas os mesmos não possuem propriedades mecânicas suficientes para a produção de películas finas. Materiais que contribuem para o desenvolvimento de polímeros que exibam elevada resistência à abrasão, tração, alongamento e flexibilidade são mais atrativos (SUBRAMANIA; SUNDARAM; SUKUMAR, 2005).

FIGURA 13 – Mistura PAN/PVA e EC/DMC 1:1 contendo LiClO_4 antes do processo de gelificação.



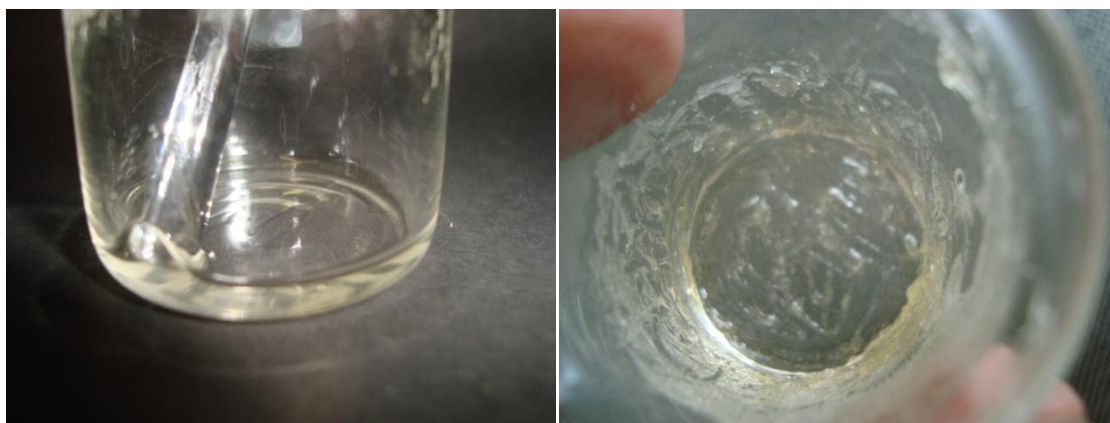
Fonte: Elaboração própria.

Neste trabalho o copolímero de PAN/PVA (matriz polimérica), associado ao EC/DMC (plastificante) e ao LiClO_4 (portador de carga), proporcionou a formação de filmes com boa resistência mecânica, com espessura média de $22 \mu\text{m}$, conforme mostrado na FIGURA 15. Os filmes foram obtidos em duas etapas. Primeiramente, produziu-se o gel e, em seguida, pelo

processo de inversão de fases, utilizando a acetona como não-solvente e o plastificante (EC/DMC 1:1 v/v), produziu-se o filme de eletrólito polimérico.

A mistura PAN/PVA (94%/6%, Crylor Radici) com EC/DMC 1:1 contendo LiClO_4 , cuja coloração inicialmente era branca (FIGURA 13), após o aquecimento a 95 °C e agitação vigorosa, transformou-se em um gel incolor e viscoso (FIGURA 14). Durante o processo de obtenção da amostra gelificada a mistura foi agitada de maneira constante e vigorosa para que não houvesse segregação do material, evitando-se, assim, a formação de uma mistura bifásica. Após o aquecimento, em temperatura aproximada de 95 °C, formou-se um gel incolor que foi utilizado posteriormente, na etapa de inversão de fase.

FIGURA 14 – Fotos da mistura gelificada obtida após o aquecimento da mistura PAN/PVA e EC/DMC contendo LiClO_4 .



Fonte: Elaboração própria.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

Durante o processo de inversão de fases por imersão direta em não-solvente, eventualmente, houve formação de filmes brancos e quebradiços sobre as placas de vidro, o que impossibilitava a retirada dos mesmos de tais placas. Observou-se que estes eventos coincidiam com a alta umidade relativa do ambiente. Portanto, infere-se que esta umidade relativa acentuada contribuiu para a obtenção dos filmes esbranquiçados.

Para obtenção dos filmes, o gel polimérico era aquecido a 95 °C e posteriormente, após o abaixamento de temperatura, até cerca de 60 °C, estes eram mergulhados em um não-solvente onde permaneciam por 30 segundos. Visto que uma mistura, em geral, apresenta uma

rampa de aquecimento e não uma temperatura fixa (patamar), característicos das substâncias puras, o gel polimérico, por se tratar de uma mistura, deve apresentar uma rampa de ebulição que se inicia em 90 °C. Portanto parte deste plastificante pode ter sido perdido por evaporação antes do processo de inversão de fases. Na etapa seguinte, durante o processo de inversão, outra parte do plastificante foi substituída pelo não-solvente que posteriormente deixa a matriz polimérica pelo processo de evaporação. Portanto a obtenção do eletrólito polimérico por inversão de fases pode estar associado a um processo misto, por evaporação do solvente e por imersão em um não-solvente.

A preparação por imersão, que é o processo de inversão de fases propriamente dito, consiste na transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de não-solvente, onde o solvente do filme da solução polimérica migra para o banho precipitante e o não-solvente do banho precipitante se solubiliza e se difunde no filme da solução polimérica, provocando a separação das fases líquido-líquido da solução polimérica (MULDER, 1996; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Quando o filme é retirado do banho, pelo menos, parte do não solvente deixa o eletrólito por evaporação.

FIGURA 15 – Fotos ilustrativas dos filmes obtidos após o processo de inversão de fase por imersão em acetona



Fonte: Elaboração própria.

Após o processo de inversão de fases obteve-se um filme transparente, fino e de boa resistência mecânica (FIGURA 15). Os filmes produzidos foram mantidos em dessecador de vidro, contendo sílica gel, à vácuo, por 24 horas, antes de se proceder às caracterizações morfológicas, químicas e eletroquímicas. Os eletrólitos foram armazenados em frascos dessecadores para minimizar a absorção de umidade pelos mesmos, já que ideal é que eles

estejam livres de água, pois se destinam a serem utilizados como eletrólitos em baterias de íons lítio.

O QUADRO 5 apresenta características visuais observadas no gel polimérico de PAN/PVA e nos filmes de eletrólitos sólidos poliméricos.

QUADRO 5 – Características visuais do gel polimérico de PAN/PVA e dos filmes de eletrólitos poliméricos

Tipo	Coloração final	Resistência mecânica
Gel polimérico de PAN/PVA	Transparente	Não
Filme fino de PAN/PVA obtido por inversão de fases por imersão em não-solvente	Transparente	Sim

Fonte: Elaboração própria.

3.3 INVESTIGAÇÃO DA NATUREZA DO NÃO-SOLVENTE NO PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES

QUADRO 6 – Características dos filmes obtidos a partir de diferentes não-solventes para utilização no processo de inversão de fases

Solvente	Coloração do filme	Elasticidade	Resistência mecânica
Clorofórmio	Parcialmente branco	Elástico	Ruim
Metanol	Incolor	Inelástico	Boa
Éter dietílico	Incolor	Elástico	Ruim
THF	Incolor	Inelástico	Boa
Acetona	Incolor	Inelástico	Boa

Fonte: Elaboração própria.

Para a preparação dos filmes de eletrólitos sólidos poliméricos alguns não-solventes foram testados. São eles: acetona, éter dietílico, metanol, tetra-hidrofurano (THF) e clorofórmio. Os filmes obtidos por imersão direta em THF, metanol e acetona foram os que apresentaram propriedades favoráveis para uso em baterias (transparência e resistência mecânica) já que originaram filmes finos transparentes e com uma certa resistência a tração. Os filmes obtidos com clorofórmio apresentaram aspecto elástico e, quando se desprendiam

das placas, logo se enrolavam. Já os filmes obtidos com éter dietílico apresentaram as mesmas características dos filmes obtidos com clorofórmio, e ainda um aspecto quebradiço quando estavam sobre a placa de vidro. Optou-se, a priori, por obter filmes por imersão em acetona por esta apresentar menor toxicidade quando comparada com o THF e o metanol. O QUADRO 6 mostra os resultados visuais obtidos para os filmes obtidos por imersão em cada um dos não-solventes investigados.

3.4 MEDIDA DA ESPESSURA DO ELETRÓLITO POLIMÉRICO

Para a obtenção de filmes o gel foi aplicado sobre as placas de vidro com o auxílio de um bastão de vidro e, em seguida, estas placas foram pressionadas entre si. Em outro momento, o gel foi aplicado apenas com o auxílio de um bastão de vidro. Porém estes procedimentos não garantiram a uniformidade da distribuição do gel sobre as placas. Na tentativa de garantir uma maior uniformidade dos filmes foi confeccionado um dispositivo do tipo “*Doctor Blade*”, visando obter filmes finos e homogêneos da ordem micrométrica (FIGURA 16). É pertinente destacar que a espessura do filme é extremamente importante para a determinação da condutividade dos filmes produzidos visto que a condutividade é diretamente proporcional a espessura do filme, assim, o ideal para efeito de comparação seria que todos os filmes tivessem a mesma espessura.

FIGURA 16 – Fotos do dispositivo do tipo “*Doctor Blade*”.



Fonte: Luis Carlos Teixeira.

Este dispositivo foi, então, aquecido e passado sobre o gel polimérico, mantido a mesma temperatura do dispositivo (em torno de 70 °C). Obteve-se uma fina película transparente e homogênea. A espessura dos filmes de eletrólitos poliméricos foi determinada

por um medidor de espessura GRD 401, digital, da marca PANTEC (0,01/0,001), obtendo-se variações de espessuras de 8 a 40 μm (TABELA 1).

TABELA 1 – Medida da espessura dos eletrólitos sólidos poliméricos

% LiClO_4	Espessura / mm			
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
0	0,017	0,017	0,019	0,018
6	0,040	0,032	0,031	0,034
14	0,011	0,019	0,021	0,017
16	0,018	0,032	0,036	0,029
18	0,033	0,027	0,015	0,025
20	0,008	0,017	0,016	0,014
Média Global				0,022

Fonte: Elaboração própria.

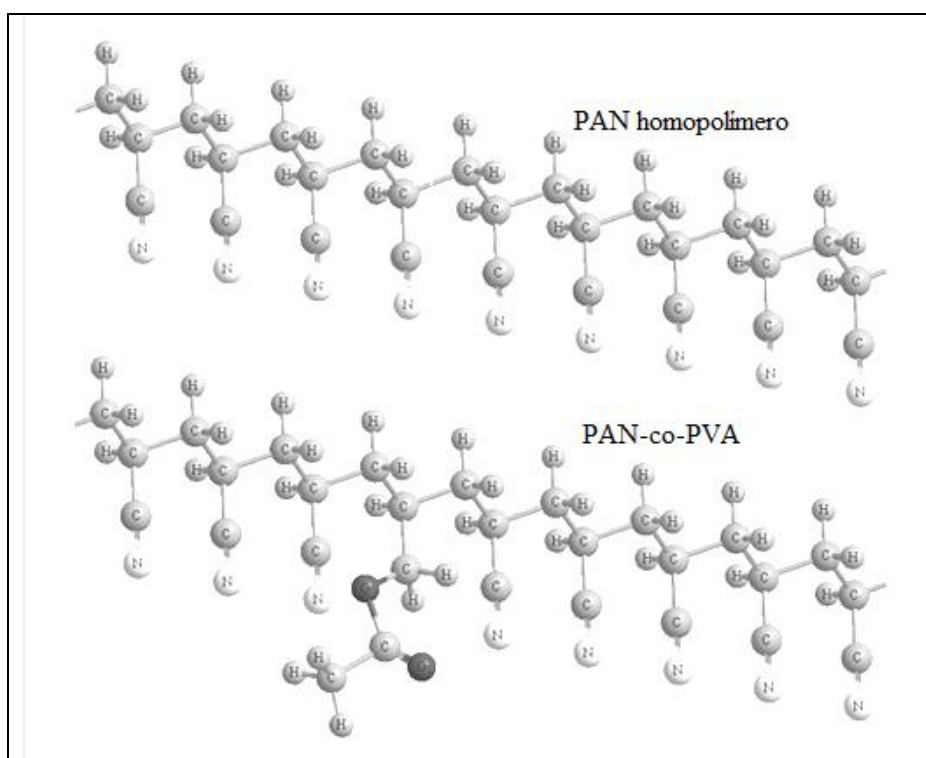
3.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS FILMES DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

A temperatura de amolecimento para o copolímero PAN/PVA se inicia próximo a 150 °C, e, sua fusão, próxima de 205 °C (VIEIRA, 2009). A estrutura do copolímero apresentada na FIGURA 17 mostra que este possui uma grande sequência de heteroátomos ao longo da cadeia que podem contribuir com o processo de condução iônica, de acordo com Gray (1998 *apud* SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005). Os heteroátomos do polímero que contribuem para o transporte iônico são o oxigênio e o nitrogênio, sendo que o nitrogênio se apresenta em maior quantidade. Além disso, os grupos PVA provenientes do processo de copolimerização contribui para o abaixamento, da T_g inicial do homopolímero poliacrilonitrila de 107 °C (CANEVAROLO JÚNIOR, 2006), para próximo de 80 °C (VOIGT; VAN WÜLLEN, 2012).

3.6 DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA POR DSC

A medida da diferença de energia fornecida simultaneamente a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura por programação controlada, é chamada de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, do inglês, *Differential scanning calorimetry*), sendo possível observar fenômenos físicos e químicos pela técnica. Dentre os fenômenos físicos possíveis, destacam-se a fusão e as transições cristalinas, vítreas (T_g) e magnéticas. Fenômenos observados por DSC podem ou não envolver variações de massa (LOPES JÚNIOR, 2010).

FIGURA 17 – Ilustração do polímero de PAN na forma de homopolímero e copolímero de PAN/PVA



Fonte: (ALVES, BRITO e GARCIA; 2009).

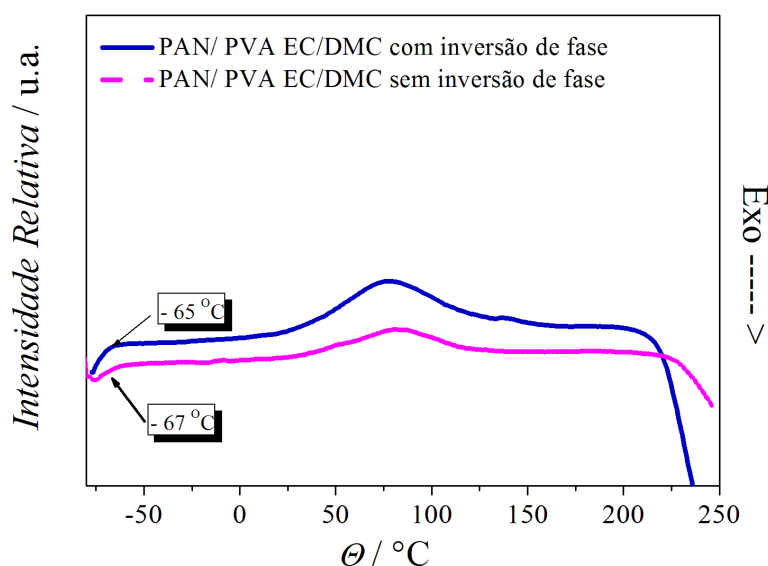
A análise por DSC pode ser afetada tanto pelas condições experimentais quanto por características da própria amostra investigada. Assim, a composição do cadinho ou a granulometria da amostra são fatores que podem influenciar o resultado obtido. Portanto, para obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis torna-se necessária a padronização das condições experimentais (LOPES JÚNIOR, 2010).

A temperatura de transição vítrea é caracterizada quando a curva de calorimetria desvia-se da sua linha de base, realizando a transição, retornando à estabilidade após esta. Quando a curva não apresenta uma inflexão nítida obtém-se a T_g traçando-se retas tangentes à linha de base e à inclinação inicial da curva (DANCZUK, 2007).

Os eletrólitos poliméricos foram investigados por DSC a fim de verificar a influência do plastificante e da quantidade de sal de lítio na temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica. Nesta transição o material polimérico passa do estado vítreo, de característica mais rígida, para um estado elastomérico, denominado assim por ser um estado desordenado e que permite maior mobilidade das cadeias poliméricas (estado amorfo), possibilitando, assim, maiores valores de condutividade iônica (SOUZA; SILVA; AMARAL, 2004).

Em geral, baixos valores de T_g são essenciais para a obtenção de maiores valores de condutividade iônica à temperatura ambiente – requisito necessário para um eletrólito polimérico, já que a condução iônica também é favorecida pelo movimento segmental da cadeia polimérica (WANG; LI; WANG, 1997). A técnica de DSC foi também utilizada para verificar os processos endotérmicos/exotérmicos envolvidos durante o aquecimento do polímero (fase policristalina, fase amorfa etc.).

FIGURA 18 – Curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas, sob atmosfera de N_2 , para os eletrólitos poliméricos sem inversão de fases (gelificados) e com inversão de fases (filme fino) de composições: PAN/PVA(8%), EC/DMC(86%) e $LiClO_4$ (6%) e taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



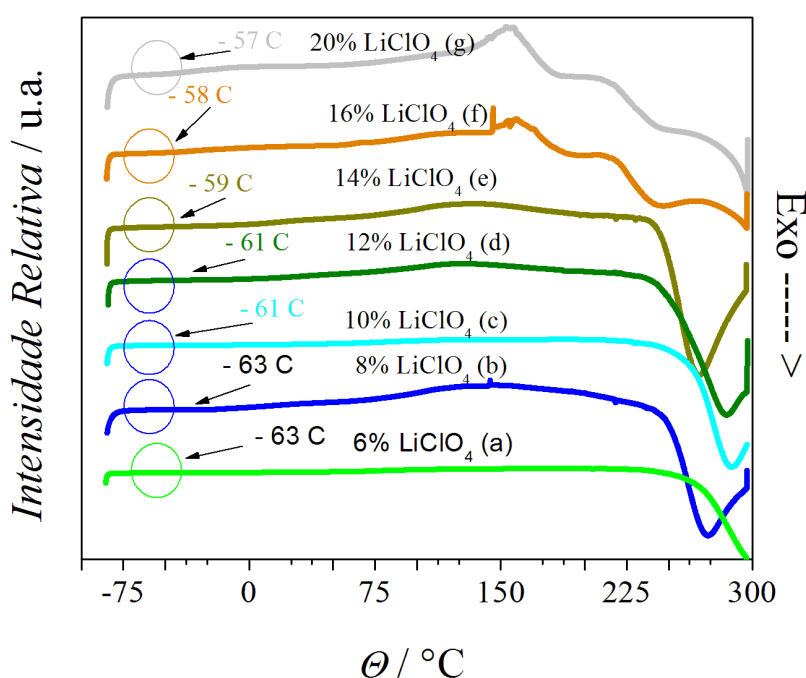
Fonte: Elaboração própria.

A FIGURA 18 apresenta as curvas de calorimetria de varredura diferencial para o gel polimérico e para o filme do eletrólito polimérico obtido por imersão direta em não-solvente, ambos com PAN/PVA (8%), EC/DMC (86%) e LiClO_4 (6%) dissolvido na matriz. Os eletrólitos poliméricos gelificados e na forma de filme apresentaram valores de T_g semelhantes, em torno de -65°C .

Ressalta-se que somente para esta ocasião as curvas foram obtidas do primeiro aquecimento, para que não fosse eliminada a história térmica do material. Assim, percebe-se que, tanto o gel polimérico quanto o filme de eletrólito polimérico possuem uma natureza amorfa em temperatura ambiente, característica que possibilita difusão de íons lítio, visto que, em geral, na fase amorfa é que ocorre a condução iônica.

A fim de se determinar o efeito da adição de sal de lítio sobre a temperatura de transição vítrea dos filmes, realizou-se DSC para filmes com variadas concentrações de LiClO_4 , como se pode ver na FIGURA 19. Observa-se que, em geral, as curvas de DSC dos filmes de PAN/PVA com EC/DMC, na presença de sal LiClO_4 , apresentaram o mesmo perfil, sendo representadas pelas curvas do sistema com diferentes concentrações de sal.

FIGURA 19 – Curvas de calorimetria de varredura diferencial obtidas, sob atmosfera de N_2 , para diferentes concentrações de sal de lítio para os eletrólitos poliméricos na forma de filmes PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)- LiClO_4 (X%): a) X = 6, b) X = 8, c) X = 10, d) X = 12, e) X = 14, f) X = 16, g) X = 20.

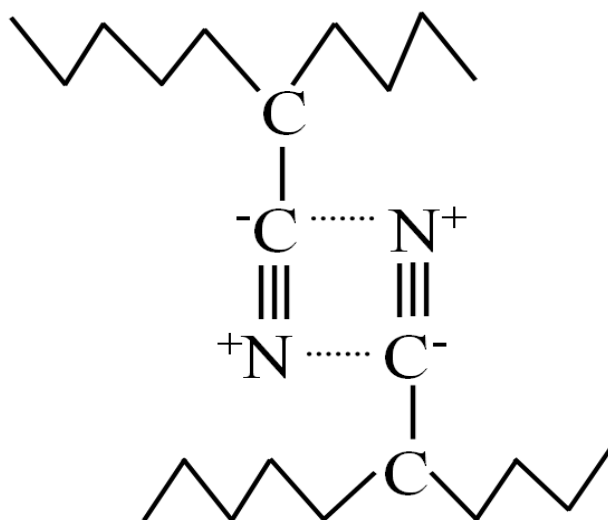


Fonte: Elaboração própria.

Adicionalmente, para aqueles filmes constituídos pelas maiores concentrações de sal de lítio (16 e 20%), foi observada uma inflexão positiva em torno de 160 °C, que pode ser atribuída a certo domínio semicristalino no polímero. Basak e Manorama (2004) também observaram aumento do grau de cristalinidade pela incorporação de sal de lítio em concentrações semelhantes à deste trabalho.

Os valores de T_g 's mostrados na FIGURA 19 foram determinados pelas análises de DSC, este valores também estão expressos na TABELA 2 associado as respectivas concentrações de sal de lítio. Visto que, à medida que aumenta a concentração de sal de lítio há um ligeiro aumento nos valores de T_g 's, há um indicando que a adição do sal de lítio à matriz polimérica promove o aumento dos valores de T_g 's no eletrólito polimérico e enrijecimento da cadeia polimérica (ARMOND, 1999). Este enrijecimento, embora contribua para diminuição da mobilidade da cadeia e, conseqüentemente, desfavoreça a condutividade de íons Li^+ na matriz polimérica, não foi acentuado para as concentrações investigadas (aumento menor que 10 °C), sendo um indício de que as maiores concentrações de sal de lítio não estariam comprometendo significativamente a mobilidade da cadeia polimérica.

FIGURA 20 – Polímero cruzado ou reticulado mostrando a interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila PAN.

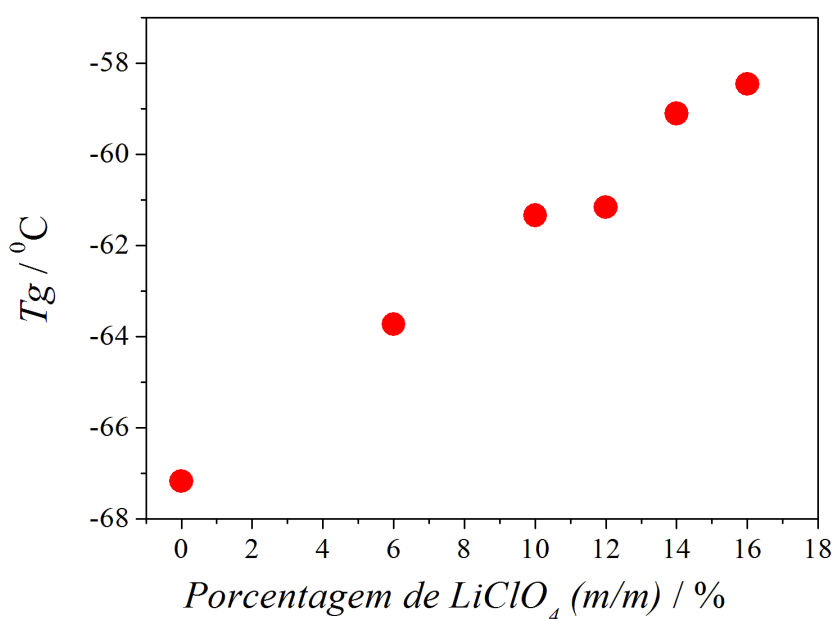


Fonte: Elaboração própria.

No gráfico da FIGURA 21 observa-se claramente um aumento quase linear da T_g , com o aumento da concentração de perclorato. Este aumento pode estar associado com perda parcial de plastificante e da provável existência de pontos de reticulação causados pela interação do tipo íon dipolo no polímero. Este tipo de interação diminui a mobilidade da

cadeia polimérica ocasionando uma menor condutividade iônica (FONSECA, 1997). Por outro lado a reticulação pode ocorrer por ligação intercadeia favorecendo a mobilidade no eletrólito e contribuindo dessa maneira com condutividade iônica. Em um polímero reticulado as cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de segmentos unidos por ligações covalentes como mostra a FIGURA 20. Estas ligações, no caso da poliacrilonitrila, são interações de Van der Waals do tipo dipolo-dipolo. Na interação do tipo dipolo-dipolo a molécula apresenta polaridade, sendo uma extremidade eletropositiva e outra eletronegativa, de maneira que ao aproximarem-se proporciona uma força de atração entre elas (SILVA, 2011).

FIGURA 21 – Gráfico com os valores de transição vítrea obtidos para os filmes de PAN/PVA com EC/DMC para diferentes concentrações de LiClO_4



Fonte: Elaboração própria.

Jayathilaka et al (2003), ao comparar um pequeno aumento de quatro graus na T_g do sistema do eletrólito gelificado constituído por EC/PC/PAN, também atribuíram este aumento às possíveis interações entre o sal, o plastificante e a matriz polimérica. Desta forma, o aumento da T_g , com o aumento da concentração de sal, pode ser atribuído a uma rigidez proveniente da forte interação íon-dipolo entre sal e heteroátomos de PAN/PVA, ocasionando uma diminuição na mobilidade da cadeia polimérica. Ou seja, pode-se interpretar isto como uma redução no movimento segmental causado pelo aumento das coordenações

intramolecular e intermolecular entre cátions Li^+ e átomos de oxigênio da cadeia polimérica (CEZARE et al, 2007).

A temperatura de transição vítrea e os demais parâmetros determinados a partir das curvas de DSC, são apresentados na TABELA 2 para eletrólitos com diferentes percentuais de LiClO_4 .

TABELA 2 – Parâmetros determinados a partir das curvas DSC do eletrólito PAN/PVA com diferentes concentrações de LiClO_4 , tal que PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)- LiClO_4 (X%) para X= 0, 6, 10, 12, 14 e 16.

% m/m LiClO_4	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta T_g/^\circ\text{C}$
0	-67.18	2.94
6	-63.73	5.54
10	-61.34	9.02
12	-61.16	2.97
14	-59.10	9.23
16	-58.45	5.52

T_g = temperatura de transição vítrea; ΔT_g = intervalo de temperatura da transição vítrea
Fonte: Elaboração própria.

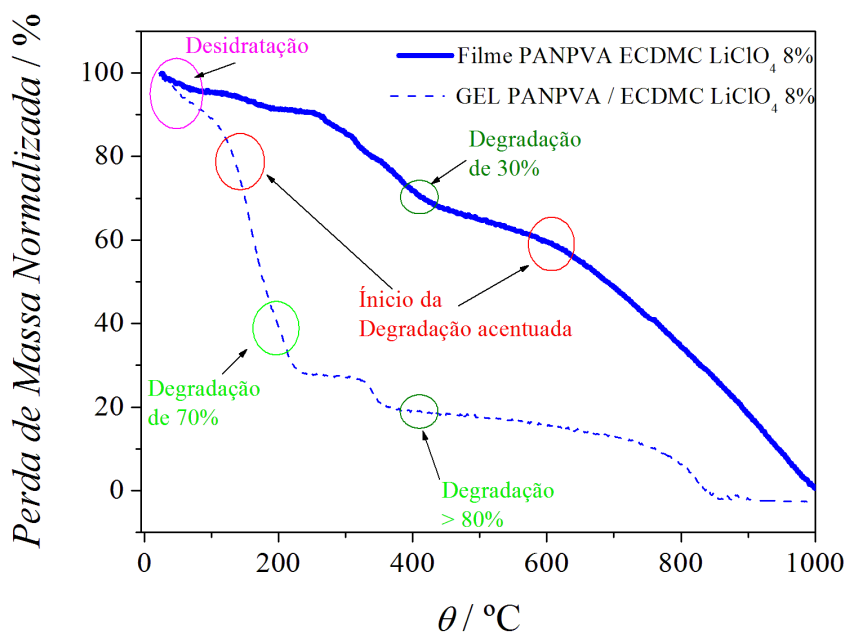
3.7 DETERMINAÇÃO DOS EVENTOS DE PERDA DE MASSA POR TGA/DTG

Foram realizadas caracterizações térmicas por termogravimetria (TGA/DTG) para a verificação da estabilidade térmica dos eletrólitos sólidos poliméricos pelas perdas de massa e eventos energéticos (endo/exotérmicos) da matriz polimérica de PAN/PVA e dos plastificantes EC/DMC. A FIGURA 22 mostra os termogramas comparativos entre o gel polimérico e o filme polimérico sólido obtido após o processo de inversão de fases.

Visto que os comportamentos térmicos apresentados pelos filmes com diferentes concentrações de sal de lítio foram análogos, uma análise mais detalhada foi feita em apenas um dos termogramas de TGA referente aos eventos de perda de massa. Pelos termogramas apresentados na FIGURA 23 pode-se observar que o filme no estado sólido possui uma estabilidade térmica muito maior que o eletrólito no estado gel. Como o gel possui uma maior quantidade de plastificante e este por ser mais volátil sofre uma vaporização mais acentuada durante o aquecimento, causando assim uma perda de massa mais acentuada no gel polimérico que no filme.

Observa-se que há uma perda de massa inicial de aproximadamente 3% para o filme fino e 5% para gel, relativas à umidade presente nos materiais. Observa-se que a 400 °C mais de 80% do gel foi degradado, enquanto que nesta mesma temperatura o filme polimérico ainda apresenta uma massa superior a 70%. A degradação térmica do eletrólito polimérico obtido por inversão de fases ocorreu de maneira mais acentuada a partir de 600 °C. Sendo que para o eletrólito gelificado uma maior degradação ocorreu em temperatura bem mais baixa, a partir de 130 °C, onde a perda mais significativa foi de DMC devido ao fato de seu ponto de ebulição ser em temperatura menor a dos demais componentes do eletrólito polimérico.

FIGURA 22 – Curvas termogravimétricas (TGA) dos eletrólitos poliméricos sem inversão de fases (gelificado) e com inversão de fases (filme fino) de composição PAN/PVA (8%), EC/DMC (84%) e LiClO₄ (8%).



Fonte: Elaboração própria.

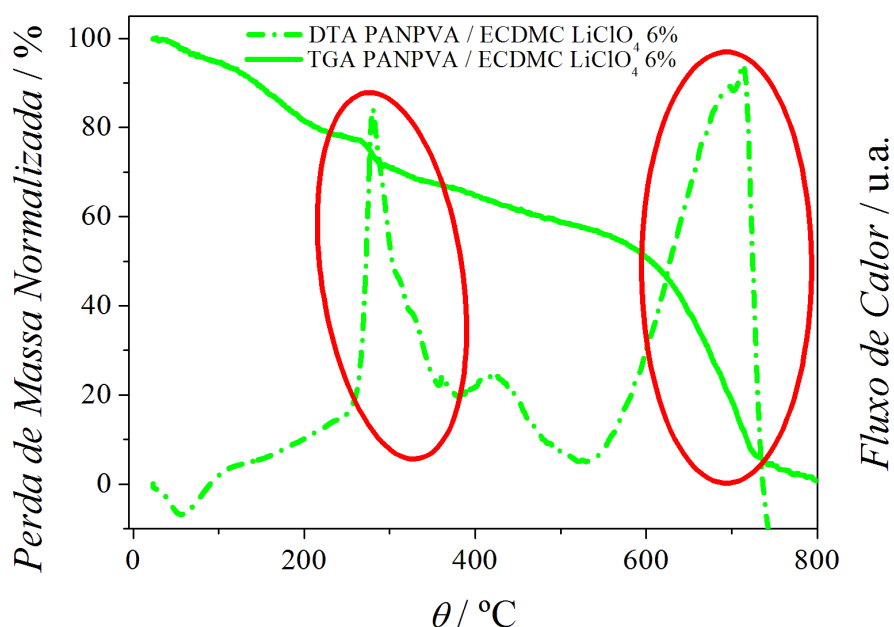
Quanto aos eventos térmicos apresentados pelos filmes, observam-se, na FIGURA 24, duas curvas de TGA/DTG do ESP de PAN/PVA com proporções de 6% de sal de lítio dissolvido na matriz polimérica, após o processo de inversão de fases em acetona (filme sólido). A escolha do filme contendo 6% de LiClO₄ foi aleatória, com o objetivo de descrever apenas os eventos de perda de massa característicos apresentados pelos demais filmes com diferentes concentrações de sal de lítio, visto que todos apresentam o mesmo perfil.

As duas isotermas do filme PAN/PVA contendo 6% LiClO₄ estão bastante evidentes na curva de DTG, coincidindo com aumento na degradação do polímero na TGA. A primeira

isoterma está associada com a polimerização dos grupos nitrila segundo estudos de Reich (1968 *apud* GRASSOE; MCGUCHAN, 1970) e a segunda associada à degradação quase total do polímero. Observa-se que estabilidade limite do polímero vai até temperatura de 220 °C.

Na comparação do eletrólito gelificado com o sólido observa-se que, para qualquer temperatura a degradação do gel é notadamente maior que a degradação do filme sólido, sugerindo assim que o eletrólito sólido possui uma maior estabilidade térmica.

FIGURA 23 – Curvas de TGA/DTG do eletrólitos polimérico de PAN/PVA com proporções de 6% de sal de lítio dissolvidas na matriz polimérica após o processo de inversão de fases em acetona (filme sólido).

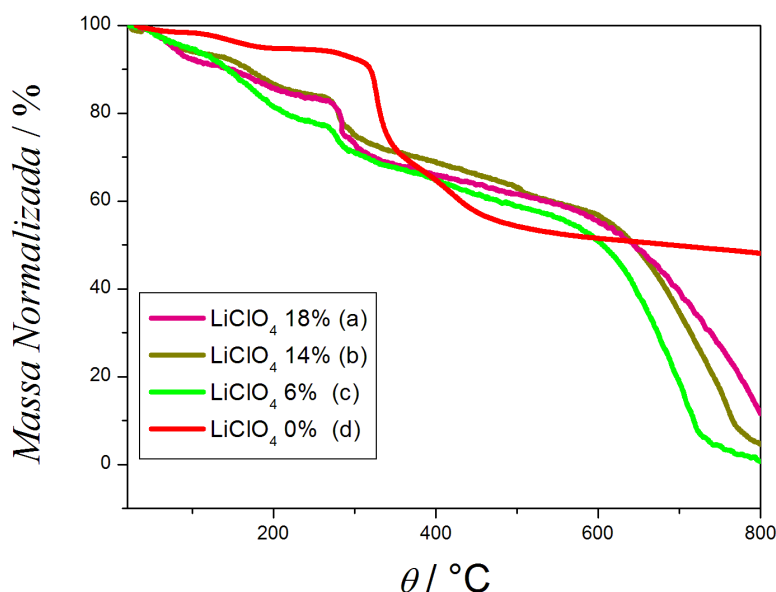


Fonte: Elaboração própria.

De acordo com Xue, McKinney e Wilkie (1997), quando a PAN é aquecida em atmosfera inerte, um primeiro evento que ocorre é a ciclização dos grupos nitrilas. Após a total ciclização acontece a formação e eliminação de gás amoníaco (NH_3) e cianeto de hidrogênio (HCN), eventos que ocorrem dentro da mesma faixa de temperatura a partir de 200 °C. Em temperatura um pouco maior ocorre a formação de oligômeros na parte não ciclizada. A perda de oligômero tem grande influência na quantidade de resíduo não volátil. A curva das TGA's, na faixa de 280 a 350 °C está associada à desidrogenação da estrutura do polímero juntamente com a quebra das ligações C=O e C-O, proveniente do monômero acetato de vinila em meio inerte (FLEMING et al, 2009). A PAN é um dos componentes do eletrólito

polimérico assim os eventos supracitados não ocorrem sozinhos, mas associados e influenciados aos eventos de degradação térmica dos demais componentes podendo haver pequenas variações de temperatura nos eventos da mistura. Na FIGURA 24 são apresentados para comparação os termogramas dos eletrólitos poliméricos com diferentes concentrações de LiClO_4 .

FIGURA 24 – Curvas de TGA/DTG do eletrólito polimérico dos filmes PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)- LiClO_4 (X%): a) X 6, b) X = 14, c) X = 18, d) X = 0.



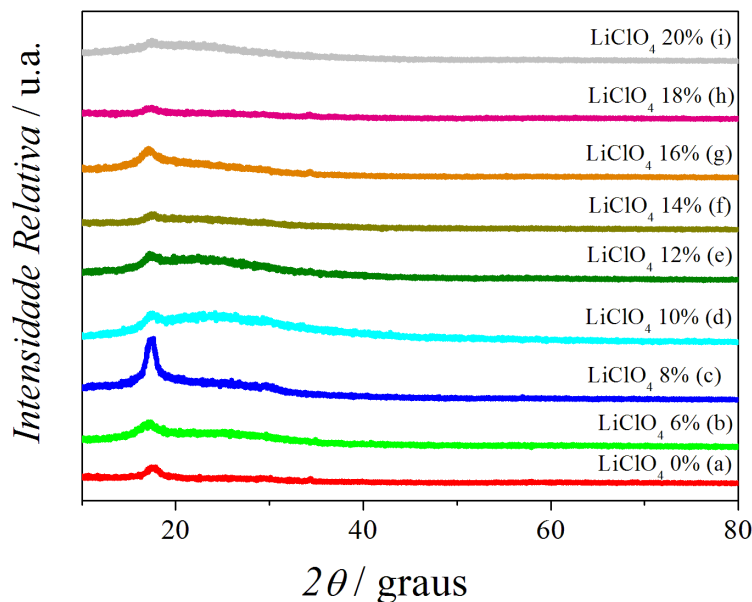
Fonte: Elaboração própria.

Observa-se que entre os eletrólitos com sal lítio tem-se que, à medida que aumenta o percentual de sal de lítio o filme do eletrólito polimérico sólido se torna mais resistente ao calor, principalmente, em temperaturas superiores a 600 °C. Isto mostra que, na referida temperatura, a estabilidade térmica do polímero aumenta à medida que aumenta a concentração de LiClO_4 . Quando feita a comparação entre o filme sem sal de lítio e os filmes com outras concentrações de sal de lítio observa-se uma maior estabilidade térmica do filme sem sal de lítio indicando que a adição do sal de lítio contribui para o processo de degradação da matriz polimérica.

3.8 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Inicialmente, a fim de verificar a influência da presença de sal de lítio na matriz de PAN/PVA, foram realizadas medidas de difratometria de raios X para o filme contendo sal de lítio e para os constituintes individuais, como mostra a FIGURA 25. A ausência dos picos de difração característicos do sal de LiClO_4 , indicando que este se encontra totalmente dissolvido no eletrólito e completamente complexado ao polímero, sugerindo um caráter amorfo do filme polimérico fino. Os filmes de PAN/PVA, independente da quantidade de sal de lítio utilizada, apresentaram um mesmo perfil amorfo devido à utilização de plastificantes. Estes diminuem o caráter levemente cristalino apresentado pela matriz polimérica, favorecendo a amorficidade dos filmes poliméricos (REZENDE ET AL, 2005).

FIGURA 25 – Difratoograma de raios X do filme de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)- LiClO_4 (X%), tal que a) X = 0, b) X = 6, c) X = 8, d) X = 10, e) X = 12, f) X = 14, g) X = 16, h) X = 18, i) X = 20.



Fonte: Elaboração própria.

3.9 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho para verificação dos principais modos vibracionais, as quais indicaram as ligações existentes na estrutura da cadeia polimérica e as possíveis interações entre íons lítio e a matriz polimérica. Foram investigados ainda os espectros para os géis com e sem perclorato de lítio dissolvido.

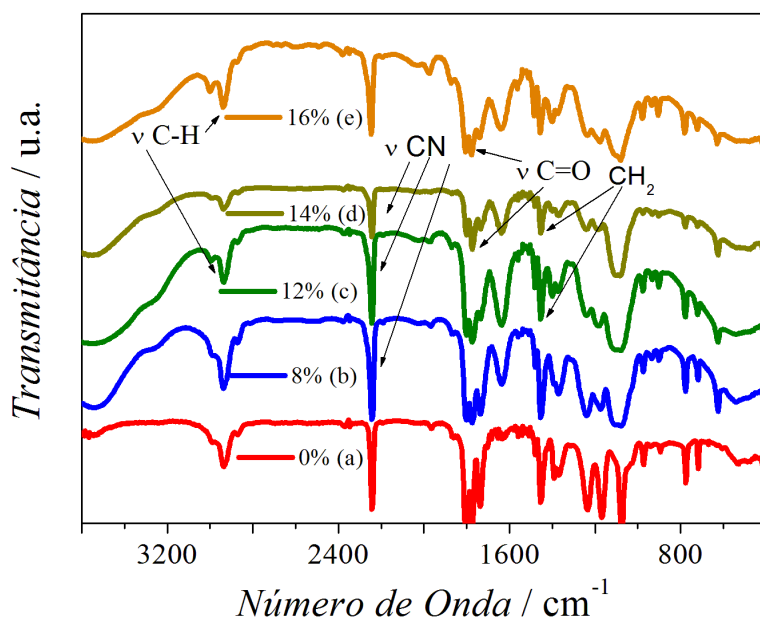
A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14.290 e 200 cm^{-1} . A região mais comumente utilizada para a determinação de produtos orgânicos compreende a região de número de ondas entre 4.000 e 400 cm^{-1} , sendo denominada infravermelho médio (BARBOSA, 2007).

A radiação de comprimento de onda na região do ultravioleta possui energia capaz de causar transições eletrônicas em moléculas orgânicas. Porém, na região infravermelho, pela menor quantidade de energia, a interação deste tipo de energia com a molécula orgânica causa apenas vibrações em modos rotacionais e vibracionais, não ocorrendo transições eletrônicas. A região do espectro eletromagnético situada entre 14.290 e 200 cm^{-1} é associada à energia do infravermelho.

Na região de 4.000 a 400 cm^{-1} o espectro apresenta bandas de absorção ao invés de linhas, onde cada mudança vibracional está associada a uma série de transições rotacionais. Porém, a interpretação destes espectros não requer a atribuição de todas as bandas, mas apenas das mais características. Para que determinada vibração resulte em absorção da radiação na região do infravermelho é necessário que esta cause alteração no vetor resultante do dipolo elétrico da molécula (VIEIRA, 2009). Portanto, a radiação no infravermelho causa apenas deformações e estiramento na molécula.

As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para os filmes de ESP's obtidos com e sem sal de lítio, sendo que as concentrações de LiClO_4 variaram de zero a 20%. A FIGURA 26 apresenta os espectros de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para os filmes produzidos com o copolímero PAN/PVA associado a diferentes concentrações de LiClO_4 e plastificante EC/DMC 1:1 (V/V).

FIGURA 26 – Espectros de FTIR de filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO₄(X%), tal que a) X = 0), b) X = 8, c) = 12, = 14, d) X = 14, e) X = 16.

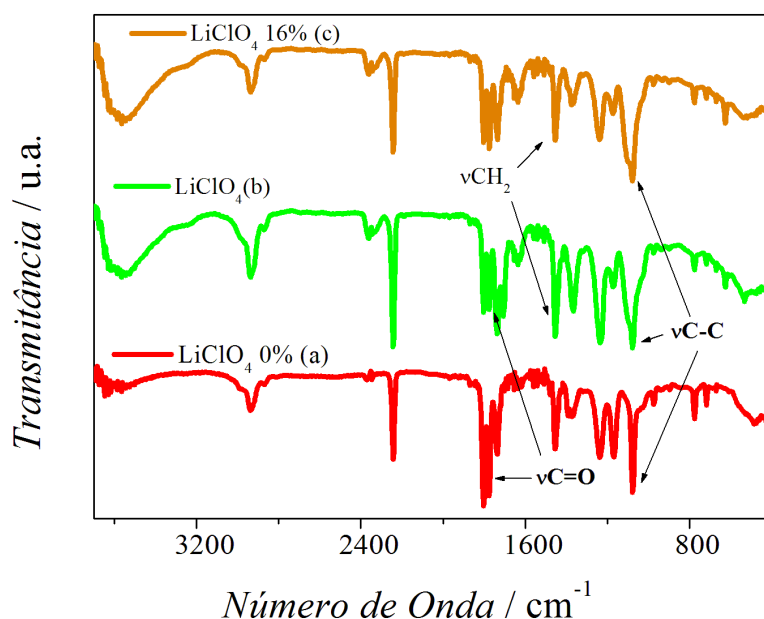


Fonte: Elaboração própria.

As bandas que absorvem nas regiões características de ligações presentes no copolímero de PAN/PVA, para estiramento C-H, são observadas, geralmente, na literatura, com valores ligeiramente deslocados de 2.930 para 2.940. Aumento que ocorre pela presença de grupos eletronegativos, de acordo com Reich (1968 *apud* GRASSOE; MCGUHAN, 1970); além de bandas em 2.260 a 2.240 cm^{-1} pelo estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Porém, os valores observados no polímero complexado com sal de lítio o estiramento da ligação C-H apresenta bandas em 2942 cm^{-1} , já para o estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ há bandas um pouco acima 2.240 cm^{-1} , cujos valores também foram encontrados por outros pesquisadores, como Colema e Sivy (1981); Sivy e Colema (1981); e Rajendran, Kamnan e Mahendran (2001) (FIGURA 26).

A partir da interação da PAN com o PVA surgem as bandas de absorção entre 1.080 e 1.074 cm^{-1} , causadas pelo estiramento da ligação C-O do grupamento éster com bandas mais largas e intensas que as correspondentes às da ligação C=O. Isto ocorre, em parte, devido às interações com as vibrações das ligações C-C vizinhas. Observa-se também a banda em 1.770 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico da ligação C=O pela presença dos grupos ésteres (VIEIRA, 2009; AMARAL, 2005), que estão destacados na FIGURA 27.

FIGURA 27 – Espectros de FTIR de filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO₄(X%), tal que a) X = 0, b) X = 6, c) X = 16.

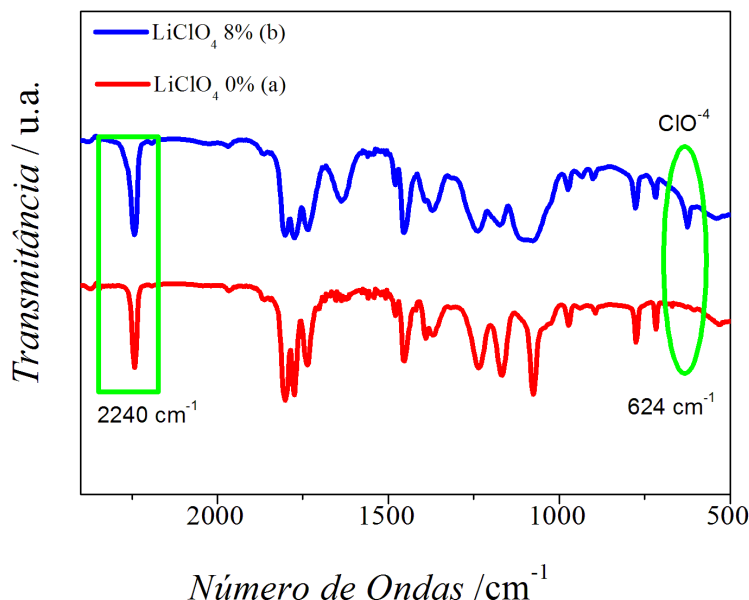


Fonte: Elaboração própria.

Uma vez que a estrutura de PAN envolve apenas ligações $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ simples na cadeia principal e uma alta densidade de grupos CN nas cadeias laterais, uma possível mudança da vibração CN, devido à presença do sal ou do solvente, ou de ambos, pode fornecer uma informação importante sobre a interação entre os grupos CN e os íons Li^+ do sal de lítio. A banda vibracional de 2.241 cm^{-1} (atribuída à ligação $\text{C} \equiv \text{N}$) nos espectros dos filmes, quando se compara o filme sem lítio com aqueles que possuem lítio, se mantém constante em sua maioria apenas em um dos filmes, o de 8% ocorre um pequeno alargamento de banda até 2.278 cm^{-1} quase imperceptível. Wang et al (1999) e Huang et al (1996) afirmam que um fraco ombro em 2.240 cm^{-1} representa a forte interação entre moléculas de PAN, e entre LiClO_4 , pela interação do íon lítio e o grupo CN. Este fato sugere a inexistência ou a baixa interação entre as moléculas de PAN e LiClO_4 .

A FIGURA 28 apresenta os espectros de infravermelho de dois filmes, um com 8% de LiClO_4 e outro na ausência de sal.

FIGURA 28 – Espectros de FTIR de filmes de PAN/PVA(8%)-EC/DMC(92 – X%)-LiClO₄(X%), onde a) X = 0, b) X = 8.



Fonte: Elaboração própria.

De acordo com os espectros da FIGURA 28, referentes aos estiramentos de um dos filmes com sal de lítio e de outro, sem sal de lítio, observa-se uma variação na região de 2.000 a 500 cm⁻¹, com aparecimento de uma banda em 624 cm⁻¹ associada a presença de perclorato. De uma maneira geral, as principais ligações e modos vibracionais estão listados na TABELA 3.

TABELA 3 – Principais modos vibracionais associados aos espectros dos ESP's

Ligação	Faixa de Absorção (cm ⁻¹)		Atribuição
ClO ¹⁻	624	vClO ¹⁻	Perclorato
C-H	2942	vC-H	Estiramento de ligações C-H, e CH ₂ , presentes no copolímero.
C≡N	2242	vC≡N	Estiramento da Ligação C≡N presentes no copolímero
C-C	1068	vC-C	Ligações presentes na PAN
CH ₂	1454	vCH ₂	Ligações presentes na PAN
C=O	1770	v C=O	Estiramento assimétrico

Fonte: Elaboração própria.

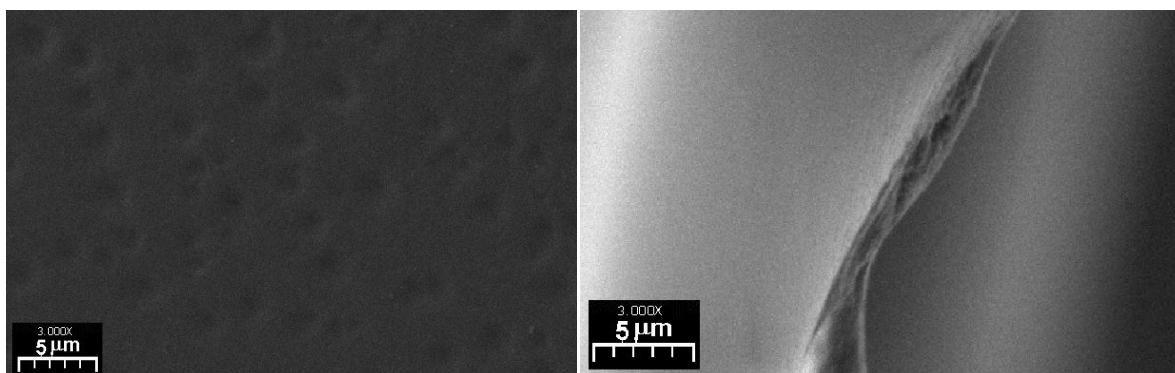
3.10 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A fim de verificar a morfologia na superfície dos filmes obtidos bem como no seu interior, foram feitas micrografia na superfície em fraturas longitudinais dos mesmos. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para um filme fino escolhido aleatoriamente. Na FIGURA 29 são apresentadas as micrografias de MEV dos filmes obtidos após a inversão de fases, com ampliação de 3.000 vezes. A FIGURA 30 apresenta filmes com ampliação de 10.000 vezes.

A partir da micrografia realizada na superfície dos filmes verifica-se que, após o processo de inversão de fases em um não-solvente (acetona), a membrana de PAN/PVA apresentou elevada porosidade, com microcavidades de tamanho uniforme e bem distribuídos por toda a superfície analisada (FIGURAS 29 e 30).

A maioria das cavidades foi menor que 3 μm , sendo favorável para posteriores processos de intercalação de espécies (íons ou moléculas de solvente). Estas afirmações estão de acordo com estudo de Kumar, Hashmi e Pandey (2009), que obtiveram membranas de poli(fluoreto de vinilideno / hexafluoropropileno) (PVDF-PHFP) preparadas pela técnica de evaporação de não-solvente. As membranas obtidas pela utilização dos diferentes não-solventes apresentaram morfologia e porosidade variadas, fato que teve efeito sobre as propriedades eletroquímicas (NGUYEN; WANG, 2009).

FIGURA 29 – Micrografia de MEV da superfície dos filmes de PAN/PVA obtidos pelo processo de inversão de fases em não-solvente (acetona) com ampliação de 3.000 vezes.).



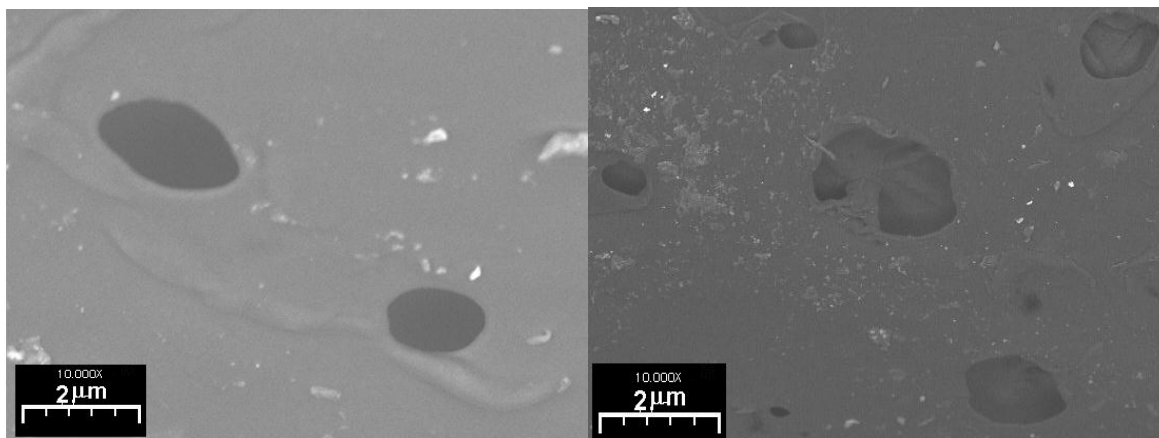
Fonte: Elaboração própria.

A FIGURA 30 é referente à fratura lateral do filme. Nela é possível verificar que o filme, após a inversão de fases, apresentou-se com elevada porosidade bem distribuída em seu interior. Portanto através do processo de inversão houve obtenção de poros tanto na superfície quanto no interior do material. Thumer et al (2010), utilizando o processo de inversão de fases, obtiveram membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) que apresentaram poros tanto na superfície como em seu interior.

Ressalta-se que não foi realizada MEV para amostras sem inversão de fases, já que foi este processo o responsável pela obtenção de filmes.

A FIGURA 30 mostra um aumento em certas regiões do mesmo filme (fases), o que permite que os poros possam ser mais bem visualizados e evidencia que os mesmos estão distribuídos de maneira uniforme na superfície do filme fino. De uma maneira geral, os poros externos possuem tamanho inferior a 3 μm .

FIGURA 30 – Micrografia de MEV dos filmes de PAN/PVA obtida pela visualização da superfície do filme. Ampliação de 10.000 vezes.



Fonte: Elaboração própria.

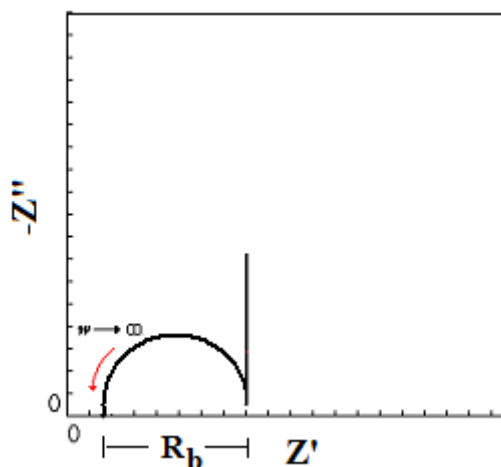
Desta forma, pode-se inferir que a superfície e no interior do filme apresentou cavidades associadas à evaporação do solvente. Devido a este fato criou-se a expectativa que a presença de poros no interior do filme proporcionasse uma boa absorção de eletrólito quando este fosse intumescido com o plastificante adequado para melhorar sua condutividade.

3.11 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

3.11.1 Determinação da condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A condutividade iônica para ambos os sistemas em estudo foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica entre eletrodos bloqueantes de aço inoxidável. A FIGURA 31 apresenta o espectro de impedância teórico de um eletrólito polimérico, no qual o semicírculo observado na região de altas-médias frequências é devido à capacitância do eletrólito. A intersecção deste semicírculo com o eixo real Z' fornece a resistência (R_b) do eletrólito. A região de baixas frequências do espectro de impedância contém informações a respeito das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito polimérico. No caso dos eletrodos idealmente bloqueantes, nesta faixa de frequência, deveria ser visível uma linha reta com um ângulo de 90° . Isto raramente acontece, pois podem ocorrer reações eletroquímicas inesperadas ou a adsorção superficial, as quais podem contribuir para variações neste ângulo (GIROTTI; PAOLO, 1999).

FIGURA 31 – Diagrama de Nyquist ideal para eletrólitos poliméricos em eletrodos bloqueantes.



Fonte: Adaptado de Girotto e Paoli (1999).

Realizou-se as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos à base de PAN/PVA e verificar a influência da quantidade de LiClO_4 sobre a condutividade iônica. Os valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos foram calculados utilizando a expressão:

$$\sigma = l / R_b A \quad (\text{Eq.: 1})$$

Onde l , R_b e A são, respectivamente, a espessura do filme, em cm; resistência, em ohm^{-1} ; e a área superficial do filme polimérico em cm^2 .

Utilizou-se filmes dos eletrólitos sólidos poliméricos com espessura média de 22 μm . A resistência foi obtida a partir da leitura no eixo real dos valores de resistência extraídos das extrapolações, na região de altas frequências, do semicírculo do diagrama do plano complexo. A área do filme é referente à interface com os dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável durante a realização da medida. A área calculada foi de aproximadamente 0,38 cm^2 .

Observou-se que, à medida que a concentração de sal de lítio na matriz aumenta de 6 para 8%, a condutividade também aumenta até atingir o valor máximo de $48,5 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ indicando maior número de portadores de carga disponíveis para o processo de condução iônica e sugerindo não haver formação de pares iônicos neutros para os filmes obtidos até esta porcentagem de sal de lítio (TABELA 4).

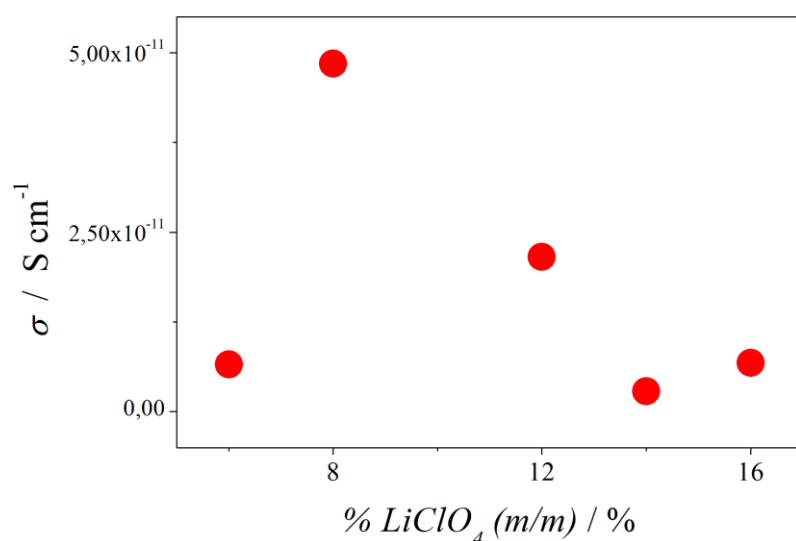
TABELA 4 – Valores de condutividade iônica em função da porcentagem de sal de lítio nos filmes de ESP's com inverso de fases em acetona.

Percentual de LiClO_4 no ESP's / %	Condutividade $\times 10^{12} / \text{S cm}^{-1}$
6	6,61
8	48,5
12	21,6
14	2,85
16	6,79

Fonte: Elaboração própria.

A partir de 12% de LiClO_4 a condutividade decai gradativamente. Os maiores valores de condutividade obtidos são considerados relativamente baixos para que os filmes possam ser utilizado como eletrólito de uma bateria comercial, já que para este fim o mesmo deve possuir uma condutividade iônica da ordem de, no mínimo, $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, sendo que o ideal seria de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. A variação da condutividade iônica em relação à concentração de sal de lítio pode ser vista na FIGURA 32.

FIGURA 32 – Gráfico da variação da condutividade iônica em função da concentração de sal de lítio nos filmes de ESP's com inversão de fases em acetona.



Fonte: Elaboração própria.

Como os valores de condutividade iônica dos filmes obtidos por inversão de fases em acetona foram baixos, resolveu-se investigar a condução iônica de filmes obtidos a partir do processo de inversão de fases em metanol. A TABELA 5 e a FIGURA 35 mostram os valores de condutividade iônica para cada um dos eletrólitos poliméricos obtidos por inversão de fases em metanol.

TABELA 5 – Valores de condutividade iônica em função da porcentagem de sal de lítio nos filmes de eletrólitos poliméricos com inversão de fases em metanol.

Percentual de LiClO ₄ no eletrólito / %	Condutividade x 10 ⁹ / S cm ⁻¹
6	147
8	128
10	4,69
12	2,97
14	1,57
16	0,02

Fonte: Elaboração própria.

O mesmo comportamento foi observado para a variação da condutividade iônica em função da porcentagem de sal de lítio, já discutido para ESP's obtidos por inversão de fases em acetona. Ou seja, à medida que a porcentagem de sal de lítio na matriz aumenta a condutividade também aumenta até atingir o valor máximo, o qual está associado à concentração de 6% de sal de lítio. Este aumento é decorrente ao aumento no número de

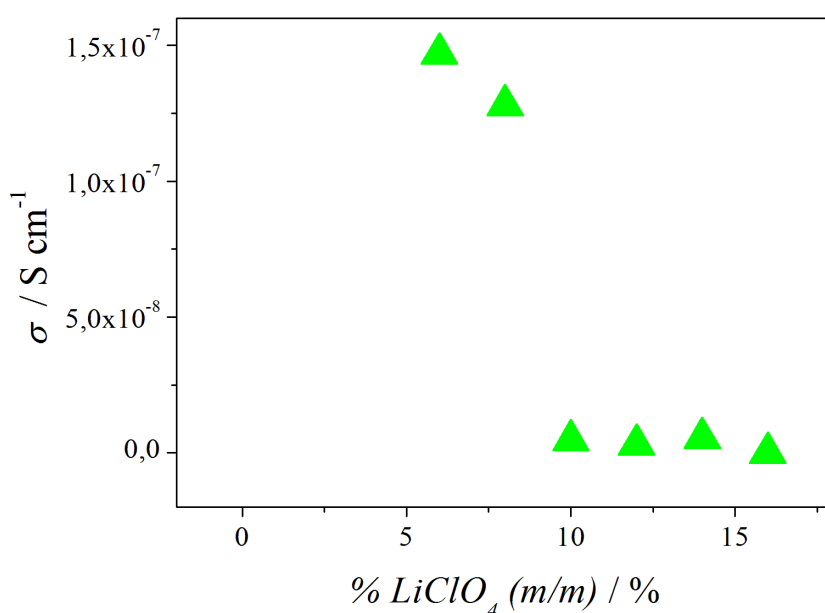
transportadores de carga presentes na matriz polimérica complexada nos diferentes heteroátomos já discutidos na introdução deste trabalho. A partir da concentração de 10% de sal de lítio a condutividade iônica diminui drasticamente para as demais concentrações.

Quando comparados aos valores de condutividade iônica apresentados pelos filmes obtidos por inversão de fases em acetona, os filmes obtidos a partir de metanol apresentaram maiores valores, da ordem de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, ou seja, quatro ordens de magnitude maior. Isto sugere que o processo de inversão de fases por metanol fornece ESP's cujo sal de lítio apresenta maior mobilidade, aumentando a solvatação das moléculas de lítio pelas moléculas dos plastificantes e dos grupos nitrila (CN). Diminuindo, portanto, as interações do tipo plastificante-grupo nitrila da matriz polimérica (JAYATHILAKA ET AL, 2003).

Outro aspecto a ser considerado seria o fato de parte do não-solvente ficar retido na matriz polimérica contribuindo também para o transporte de íons. Nesse caso talvez o metanol fique em maior concentração pela sua interação mais forte com a matriz polimérica pela formação de ligação de hidrogênio com matriz e também com as moléculas de plastificante.

Portanto, conforme observado na tabela 5 e na figura 33, para o eletrólito polimérico sólido obtido pela inversão de fases com metanol com concentração de 6% de LiClO_4 foi obtida a condutividade máxima, em temperatura ambiente, de $1,47 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.

FIGURA 33 – Variação da condutividade iônica em função da concentração de sal de lítio nos filmes de ESP's com inversão de fases em metanol



Fonte: Elaboração própria.

Para melhorar a condutividade do filme de eletrólito polimérico este foi intumescido com EC/DMC, o que levou a uma melhora na condutividade. Porém, o que ocorreu foi a dissolução do filme sólido, formando um gel. Quando o filme sólido volta ao estado de gel há um aumento na condutividade, pois neste estado os transportadores de carga apresentam maior mobilidade. No sólido apenas o cátion é móvel, enquanto no líquido tanto o cátion como o ânion são móveis. O gel é um estado intermediário entre o sólido e o líquido, assim o EC/DMC no gel pode atuar como eletrólito líquido e por isto transporte carga aumenta melhorando a condutividade no eletrólito.

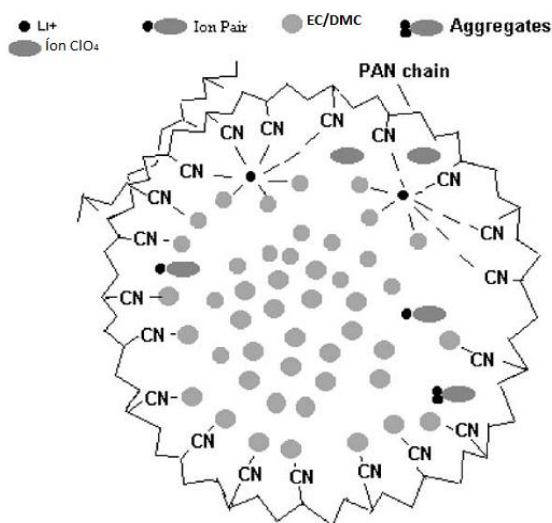
Um fator importante para uma boa condução iônica é a formação de complexos entre a cadeia polimérica e o cátion do sal dissolvido, Li^+ . Este fato contribui para um transporte iônico mais efetivo através dos movimentos segmentais da cadeia polimérica é a presença de alta concentração de grupos polares de solvatação, como $-\text{O}-$ e $\text{C}\equiv\text{N}$ presentes no copolímero PAN/PVA. A solvatação do Li^+ também é realizada pelos heteroátomos (O) presentes nos plastificantes EC e DMC (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

De acordo com os difratogramas de raios X apresentados FIGURA 25, os ESP's apresentaram uma natureza predominantemente amorfa no intervalo de temperatura analisado, o que favorece o transporte iônico nestes eletrólitos. Em polímero predominantemente amorfo a condutividade cresce com o aumento da temperatura e há a constatação de que a fase amorfa é essencial para a mobilidade e o transporte iônico, de acordo com Gray (1998 *apud* SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005).

A condutividade iônica de um eletrólito polimérico (dependente do número de transportadores de carga) e está intrinsecamente relacionada com a mobilidade iônica dos transportadores de carga, mas também está associada com o movimento segmental das cadeias poliméricas (SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005). Infere-se que a variação na T_g , com aumento na porcentagem de sal de lítio, pode também ser decorrente do aumento da concentração dos complexos formados entre polímero-sal-plastificante segundo o modelo para gel polimérico proposto por Jayatilaka et al (2003).

Segundo este modelo, a matriz polimérica e o sal de lítio forma interações entre o sal, o plastificante e a matriz polimérica (EC/DMC). As FIGURAS 34 e 35 mostram uma adaptação deste modelo. A primeira mostra onde há certa condutividade por parte do sistema e a segunda onde esta condutividade é máxima.

FIGURA 34 – Representação da condutividade no sistema entre a matriz polimérica, plastificantes e sal de lítio em um eletrólito polimérico gelificado.



Fonte: Adaptado de Jayatilaka et al (2003).

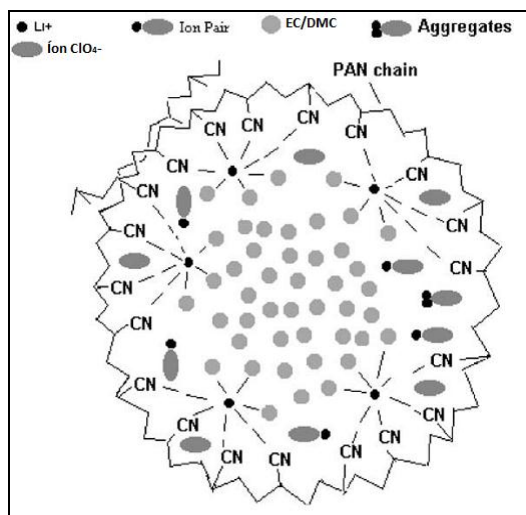
Os dois casos mostram interações entre o sal, o plastificante, perclorato, os íons lítio e a matriz polimérica no eletrólito. Nestas interações alguns íons Li^+ são solvatados pelos plastificantes e grupos CN, plastificantes fazem ligações a grupos CN, pares de íons Li^+ e percloratos são formados, agregados de íons Li^+-Li^+ com percloratos, além de um grande número de moléculas de plastificantes livres. Na FIGURA 35, onde é feita a representação da condutividade máxima, algumas interações entre o CN da matriz e o plastificante deixam de existir para dar lugar a novas solvatações do íon lítio pelo plastificante e a nitrila (CN) da cadeia polimérica.

O eletrólito polimérico proposto neste trabalho, após ter passado pelo processo de inversão de fase, mudando do estado gelificado para de filme com certa resistência a tração, perde boa parte dos plastificantes. Porém, como a cadeia polimérica ainda possui alta mobilidade, fato observado pelos baixos valores obtidos de T_g , ou seja, tem-se ainda um eletrólito gelificado, já que parte do plastificante permanece na estrutura, logo o modelo supracitado, continua sendo a explicação tanto para as interações entre os componentes quanto para mobilidade da cadeia e condução dos íons lítio pelo copolímero.

Um eletrólito sólido polimérico gelificado ou simplesmente eletrólito polimérico gelificado tem em sua estrutura plastificante associado a matriz polimérica, logo apesar dos filmes obtidos apresentarem um estado físico diferente do gel, após o processo de inversão de fases, por definição estes por não perderem a totalidade do plastificante podem, ainda, serem classificados como eletrólitos sólidos poliméricos gelificados. A existência de poros na

constituição dos filmes obtidos permite ainda que estes sejam classificados como eletrólitos sólidos poliméricos porosos. Assim em termos de classificação os filmes obtidos estão na interface de eletrólitos gel e poroso e com características de eletrólito sólido polimérico seco.

FIGURA 35 – Representação da condutividade máxima entre matriz polimérica, plastificantes e sal de lítio em um eletrólito polimérico gelificado com condutividade iônica máxima.



Fonte: Adaptado de Jayatilaka et al (2003).

3.11.2 Determinação da janela de estabilidade eletroquímica por voltametria cíclica

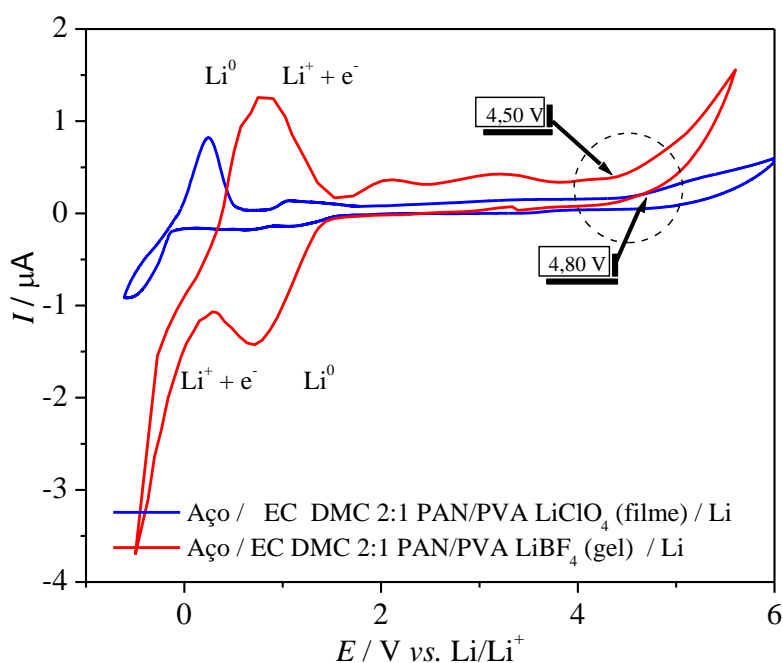
A fim de se determinar os possíveis processos *redox* do ESP em contato com o lítio metálico, realizou-se a janela de estabilidade eletroquímica. Ou seja, a estabilidade química do eletrólito polimérico em relação ao lítio metálico foi determinada por voltametria cíclica, introduzindo-se uma lâmina de eletrólito polimérico entre outras duas, uma de lítio metálico que atuou como eletrodo de referência e auxiliar e outra de aço inoxidável que atuou como eletrodo de trabalho, conforme apresentado na FIGURA 12.

O solvente DMC possui maior janela de estabilidade anódica que o solvente EC em eletrólitos líquidos (GUYOMARD; TARASCON, 1994). A variação da proporção entre EC e DMC de 1:1 (V/V) para 2:1 (V/V) foi realizada para que o eletrólito polimérico tivesse a mesma composição que o eletrólito líquido já utilizado em trabalhos anteriores (FERRACIN; AMARAL; BOCCHI, 2000). A concentração do sal de lítio foi mantida em 1 mol L^{-1} para que a razão entre os átomos de lítio do sal e os heteroátomos de oxigênio da mistura de

solventes orgânicos fosse 1/9. Segundo Jayathilaka et al (2003), um excesso de íons lítio não coordenados é benéfico ao transporte de cargas no interior da matriz polimérica.

Para que um eletrólito polimérico possa ser utilizado em baterias recarregáveis de íons lítio é necessário que apresente uma janela de estabilidade eletroquímica ampla, sem reações *redox* que interfiram no funcionamento da bateria na faixa de atuação dos materiais catódicos (até 4,35 V *vs.* Li/Li⁺) e anódicos (próximo de 0 V *vs.* Li/Li⁺). Tais medidas foram realizadas no interior de uma câmara seca isenta de umidade.

FIGURA 36– Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrólitos poliméricos preparados com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA e LiClO₄ 1 mol L⁻¹ (filme fino obtido por inversão de fases) e LiBF₄ 1 mol L⁻¹ (gel obtido sem inversão de fases) quando colocados no interior de uma célula especialmente confeccionada em Teflon[®]. Eletrodos de trabalho de aço inoxidável e pseudo-referência de lítio metálico; $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Elaboração própria.

A FIGURA 36 ilustra a janela de estabilidade eletroquímica obtida, *vs.* Li/Li⁺, para os eletrólitos poliméricos preparados com EC/DMC 2:1 (V/V), copolímero PAN/PVA e LiClO₄ 1 mol L⁻¹ (no caso do filme obtido por inversão de fases) comparando-se com o eletrólito polimérico obtido a partir de LiBF₄ 1 mol L⁻¹ (no caso do gel obtido sem inversão de fases), colocados no interior de uma célula especialmente confeccionada em Teflon[®].

Verificou-se que os processos catódico e anódico observados próximos de 0 V correspondem aos processos *redox* para o par Li/Li⁺. A oxidação do eletrólito polimérico

ocorre somente próximo de 4,5 V *vs.* Li/Li⁺ para o filme fino e 4,8 V, *vs.* Li/Li⁺, resultando em ampla janela de estabilidade química, já que as baterias recarregáveis de íons lítio comumente operam somente até 4,35 V *vs.* Li/Li⁺. Analisando-se o processo *redox* do par *vs.* Li/Li⁺ observa-se um deslocamento para menores potenciais para o filme fino, indicando uma limitação nos processos difusionais, como esperado.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível:

- 1- Obter filmes muito finos com espessura média de 20 μm , sendo esta característica muito positiva diante da tendência de miniaturização dos dispositivos eletrônicos e, como consequência, também das respectivas baterias;
- 2- Obter filmes finos e resistentes utilizando a mistura do copolímero PAN/PVA como matriz polimérica, EC/DMC como plastificantes e diferentes proporções de sal de lítio dissolvido nesta matriz;
- 3- Obter filmes finos porosos pelo processo de inversão de fases em um não-solvente com possibilidade de aplicação em baterias de íons lítio;
- 4- Produzir filmes que apresentam alta estabilidade térmica, o que garante segurança no intervalo de temperatura de operação das baterias;
- 5- Verificar que a estabilidade térmica dos filmes é maior quando comparados aos géis, e que para os filmes contendo sal lítio o aumento deste sal retarda o processo de degradação da matriz polimérica;
- 6- Observar que os filmes poliméricos obtidos possuíam uma natureza predominantemente amorfa em temperatura ambiente, tornando-se aptos para difusão de íons lítio, já que a condução iônica ocorre preferencialmente na fase amorfa.
- 7- Identificar os principais modos vibracionais referentes à cadeia polimérica e à presença de sal de lítio;
- 8- Obter filmes porosos em escala micrométrica, tanto na superfície, quanto no interior da película formada;
- 9- Obter filmes com condutividade iônica máxima (filmes com 6 a 8% de LiClO_4) da ordem de $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ e $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ a partir de inversão de fases em acetona e metanol, respectivamente;
- 10- Observar uma janela de estabilidade eletroquímica, isenta de reações *redox*, superior a 4,8 V vs. Li/Li^+ , tornando o filme apto para uso em bateria de íons lítio.

4.1 ETAPAS FUTURAS

Pretende-se:

- Analisar as medidas de espectroscopia de espalhamentos Raman já realizadas, para identificação ou não da formação de pares iônicos neutros;
- determinação do mecanismo de condução iônica dos filmes de eletrólitos poliméricos;
- Realizar medidas de espectroscopia eletroquímica em diferentes temperaturas para determinação do mecanismo de condução iônica dos filmes;
- Realizar medidas de janela de passivação (entre eletrodos de lítio) para acompanhamento da estabilidade deste com o tempo e verificação de possível formação de SEI (camada passivante sobre a superfície de lítio metálico);
- Submeter o eletrólito polimérico de PAN/PVA EC/DMC 1:1 (V/V) à análise de Espectroscopia de Vida Média do Pósitron (EVMP) para um melhor entendimento do mecanismo de transporte de íons dentro da matriz polimérica.

REFERÊNCIAS

- ALAMGIR, M.; ABRAHAM, K. M. Room temperature rechargeable polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 54, p. 40-45, 1995.
- ALFREY, T.; GURNEE, E. F. **Polímeros orgânicos**. Tradução de Júlio Buschinelli. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.
- ALVES, N. P.; BRITO C. A.; GARCIA, E. **THERMPAN (Poliacrilonitrila gratermoplástica)**: um novo termoplástico obtido com a glicerina de biodiesel. 2009. Disponível em: <www.quimlab.com.br/publish/pub/docs/artigo_poliacrilonitrila_termoplastica.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2012.
- AMARAL, F. A. et al. Electrochemical and physical properties of poly(acrylonitrile)/poly(vinyl acetate)-based gel electrolytes for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 164, n. 1, p. 379-385, 2007.
- AMARAL, F. A. **Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio**. 2005. 149 f. Tese (Doutorado em Química)–Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- APPETECCHI, G. B.; DAUTZENBERG, B.; SCROSATI, B. A New Class of Advanced Polymer Electrolytes and Their Relevance in Plastic-like, Rechargeable Lithium Batteries. **Journal Electrochemical Society**, Pennington, New Jersey, v. 143, p. 6, 1996
- ARMOND, R. A. S. Z. **Estudo de eletrólitos poliméricos à base de poliéster por Espectroscopia Raman, análise térmica e condutividade iônica**. 1999. 114 f. Tese (Doutorado em Física)–Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. Revisão técnica: Glória de Almeida Soares, Ivan Napoleão Bastos, Wagner Figueiredo Sacco. Tradução Vertice Translate All Taskes. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Questionado a vida moderna e o meio ambiente**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de composto orgânicos**. Viçosa, MG: UFV, 2007.
- BASAK, P.; MANORAMA, S. V. Poly(ethylene oxide)–polyurethane/poly(acrylonitrile) semi-interpenetrating polymer networks for solid polymer electrolytes: vibrational spectroscopic studies in support of electrical behavior. **Polymer Journal**, Tokyo, v. 40, p. 1155-1162, 2004.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Revista QNEsc**, São Paulo, n. 11, p. 3-5, 2000.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2006.

CATUNDA, T. **Alessandro Volta**. 2004. Disponível em: <<http://fisica.cdcc.usp.br/Cientistas/AlessandroVolta.html>>. Acesso em: 27 jul. 2012.

CHAKRABARTI, A. **Design and synthesis of new electrolyte systems for lithium-ion batteries**. 2009. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books>>. Acesso em: 17 abr. 2013.

CHENG, C. L.; WAN, C. C.; WANG, Y. Y. Preparation of porous, chemically cross-linked, PVdF-based gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries. **Journal of power sources**, Lausanne, Suíça, v. 134, n. 2, p. 202-210, 2004.

COLEMA, M. M.; SIVY, G. T. Fourier transform IR studies of the degradation of polyacrylonitrile copolymers-I. **Carbon**, Elmsford, NY, v. 19, p. 123-126, 1981.

CROCE, F. et al. Nanocomposite polymer electrolytes for lithiumbatteries. **Nature**, Roma, v. 394, p. 456, 1998.

CUNHA, F. O. V. **Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico**. 2005. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia)—Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CEZARE, T. T. et al. Aplicação do copolímero P(EO-PO-AGE) como matriz em eletrólito sólido polimérico. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., 2007, Águas de Lindóia-SP. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindóia-SP: SBQ, 2007. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1674-1.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2012.

DANCZUK, M. **Eletrólitos sólidos poliméricos à base de quitosana**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)—Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. rev. Campinas, SP, 2008. <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2013.

FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A.; BOCCHI, N. Characterization and electrochemical performance of the spinel LiMn2O4 prepared from E-MnO2. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 130, p. 215-220, 2000.

FIGUEREDO, A. D. de; AGOPYAN, V. **Princípios da ciência dos materiais aplicados aos materiais de construção**. 2006. Disponível em: <<http://pcc5726.pcc.usp.br/>>. Acesso em: 31 dez. 2012.

FLEMING, R. R. et al. Estabilização oxidativa de fibras de PAN obtidas por extrusão para obtenção de fibras de carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABPol, 2009.

FONSECA, C. M. N. P. da. **Desenvolvimento de um capacitor eletroquímico polimérico**. Universidade Estadual de Campinas, 1997. (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

GARBIN, V. J. **Elastotec Estireno Butadieno**. [201-?]. Disponível em: <http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_ESTIRENO_BUTADIEN O.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2012.

GOPALAN, Anantha Iyenger et al. Development of electrospun PVdF–PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam v. 325, n. 2, p. 683-690, 2008

GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 3, jun. 1999.

GRASSOE N.; MCGUCHAN, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers I. **European Polymer Journal**, New York, v. 6, p. 1277-1291, 1970.

GUYOMARD, D.; TARASCON, J. M. High voltage stable liquid electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ carbon rocking-chair lithium batteries. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 54, p. 92-98, 1995.

GUYOMARD, D.; TARASCON, J. M. The carbon $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 69, p. 227–237, 1994.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação com membranas. E-papers, Rio janeiro, 2006.

HUANG, B. et al. The mechanism of lithium ion transport in polyacrylonitrile-based polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 91, p. 279-284, 1996.

JAYATHILAKA, P. A. R. D. et al. Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 156, p. 179-195, 2003.

JEON, Jae-Deok; CHO, Byung-Won; KWAK, Seung-Yeop. Solvent-free polymer electrolytes based on thermally annealed porous P (VdF-HFP)/P (EO-EC) membranes. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça v. 143, n. 1, p. 219-226, 2005.

KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes**, Ottawa, Canadá, Springer, 2008.

KIM, J. Y.; KIM, S. H. Ionic conduction behavior of network polymer electrolytes based on phosphate and polyether copolymers. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 124, p. 91-99, 1999.

KUMAR, Y.; HASHMI, S.A.; PANDEY, G. P. Lithium ion transport and ion–polymer interaction in PEO based polymer electrolyte plasticized with ionic liquid. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 201, p. 73-80, 2011.

LAMY, R. et al. Reticulação do colágeno corneano com radiação ultravioleta e riboflavina para tratamento do ceratocone: resultados preliminares de um estudo brasileiro. **Revista Brasileira de Oftalmologia**, Rio de Janeiro, v. 67, n. 5, p. 231-5, 2008.

LAVALL, R. L. **Estrutura e propriedades de materiais Eletrólitos e compósitos poliméricos e sua aplicação em capacitores**. 2008. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química)–Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

LINDEN, D.; REDDY T. B. **Handbook of batteries**. New York: McGraw-Hill, 2002.

LOPES JUNIOR, J. A. P. **Influência da complexação com ciclodextrinas sobre a degradação fotolítica do pizotifeno em solução aquosa**. 2010. Dissertação (Mestrado em Produção e Controle Farmacêuticos)–Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MAGISTRIS, A. et al. PVDF-based porous polymer electrolytes for lithium batteries. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 152, p. 347-354, 2002.

MASTRAGOSTINO, M.; SOAVI, F.; ZANELLI, A. Novel polymeric systems for lithium-ion batteries gel electrolytes I. Cross-linked polyfluorosilicone. **Journal Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 729, p. 81-82, 1999.

MATTOS, R. I. de. **Estudo de condutores protônicos a base de macromoléculas naturais**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)–Faculdade de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25092011-171004/>>. Acesso em: 19 mar. 2013.

MURATA, K.; IZUCHI, S.; YOSHIHISA Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. **Electrochimica Acta**, New York, v. 45, p. 1501-1508, 2000.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. Enschede, Dordrecht ; Boston: Kluwer Academic Pub, 1996.

NGUYEN, T.; WANG, X. Fabrication of the porous polyimide film as a matrix of the composite membrane of the direct methanol fuel cell. **Separation and Purification Technology**, Hong Kong, v. 67, p. 208-212, 2009.

NISHI, Y. Lithium ion secondary batteries: past 10 years and the future. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 100, n. 1, p. 101-106, 2001.

OHSEDO, Y.; IMAE, I.; SHIROTA, Y.; Electrochromic properties of new methacrylate copolymers containing pendant oligothiophene and oligo (ethyleneoxide) moieties in the presence of a polymer–gel electrolyte. **Electrochimica Acta**, New York, v. 45, p. 1543-1547, 2000.

OLTZ, J. C.; TREICHEL JR., P. **Química e reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v. 1.

OSTROVSKII, D.; EDVARDSSON, M.; JACOBSSON, P. Weak polymer–electrolyte interaction revealed by Fermi resonance perturbed Raman bands. **Journal of Raman Spectroscopy**, Dordrecht, Holanda, v. 34, n. 1, p. 40-49, 2003.

OTHER, A. N. 1799-1999: Alessandro Volta's 'Electric Pile' Two hundred years, but it doesn't seem like it. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, Suíça, v. 460, n. 1-2, p. 1-4, 1999.

PANZARINI, L. C. G.; GUEDES, S. M.; PRESTES, A. L. **Radicais formados no N, N-Dimetilaminoetil Metaacrilato Gama-Irradiado, IPEN-CNEN**, 2002. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/2002/inac/08862.PDF>>. Acesso em: 19 mar. 2013.

PERERA, K.; DISSANAYAKE, M.A.K.L; BANDARANAYAKE, P. W. S. K. Ionic conductivity of a gel polymer electrolyte based on $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ and polyacrylonitrile (PAN). **Materials Research Bulletin**, New York, v. 39, p. 1745-1751, 2004.

PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 233-244, 2008.

RAJENDRAN, S.; BABU, R. S.; SIVAKUMAR, P. Effect of salt concentration on poly (vinyl chloride)/poly(acrylonitrile) based hybrid polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 170, p. 460-464, 2007.

RAJENDRAN, S.; BAMA, V. S. A study on the effect of various plasticizers in poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate) based gel electrolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, p. 2764-2768, 2010.

RAJENDRAN, S.; KAMNAN, R.; MAHENDRAN, O. Study on li ion conduction behavior of the plasticized polymer electrolytes based on poly acrylonitrile. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 48, p. 331-335, 2001.

RAJENDRAN, S., SIVAKUMAR, P. Investigations on PVC/PAN composite polymer electrolytes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 315, p. 67-73, 2008.

RAMESH, S.; NG, H. M. An investigation on PAN–PVC–LiTFSI based polymer electrolytes system. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 192, p. 2-5, 2011.

REN, T.; HUANG, X.; TANG, X. A novel gel polymer electrolyte based on the comb crosslinking polymer. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 57, p. 1863-1866, 2003.

REZENDE, C. A. et al. Membranas de poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) como curativos para pele. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 232-238, 2005.

RIBEIRO, R. F. **Caracterização de fibras e filmes de poliacrilonitrila extrudada**. 2010. 138 f. Tese (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais)–Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

ROSOLEM, M. F. N. C. et al. Bateria de lítio-íon conceitos básicos e suas potencialidades. **Revista Saber Eletrônica** Tatuapé, ano 48, n. 464; set./out. 2012.

SCHALKWIJK, W. V.; SCROSATI, B. **Advances in lithium-ion batteries**. Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, 2002.

SCROSATI, B.; VICENT, C. A. Polymer electrolytes: the key to lithium polymer batteries. **MRS Bulletin**, Warrendale, v. 25, n. 3, p. 28-30, 2000.

SCROSATI, B. Challenge of portable power. **Nature**, Roma, v. 373, n. 557, vol. 373, no. 6515, pp. 557–558, 1995.

SILVA, M. M. S. **Compósitos de sais de lítio com polietileno-b-óxido de polietileno: fundamentos e aplicações**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2011.

SILVA, R. A. **Estudo de eletrólitos poliméricos a base de poliéster por Espectroscopia Raman, análise térmica e condutividade iônica**. 1999. 114 f. Tese (Doutorado em Física)–Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V., SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potenciais tecnológicos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Paulo, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.

SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea – uma abordagem para o ensino médio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 10, n. 20, p. 21-25, 2004.

SUBRAMANIA, A.; SUNDARAM, N. T. K.; SUKUMAR, N. Development of PVA based micro-porous polymer electrolyte by a novel preferential polymer dissolution process. **Journal of Power Sources**, Lausanne, Suíça, v. 141, p. 188-192, 2005.

TELECO INFORMAÇÃO E SERVIÇOS DE TELECOMUNICAÇÕES. **Estatísticas de celulares no Brasil**. In: TELECO - Inteligência em Telecomunicações. São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://www.teleco.com.br/mshare.asp>>. Acesso em: 17 abr. 2013.

THUMER, M. B. et al. Preparação e caracterização de membranas assimétricas de poli (fluoreto de vinilideno) suportadas em poliéster – I: efeito do tratamento térmico nas propriedades das membranas. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 170-174, 2010.

VARELA, H. et al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 287-299, 2002. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/publish/pub/pesquisa.htm>>. Acesso em: 8 ago. 2012.

VIEIRA, W. G. **Ciência e tecnologia dos materiais**. Maceió: UFAL 2009. Apostila.

VIEIRA, D. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, Agnieszka. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, New York, v. 53, n. 4, p. 1404-1408, 2007.

VOIGT, N.; VAN WÜLLEN, L. The mechanism of ionic transport in PAN-based solid polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 208, p. 8-16, 2012.

WANG, B.; LI, S. Q.; WANG, S. J. Correlation between the segmental motion and ionic conductivity of poly(ether urethane)-LiClO₄ complex studied by positron spectroscopy. **Physical Review B**, New York, v. 56, n. 18 p. 11503-11507, 1 nov. 1997.

WANG, Z. et al. Spectroscopic investigation of interactions among components and ion transport mechanism in polyacrylonitrile based electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 121, p. 141-156, 1999.

WU, G. et al. Novel porous polymer electrolyte based on polyacrylonitrile. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, Suíça, v. 104, p. 284–287, 2007.

WU, X. L. et al. Enhanced Li⁺ conductivity in PEO–LiBOB polymer electrolytes by using succinonitrile as a plasticizer. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 186, p. 1-6, 2011.

XUE, T. J.; McKINNEY, M. A.; WILKIE, C. A. The thermal degradation of polyacrylonitrile. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, Inglaterra, v. 58, p. 193-202, 1997.

YOGESH, S. J. et al. Porometry studies of the polysulfonemembranes on addition of poly(ethylene glycol) in gelation bath during preparation. **Journal of the Mexican Chemical Society**, Guanajuato, v. 52, n. 2, p. 140-144, 2008.

YOON, H. K.; CHUNG, W. S.; JO, N. J. Study on ionic transport mechanism and interactions between salt and polymer chain in PAN based solid polymer electrolytes containing LiCF₃SO₃. **Electrochimica Acta**, New York, v. 50, p. 289-293, 2004.

ZANG, Z.; FANG, S. Novel network polymer electrolytes based on polysiloxane with internal plasticizer. **Electrochimica Acta**, New York, v. 45, p. 2131-2138, 2000.

ANEXOS A – FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA E FICHA DE ANÁLISE DA POLIACRILONITRILA FORNECIDOS PELA RADICIFIBRAS

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA

**RADICIFIBRAS**

Página 1 de 4

Nome do produto: Polímero Acrílico (Poliacrilonitrila)

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome comercial: POLÍMERO ACRÍLICO

Sigla: PAN

Nome químico: Poliacrilonitrila

Fórmula química: $(CH_3-CH_2CN)_n$ (93,5%)

Obtenção: Polimerização dos monômeros Acrilonitrila e Acetato de Vinila

2. COMPOSIÇÃO / INFORMAÇÕES SOBRE OS COMPONENTES

Característica química: Poliacrilonitrila.

3. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Na combustão são liberados gases como: Óxidos de Nitrogênio, Monóxido de Carbono, Ácido Cianídrico e Amônia.

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

4.1 CONTATO COM A PELE

Lavar com sabão e água corrente, no caso de irritação procurar um médico imediatamente.

4.2 CONTATO COM OS OLHOS

Lavar com água corrente aproximadamente 15 minutos, no caso de irritação procurar um médico imediatamente.

4.3 NO CASO DE INGESTÃO

Lavar a boca com água, contanto que a pessoa esteja consciente e procurar um médico imediatamente.

4.4 NO CASO DE INALAÇÃO

No caso de inalação por superexposição, remover a vítima para local arejado. Se a vítima não estiver respirando, aplicar respiração artificial e encaminhe imediatamente ao atendimento médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção adequados: Jato ou neblina de água, extintores de gás carbônico ou água.

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA

Página 2 de 4

Evacuar todo o pessoal para uma área segura, utilizar aparelhos de respiração autônomos para combate ao fogo. Isolar a área.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

6.1 Procedimento de precauções pessoais: Utilizar epi's apropriadas para evitar o contato direto com pele ou olhos e para impedir a inalação da poeira.

6.2 Métodos para limpar: Varrer o pó, colocar em um saco e fechar, após a coleta de todo o material, lavar o local com água abundante.

7. MANIPULAÇÃO E ARMAZENAMENTO**7.1 Manipulação:**

Informações para seguro manuseio: Evitar inalação, contato com olhos, pele, roupas e a exposição prolongada ou repetida.

7.2 Armazenamento:

Condições de armazenamento: Conservar bem fechado em local limpo e seco.

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL**8.1 Controles da engenharia:**

Chuveiro de segurança e lava olhos

8.2 Medidas gerais de higiene:

Lavar completamente após a manipulação

8.3 Equipamentos de proteção individual:

Máscara de proteção contra pó, luvas e óculos de segurança.

9. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Estado físico: sólido

Cor: branca

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA**RADICIFIBRAS**

Página 3 de 4

Odor: nenhum
Ponto de fusão: não aplicável
Densidade: 1,17 g/cm³
Solubilidade em água: insolúvel
Ponto de fulgor: não aplicável
Ponto de Ebulição: não aplicável

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

10.1 Estabilidade:
Estável

10.2 Reatividade: evitar agentes de oxidação forte

10.3 Produtos perigosos da decomposição: Ácido Cianídrico, Amônia, Acrilonitrila e outras Nitrilas Alifáticas.

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

11.1 Contato com a pele : Pode causar irritação na pele

11.2 Absorção com a pele: Pode ser prejudicial se absorvido pela pele

11.3 Contato com olhos: Pode causar irritação nos olhos

11.4 Inalação : Material pode ser irritante as membranas mucosas e vias respiratórias

11.5 Ingestão: Pode ser perigoso se ingerido

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Não apresentam riscos ao meio ambiente, a não ser nos casos de incêndio ou de degradação térmica.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSICÃO

Realizar descarte observando as leis e decretos de direito de resíduos.

14. INFORMAÇÃO PARA TRANSPORTE

MERCO – Mercadoria não perigosa.

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA**RADICIFIBRAS**

Página 4 de 4

15. OUTRAS INFORMAÇÕES

Para maiores informações: Contatar área segurança RadiciFibras – tel. +55 12 2139-6409

Origem das informações desta folha de dados de segurança: As informações contidas nesta ficha correspondem ao estado atual do conhecimento técnico-científico nacional e internacional e representam a experiência acumulada da RadiciFibras, na produção, transporte e manuseio deste produto. *As informações são fornecidas de boa fé, apenas como orientação, cabendo ao usuário a sua utilização de acordo com as leis e regulamentos federais, estaduais e locais pertinentes.*



FICHA DE ANÁLISE

PRODUTO: POLÍMERO ACRÍLICO (POLIACRILONITRILA)

OBTENÇÃO: POLIMERIZAÇÃO DOS MONÔMEROS (ACN e AVM)

Análises	Resultados
Resistividade ohms cm/cm ²	80.000 ± 20.000
Viscosidade específica (Sol 2g/L 20°C)	0,310 ± 0,03
Poliav % (poliacetato de vinila)	6,10 ± 0,1
Umidade %	1,5 ± 0,5
Fator Saturação (S.F %)	1,85 ± 0,05
Densidade Aparente	0,45 ± 0,02
Característica	Pó branco

CRYLOR^{by}

Radicifibras Indústria e Comércio Ltda.
 Rua Pedro Rachid, 846 - CEP 12211-180 – São
 José dos Campos SP – BRASIL