

Carlos Jorge Ribeiro da Silva

Preparação e Caracterização de Electrólitos Poliméricos

*Dissertação apresentada para obtenção
do grau de Doutor em Ciências
pela Universidade do Minho*

Universidade do Minho

1996

Todos nós andamos desgarrados como ovelhas; cada um se desviava pelo seu caminho

Isaías 53:6

Este trabalho só foi possível pela contribuição de um elevado número de pessoas e instituições, a quem agora tenho o grato prazer de agradecer.

- *Ao meu supervisor, Doutor Michael J. Smith, pelo apoio ao longo deste trabalho,*
- *À Universidade do Minho e em particular, ao grupo disciplinar de Química Física e Química Analítica do Departamento de Química, porque me propiciaram as condições de trabalho,*
- *Ao Sr. Idalino da Silva Torres e aos funcionários das Oficinas da Universidade do Minho, pelo auxílio na construção de diversos equipamentos,*
- *Ao Prof. Colin A. Vincent, da Universidade de St Andrews, pela importância dos estágios que realizei na sua equipa de investigação,*
- *À Fundação Calouste Gulbenkian e à Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento, pelos apoios financeiros que me permitiram a participação em estágios e congressos,*
- *Ao Dr. Roger Perry, do Departamento de Química do UMIST, pelo apoio na realização das análises quantitativas,*
- *À Doutora Jovita Oliveira, do Departamento de Engenharia de Polímeros da U. Minho por ter disponibilizado a utilização do equipamento de microscopia,*
- *Aos meus colegas do Departamento de Química e aos meus amigos,*
- *Aos meus alunos, porque foram uma fonte de incentivo,*
- *Aos meus familiares por esperarem, pacientemente, que isto acabasse por acontecer.*

A realização deste trabalho foi possível pelo financiamento disponibilizado pelo contrato EC BRITE-EURAM PROJECT BREU-0167-(SMA)

Índice

Resumo	<i>ix</i>
Abstract	<i>x</i>
Símbolos e Abreviaturas	<i>xi</i>

Capítulo 1 Propriedades e aplicações dos electrólitos poliméricos

1. Descrição e nomenclatura	<i>1</i>
2. Métodos preparativos e limitações termodinâmicas	<i>3</i>
3. Constituintes dos electrólitos poliméricos	<i>6</i>
3.1. Sais	<i>6</i>
3.2. Polímeros	<i>8</i>
3.3. Outros componentes	<i>11</i>
4. Morfologia e estrutura	<i>11</i>
5. Propriedades dos electrólitos poliméricos	<i>16</i>
5.1. Estabilidade térmica	<i>16</i>
5.2. Estabilidade electroquímica, mecânica e propriedades interfaciais	<i>17</i>
5.3. Condutividade	<i>18</i>
6. Campos de aplicação prática dos electrólitos poliméricos	<i>22</i>
6.1. Propriedades e potencialidades	<i>22</i>
6.2. Células galvânicas	<i>23</i>
6.3. Dispositivos electrocrómicos	<i>26</i>
6.4. Dispositivos fotoelectroquímicos	<i>27</i>
6.5. Sensores electroquímicos	<i>28</i>
6.6. Supercondensadores	<i>29</i>
6.7. Outras aplicações	<i>30</i>
Referências bibliográficas	<i>32</i>

Capítulo 2 Equipamento, reagentes e procedimentos experimentais

1. Equipamento utilizado na preparação e estudo dos electrólitos poliméricos	37
1.1. Introdução	37
1.2. Descrição do sistema	37
1.2. Características das câmaras de luvas	39
2. Preparação e purificação dos reagentes	43
2.1. Síntese e purificação dos triflatos de cationes lantanídeos	43
2.2. Perclorato de lítio	45
2.3. Acetonitrilo	46
2.4. Poli(óxido de etileno), PEO	47
2.5. Síntese e purificação do poli[metoxi- <i>oligo</i> (óxido de etileno)], PMEO	47
3. Preparação dos filmes de electrólito polimérico	49
3.1. Introdução	49
3.2. Electrólitos poliméricos baseados em PEO	49
3.2.1. Preparados por moldagem	49
3.2.2. Preparados por prensagem	50
3.3. Electrólitos poliméricos baseados em PMEO	52
4. Determinação da condutividade do electrólito polimérico	53
4.1. Fundamentos da técnica de impedâncias	53
4.2. Composição e características da célula electroquímica	58
4.2.1. Electrólitos poliméricos baseados em PEO	58
4.2.2. Electrólitos poliméricos baseados em PMEO	60
4.3. Preparação e montagem da célula	61
4.3.1. Electrólitos poliméricos baseados em PEO	61
4.3.2. Electrólitos poliméricos baseados em PMEO	62
4.4. Sistema utilizado nas determinações de condutividade	62
4.4.1. Equipamento	62
4.4.2. Software	62
4.4.3. Condições de realização das determinações	63
5. Estudos realizados por análise térmica diferencial	64
5.1. Fundamentos da técnica	64
5.2. Equipamento	67
5.3. Preparação das amostras	68
5.4. Condições de realização das análises	69
6. Estudos realizados por análise termo-optométrica	69
6.1. Fundamentos da técnica	69

6.2. Equipamento	70
6.3. Preparação das amostras	70
6.4. Condições de realização do estudo	71
7. Determinação do número de transferência utilizando o método de Hittorf	72
7.1. Composição e características da célula electroquímica	72
7.1.1. Célula envolvendo eléctrodos de chumbo	72
7.1.2. Célula envolvendo ânodo de lítio	72
7.2. Montagem da célula	74
7.3. Equipamento	74
7.4. Condições de realização do estudo	75
7.5. Métodos desenvolvidos para a determinação de lítio e chumbo	76
7.5.1. Análise de lítio e chumbo no electrólito polimérico	76
7.5.2. Análise de lítio nos eléctrodos de chumbo	77
Referências bibliográficas	77

Capítulo 3 Estudo das propriedades de filmes de poli(óxido de etileno)

1. Objectivos	79
2. Pormenores do procedimento experimental	82
2.1. Filmes obtidos utilizando PEO comercial	82
2.2. Filmes obtidos utilizando PEO purificado por diálise	83
2.3. Filmes obtidos utilizando PEO dissolvido em água isenta de O ₂	85
3. Resultados experimentais	85
3.1. Determinações de condutividade	85
3.2. Resultados do estudo por análise térmica diferencial	89
4. Conclusões	95
Referências bibliográficas	97

Capítulo 4 Electrólitos poliméricos baseados em PEO contendo catiões de lantanídeos

1. Introdução	98
1.1. Principais propriedades dos elementos da série dos lantanídeos	98
1.2. Propriedades químicas e espectroscópicas dos lantanídeos	99
1.3. Electrólitos poliméricos envolvendo catiões lantanídeos	101
1.4. Descrição dos sistemas estudados	104

2.	Determinação de condutividade	105
2.1.	Optimização das condições experimentais	105
2.2.	Resultados obtidos da variação da condutividade com a temperatura	109
2.3.	Análise dos gráficos de Arrhenius	117
2.4.	Análise das isotérmicas de condutividade	122
2.5.	Conclusões	130
3.	Estudos utilizando a técnica termo-optométrica	133
4.	Estudos utilizando a técnica de análise térmica diferencial	135
4.1.	Resultados obtidos	135
4.2.	Análise dos resultados	140
5.	Conclusões	147
5.1.	Proposta de diagrama de fases dos sistemas $PEO_nLn(CF_3SO_3)_3$	147
6.	Propostas de trabalhos futuros	149
	Referência bibliográficas	150

Capítulo 5 Electrólitos poliméricos baseados em PME0 contendo catiões de lantanídeos

1.	Introdução	152
2.	Resultados experimentais	154
2.1.	Optimização do processo de purificação do polímero sintetizado	154
2.2.	Estudo dos electrólitos poliméricos envolvendo sais de lantanídeos	154
3.	Conclusões	158
	Referências bibliográficas	159

Capítulo 6 Desenvolvimento de um método de determinação do número de transferência do lítio

1.	Introdução	160
1.1.	Importância do estudo do mecanismo de condução de carga	160
1.2.	Técnicas desenvolvidas para o estudo do processo de transporte de massa	161
1.3.	Estudo do processo de transporte de massa por métodos electroquímicos	161
1.4.	Modelo do processo de migração num electrólito polimérico	166
2.	Método baseado na célula de Hittorf, adaptada por Vincent	171
2.1.	Condições experimentais exigidas para a aplicação do método	171
2.2.	Descrição dos sistemas estudados	174

2.2.1.	Célula envolvendo eléctrodos de chumbo	174
2.2.2.	Célula envolvendo ânodo de lítio	176
2.3.	Expressões de cálculo do número de transferência do lítio	177
2.3.1.	Célula envolvendo eléctrodos de chumbo	177
2.3.2.	Célula envolvendo ânodo de lítio	179
2.4.	Expressões de cálculo de parâmetros analíticos	180
2.4.1.	Cálculo da quantidade de carga que percorre o sistema	180
2.4.2.	Cálculo da variação de quantidade de lítio em cada compartimento	181
2.5.	Cálculo do número de transferência do lítio nos diferentes compartimentos	185
2.5.1.	Cálculo aplicado à célula envolvendo eléctrodos de chumbo	185
2.5.2.	Cálculo aplicado à célula envolvendo ânodo de lítio	186
3.	Resultados obtidos	186
3.1.	Registo da evolução do potencial da célula durante a electrólise	186
3.1.1.	Introdução	186
3.1.2.	Resultados obtidos para as células $\text{Pb} \mid \text{PEO}_n\text{LiClO}_4 \mid \text{Pb}$	187
3.1.3.	Resultados obtidos para as células $\text{Li} \mid \text{PEO}_n\text{LiClO}_4 \mid \text{Pb}$	192
3.2.	Contribuição dos estudos de impedância	193
3.2.1.	Revisão dos resultados obtidos dos estudos de impedância	193
3.2.2.	Registo do comportamento inicial	197
3.2.3.	Registo do comportamento do sistema após a realização da electrólise	200
3.3.	Conclusões da análise dos resultados	203
4.	Resultados analíticos	205
4.1.	Avaliação do método de análise de lítio	205
4.2.	Avaliação da eficiência dos processos de eléctrodo	207
4.2.1.	Deposição de lítio no cátodo	207
4.2.2.	Transferência de Pb^{2+} para o electrólito	208
5.	Resultados analíticos da determinação do número de transferência do lítio	210
5.1.	Valores obtidos para a variação da quantidade de lítio em cada um dos compartimentos, por aplicação directa dos resultados da análise	210
5.2.	Valores obtidos para a variação da quantidade de lítio em cada um dos compartimentos, após correcção da concentração de lítio	212
5.3.	Análise dos resultados obtidos para o número de transferência do lítio	214
6.	Conclusões e perspectivas de desenvolvimento	216
	Referências bibliográficas	218

Resumo

A preparação e o estudo dos electrólitos poliméricos requer condições instrumentais particularmente exigentes pelo que o primeiro objectivo do trabalho, descrito nesta dissertação, consistiu no desenvolvimento de um sistema que assegurasse o preciso controlo destas condições.

A optimização dos procedimentos seguidos para a preparação dos electrólitos poliméricos, na forma apropriada, foi um passo fundamental deste trabalho. Numa fase inicial do trabalho, avaliou-se a influência de alguns parâmetros experimentais nas propriedades dos filmes de electrólitos poliméricos, preparados pela técnicas de moldagem e por prensagem.

O estudo da influência da temperatura e da composição na condutividade de electrólitos poliméricos baseados em poli(óxido de etileno) PEO, contendo triflatos de lantânio, európio, neodímio e cério, teve como objectivo determinar as potencialidades destes materiais como condutores iónicos multivalentes. A caracterização das propriedades térmicas destes sistemas permitiram definir, parcialmente, o respectivo diagrama de fases, avaliando-se as condições em que estes materiais apresentam os valores mais elevados de condutividade, num intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 100 °C.

A síntese de um polímero amorfo poli[metoxi-*oligo*-(óxido de etileno)], PMEO, com as propriedades de complexação semelhantes ao PEO, é uma das estratégias mais promissórias para se produzir electrólitos poliméricos com condutividade mais elevada. Pretendeu-se determinar a aplicabilidade destes materiais em electrólitos poliméricos envolvendo os mesmos sais de lantanídeos anteriormente utilizados.

A caracterização do processo de transporte iónico nos electrólitos poliméricos é uma das áreas menos estudada deste domínio. Desenvolveu-se uma célula de Hittorf apropriada para se determinar, por esta técnica, o número de transferência do lítio num electrólito polimérico baseado em PEO e contendo perclorato de lítio.

Abstract

The preparation and study of polymer electrolytes must be performed under very well defined experimental conditions and one of the first objectives of the work described in this dissertation was the development of a system which assures the control of all these conditions.

The optimization of the experimental conditions involved in the preparation of the polymer electrolytes, in order to obtain this kind of material in the form of thin films, was a fundamental step of the work reported here. In the initial phase the influence of experimental parameters, on the properties of polymer electrolyte films obtained by solvent casting and hot-pressing technique was evaluated.

The study of the influence of temperature and composition on the conductivity of the polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) PEO, and triflates of lanthanum, cerium, neodymium and europium, was performed to determine the potential of these materials as multivalent ionic conductors. The characterization of the thermal properties of all these systems allowed us to draw a partial pseudo equilibrium phase-diagram, and estimate the conditions under which these materials show higher conductivity, over a temperature range between 25 and 100 °C.

The synthesis of an amorphous polymer, poly[methoxy-*oligo*-(ethylene oxide)] PMEO, with complexation properties similar to those of PEO is a promising route for producing polymer electrolytes with high conductivity. The application of PMEO as the solubilizing media in polymer electrolytes involving the same triflate salts previously referred was also evaluated.

The characterization of the process of ionic transport in polymer electrolytes is one of the less studied areas of this domain. A modified Hittorf cell was developed to enable this technique to be applied to the determination of lithium transference number in a polymer electrolyte based on PEO and containing lithium perchlorate.

Símbolos e Abreviaturas

A	área de eléctrodo
A_p	área de um pico endo- ou exotérmico (ATD)
ATD	análise térmica diferencial
ATG	análise termogravimétrica
ATM	análise termomecânica
B	coeficiente pré-exponencial
C_j	condensador eléctrico, ou capacidade eléctrica do elemento j
$C_{Li}(\text{corr})$	concentração de lítio de uma dada solução, valor corrigido
$C_{Li}(\text{exp})$	concentração de lítio de uma dada solução, determinada experimentalmente
$C_{Li}(\text{teo})$	concentração de lítio de uma dada solução, valor teórico
$C_{Li}(x)$	concentração de lítio na solução obtida por diluição de uma dada amostra
C_{Ln}	concentração de catião lantanídeo no electrólito polimérico
$C_{Pb}(x)$	concentração de chumbo na solução obtida por diluição de uma dada amostra
d_j	distância ou espessura de um componente j
DSC	calorimetria diferencial de varrimento
E, E(t)	potencial eléctrico
E_a	energia de activação, ou pseudo-energia de activação
$E_{\text{célula}}$	potencial eléctrico da célula
E_j	potencial eléctrico da fase ou do eléctrodo j
$E_{Li^+/Li}$	potencial de redução do catião lítio
f, f_j	frequência
F	constante de Faraday
I, I(t)	intensidade de corrente eléctrica
I_i	intensidade de corrente eléctrica resultante da migração do componente i
I_o	intensidade de corrente eléctrica inicial

I_{∞}	intensidade de corrente eléctrica no estado estacionário
k	constante de célula
k_c	constante de calibração calorimétrica (ATD)
m	índice estequiométrico
m_a	massa de amostra (ATD)
$m_{Li}(x)$	massa de lítio existente numa dada amostra
$m_{LiClO_4}(x)$	massa de perclorato de lítio existente numa dada amostra
$m_{LiClO_4}(A)$	massa de perclorato de lítio existente no compartimento anódico
$m_{PEO}(x)$	massa de poli(óxido de etileno) existente numa dada amostra
$m_{Pb}(x)$	massa de chumbo existente numa dada amostra
$m_{Pb(ClO_4)_2}(x)$	massa de perclorato de chumbo existente numa dada amostra
$m_{Pb(ClO_4)_2}(A)$	massa de perclorato de chumbo existente no compartimento anódico
M_{Li}	massa da mole de lítio
M_{LiClO_4}	massa da mole de perclorato de lítio
M_{PEO}	massa da mole do monómero óxido de etileno
M_{Pb}	massa da mole de chumbo
$M_{Pb(ClO_4)_2}$	massa da mole de perclorato de chumbo
n, n_c, n_e	índice estequiométrico
n_i	quantidade de matéria da espécie i
$n_{Li}(x)$	quantidade de lítio existente numa dada amostra
$n_{Li}^0(A)$	quantidade de Li existente, inicialmente, no compartimento anódico do electrólito polimérico
$n_{Li}(A)_f$	quantidade de Li removida do ânodo em resultado do processo farádico
$n_{Li}(A)_m$	quantidade de Li transferida, por migração, para o compartimento anódico do electrólito polimérico
$n_{Li}^0(C)$	quantidade de Li existente, inicialmente, no compartimento catódico do electrólito polimérico
$n_{Li}(C)_f$	quantidade de Li depositada no cátodo em resultado do processo farádico
$n_{Li}(C)_m$	quantidade de Li transferida, por migração, para o compartimento catódico do electrólito polimérico
$n_{Li}(Pb)_{exp}$	quantidade de Li existente no eléctrodo de chumbo, determinada experimentalmente
$n_{Li}(Q_t)$	quantidade máxima de Li depositada no eléctrodo de chumbo
$n_{LiClO_4}^0(x)$	quantidade de perclorato de lítio existente, inicialmente, numa dada amostra
$n_{Pb}(x)$	quantidade de chumbo existente numa dada amostra
$n_{Pb}(A)_f$	quantidade de Pb removida do ânodo, resultante do processo farádico

$n_{Pb(A)_{exp}}$	quantidade de Pb existente no compartimento anódico do electrólito polimérico, determinada experimentalmente
$n_{Pb(Q_t)}$	valor máximo da quantidade de Pb transferida para o compartimento anódico do electrólito polimérico
PEG	polietilenoglicol
PEI	poli(iminoetileno)
PEO	poli(óxido de etileno)
PMEO	poli[metoxi- <i>oligo</i> (óxido de etileno)]
PMO	poli(óxido de metileno)
PPO	poli(óxido de propileno)
Q	quantidade de carga eléctrica
Q_c	quantidade de carga eléctrica acumulada num dado eléctrodo
Q_i	quantidade de carga eléctrica resultante do movimento do componente i
Q_t	quantidade de carga eléctrica resultante resultante da passagem de uma dada intensidade de corrente, durante o intervalo de tempo t
R	constante dos gases perfeitos
R_{ep}	resistência eléctrica devida ao electrólito polimérico
R_j	resistência eléctrica do componente j
R_o	resistência eléctrica da célula no instante inicial
R_{tc}	resistência eléctrica devida à transferência electrónica interfacial
R_{∞}	resistência eléctrica da célula no estado estacionário
t_j^*	número de transporte do constituinte j
T	temperatura absoluta
T_a	temperatura da amostra (ATD)
T_c	temperatura de fusão do complexo $PEO_nLi(CF_3SO_3)_3$
T_e	temperatura eutética
T_{endset}	temperatura de <i>end-set</i> (ATD)
T_f	temperatura de fusão (ATD)
T_g	temperatura de transição vítrea
T_i	temperatura de início de um dado processo térmico (ATD)
T_j	número de transferência do constituinte j
$T_{Li(A)}$	número de transferência do lítio determinado no compartimento anódico do electrólito polimérico
$T_{Li(C)}$	número de transferência do lítio determinado no compartimento catódico do electrólito polimérico
T_m	temperatura de fusão

$T_{\text{máx}}$	temperatura correspondente ao máximo de um pico endo- ou exotérmico (ATD)
T_o	temperatura de referência
T_{onset}	temperatura de <i>on-set</i> (ATD)
T_{PEO}	temperatura de fusão do PEO puro
T_r	temperatura da amostra de referência (ATD)
T_+	número de transferência do catião
$V_s(x)$	volume da solução preparada da diluição de uma dada amostra
$w(x)$	massa de uma dada amostra de electrólito polimérico
z_i	carga iónica da espécie i
Z_j	impedância do componente j
$Z(\omega)$	função impedância
Z'	componente real da função impedância
Z''	componente imaginária da função impedância
$ Z $	módulo da função impedância
χ_e	fracção molar de sal correspondente à composição eutética
χ_{sal}	fracção molar do sal, $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$
δ	massa específica da solução
ΔE_j	diferença de potencial através da fase, ou componente, j
$\Delta n_{\text{Li}}(\text{A})$	variação da quantidade de Li no compartimento anódico do electrólito polimérico
$\Delta n_{\text{Li}}(\text{C})$	variação da quantidade de Li no compartimento catódico do electrólito polimérico
$\Delta n_{\text{Li}}(x)$	variação da quantidade de lítio num dado compartimento do electrólito polimérico
ΔT	diferença de temperatura
ϵ_o	permitividade relativa do vazio
ϵ_r	permitividade relativa do meio
η	sobretensão eléctrica
μ_i	mobilidade iónica da espécie i
σ	condutividade
σ_o	condutividade limite

Capítulo 1

Propriedades e aplicações dos electrólitos poliméricos

1. Descrição e nomenclatura

O termo *electrólito polimérico* tem sido utilizado desde 1978 [1] para designar uma classe de materiais sólidos condutores constituídos por, pelo menos, um polímero e um sal. A primeira preparação e estudo deste tipo de material foi realizada por Blumberg *et al* [2]. Posteriormente Wright *et al* [3] registaram que estes tipos de compostos exibiam uma condutividade da ordem de grandeza de $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Nos electrólitos poliméricos o processo de transporte de carga é exclusivamente iónico [4], e atribuído ao movimento de iões ou agregados de iões, através da matriz polimérica. Este comportamento é resultado do facto da macromolécula apresentar as propriedades de solvatação adequadas para que ocorra, pelo menos parcialmente, a dissociação do sal nos respectivos componentes iónicos. O comportamento desta solução sólida pode ser influenciado pela existência de interacções, não só entre as espécies iónicas móveis e qualquer outra molécula de menor dimensão, como o solvente utilizado no método preparativo. A diferença de comportamento destes materiais relativamente ao electrólitos convencionais é devida essencialmente a esta diversidade de interacções. O resultado final da combinação destes reagentes é imaginar-se um meio

onde coexistem regiões com uma dada organização estrutural, resultante da interação ião-polímero, polímero-polímero ou mesmo ião-ião, a par de zonas amorfas.

A grande maioria dos electrólitos poliméricos estudados são baseados num homopolímero, o poli(óxido de etileno), representado por PEO. É particularmente simples e conveniente, representar a respectiva composição segundo a relação quantitativa existente entre o número de monómeros e de unidades elementares de sal. Para um electrólito envolvendo PEO e um sal, genericamente representado como MX_x , em que as quantidades presentes de número de moles de monómero, óxido de etileno, $(-CH_2CH_2O-)$, e de sal (MX_x), estão na proporção dada por n , a composição é expressa pela fórmula $PEO_n.MX_x$. Neste exemplo este índice exprime também, a razão existente entre o número de átomos de oxigénio e de catião. Esta forma de representação não pode ser aplicada com igual facilidade em electrólitos poliméricos que envolvam mais do que dois componentes, ou que se baseiem em copolímeros ou homopolímeros de estrutura mais complexa. Esta nomenclatura é igualmente utilizada, neste trabalho, para a descrição dos electrólitos poliméricos baseados em poli[metoxi-*oligo*-(óxido de etileno)], PMEO. A justificação para esta opção é a mesma que invocada por Shi [5]. Apesar de se tratar de um copolímero linear, resultante da adição de um oligómero, $(CH_2CH_2O)_m$, (com m compreendido entre 9 e 10), a um grupo metileno $-CH_2-$, o monómero de óxido de etileno é utilizado como unidade repetitiva.

Os electrólitos poliméricos caracterizam-se por serem materiais de baixa massa específica (da ordem de 0.7 g cm^{-3}), com características adesivas, moldáveis e que podem ser obtidos sob a forma de filmes de elevada razão área/espessura. As propriedades físicas mais relevantes, para uma potencial aplicação prática são: a transparência, a estabilidade mecânica, a compatibilidade com outros materiais até temperaturas da ordem de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e a facilidade de transformação pelas tecnologias de processamento de polímeros [6].

Os electrólitos poliméricos podem ser aplicados em diversos dispositivos, onde se procure um meio com características de condução iónica, que assegure nas condições de operação, um bom contacto entre os diversos componentes e em que a transparência do material possa ser um aspecto relevante. Foi após o trabalho realizado por Armand *et al* [1], que se assistiu a um aumento significativo do interesse no desenvolvimento e caracterização deste tipo de materiais. Os principais objectivos dos diversos estudos, desde então realizados nesta área de investigação [4, 7] são:

- a identificação e compreensão das interacções químicas que contribuem para a obtenção de um electrólito polimérico e que estão envolvidas no mecanismo de transporte iónico,

- a síntese e caracterização de novos electrólitos, com vista à optimização das propriedades electroquímicas e mecânicas,

- a avaliação do comportamento destes materiais quando incorporados em células electroquímicas, com vista à sua aplicação prática (p.ex. células galvânicas sólidas, dispositivos electrocrómicos ou sensores electroquímicos).

No presente estado de desenvolvimento desta área foram já identificadas e esclarecidas algumas das questões relacionadas com a influência das propriedades dos constituintes. Os principais resultados dos estudos sobre a morfologia, o comportamento mecânico e electroquímico dos electrólitos poliméricos são apresentados num número significativo de livros e artigos de revisão [4, 8-13].

2. Métodos preparativos e limitações termodinâmicas

As teorias actualmente aceites para explicar as propriedades desta classe de materiais, atribuem uma particular importância às capacidades complexantes dos heteroátomos existentes nas cadeias do polímero. A sequência carbono-carbono-oxigénio existente num poliéter linear, como o poli(óxido de etileno), é exemplo de uma unidade estrutural que exhibe excelentes propriedades de complexação. A existência desses átomos ou grupos polares, dispostos periodicamente ao longo de uma estrutura linear, confere-lhes as propriedades adequadas para que as interações, com os constituintes iónicos, apresentem semelhanças com as existentes entre um solvente e uma espécie com propriedades de um ácido de Lewis.

Os principais passos do processo de formação de um electrólito polimérico são esquematicamente descritos pelas equações da Figura 1.1. Estes correspondem à destruição da estrutura cristalina do sal (passo a) e do polímero (passo b) e à solvatação dos constituintes do sal pelo polímero com a formação de um complexo ião-polímero (passo c). Em certas condições estes complexos poderão corresponder a espécies químicas estáveis, cuja geometria poderá ser bem definida, envolvendo um ou vários iões e grupos bem identificados da cadeia do polímero [14].

Os diversos processos utilizados na preparação da grande maioria dos electrólitos poliméricos envolvem um passo de homogeneização da mistura dos componentes. Apesar da reacção ser favorecida termodinamicamente existem limitações cinéticas. Em algumas técnicas emprega-se um solvente apropriado para facilitar o processo de homogeneização. A dissociação do sal inorgânico no polímero (passo a, do esquema da Figura 1.1), é assim um processo assistido pela presença do solvente. A situação mais comum é ocorrer, em simultâneo, a dissolução do polímero, tornando mais fácil a

homogeneização da mistura dos componentes. No passo final o solvente, geralmente um líquido volátil, é removido lentamente por um processo apropriado.

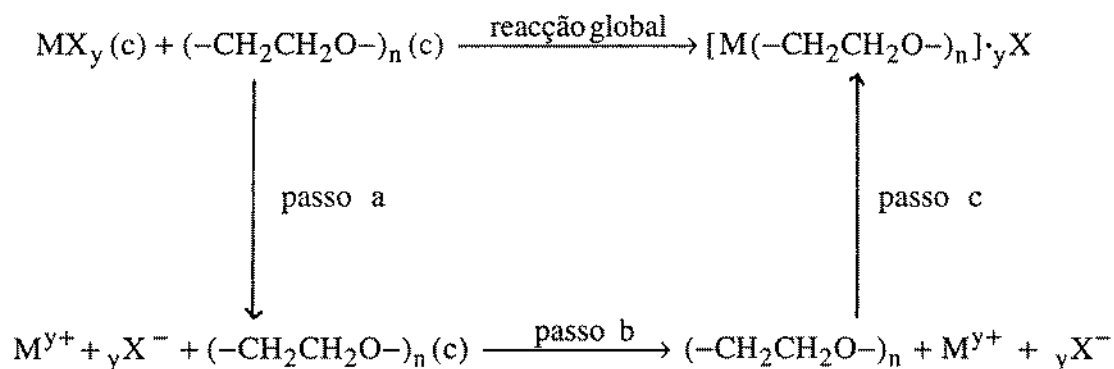


Figura 1.1 Principais passos presentes na formação de um complexo envolvendo o sal e o polímero.

Num dos métodos alternativos [15-17] os componentes sólidos são homogeneizados mecanicamente, geralmente a uma temperatura próxima da do azoto líquido. No passo seguinte a mistura obtida é colocada num molde de prensagem, comprimida e aquecida durante um dado intervalo de tempo, a uma temperatura superior ao ponto de fusão do polímero. Deste modo o material fundido desempenha as funções de solvente, sendo o electrólito polimérico recolhido após arrefecimento desta mistura. Conforme foi constatado por diversos autores [15], as condições de realização dos vários passos do processamento influenciam algumas das propriedades dos electrólitos poliméricos.

Em qualquer dos métodos o resultado final, isto é, a obtenção de um electrólito polimérico, é um processo controlado pelas variações globais de entalpia e entropia.

Uma variação favorável da entalpia é conseguida quando o processo global é exotérmico. Estas condições são obtidas quanto menores forem os valores da energia de malha do sal e da energia de coesão do polímero [18]. O valor da energia de malha do sal apresenta-se extremamente dependente da natureza do anião e não tanto do catião que constitui o sal. Shriver *et al* [19], baseados em considerações termodinâmicas, concluíram que para os catiões de metais alcalinos este valor deverá situar-se abaixo da barreira de 600 kJ mol⁻¹.

Quanto às limitações do polímero este deverá apresentar um baixo valor da temperatura de transição vítrea, T_g e de fusão, T_m. Um baixo valor do ponto de fusão traduz-se numa menor energia de coesão do polímero cristalino, e um baixo valor de T_g

permite que o polímero apresente certas características amorfas à temperatura de operação. Como nos polímeros vulgarmente estudados estas duas exigências são asseguradas, as restrições termodinâmicas estão associadas, fundamentalmente, com as características do anião e do catião, limitando os sais que podem ser dissolvidos pelo polímero. Os aniões terão que ser espécies de reduzido tamanho, muito electronegativos e de baixa polarizabilidade. Contudo quando o catião é multivalente, de reduzido tamanho e facilmente solvatado, como Ca^{2+} , sais envolvendo aniões como Cl^- ou Br^- , podem ser utilizados na preparação de electrólitos poliméricos. Com o aumento do raio do catião só os sais envolvendo aniões, como perclorato ou trifluorometanosulfonato, podem ser utilizados na preparação de electrólitos poliméricos. As mesmas condições são exigidas quando o sal envolve catiões com orbitais "p", como Al^{3+} , pois o ganho de energia resultante da solvatação pelo polímero pode não superar a barreira energética correspondente à energia de malha do sal.

A participação do polímero, na solvatação dos iões, processa-se através da formação de ligações coordenadas entre os heteroátomos da cadeia e os catiões provenientes da dissociação do sal (passo b, do esquema da Figura 1.1). Assim esses átomos deverão dispor de dupletos de electrões não compartilhados, para que ocorram tais interacções.

A variação de entropia da reacção engloba vários termos. O processo envolve a rotura das ligações da estrutura cristalina do sal, seguido da redistribuição dos constituintes pelo meio. A dissociação do sal será, por estas razões, um processo entropicamente favorável, mas com o aumento da quantidade de sal adicionado ocorrerá um maior número de interacções electrostáticas e por isso um decréscimo da extensão do ganho entrópico.

No caso do polímero, a rotura da estrutura cristalina e das ligações químicas intramoleculares, é acompanhada da uma posterior alteração estrutural, em particular por uma redução da liberdade pontual de algumas secções da cadeia polimérica. Este fenómeno é resultado das interacções ião-polímero, que originam uma variação da extensão do grau de liberdade das partes da cadeia do polímero envolvidas nestas ligações. Nos polímeros de maior massa molecular a perda de liberdade do movimento de translação da molécula é pouco significativa, sendo o termo mais importante devido à rotação de secções das cadeias.

3. Componentes dos electrólitos poliméricos

3.1. Sais

Por razões relacionadas com as limitações termodinâmicas, anteriormente descritas, os electrólitos poliméricos baseados em PEO envolvem predominantemente sais de halogenetos, percloratos e triflatos, conforme os dados expostos por vários autores [20-22]. Cruzando a informação disponível com o conhecimento das condições exigidas ao anião, constata-se que o estudo de sais envolvendo outros aniões, é um campo ainda por explorar, conforme se observa pelos dados apresentados na Tabela 1.1.

O significativo número de sistemas estudados envolvendo electrólitos poliméricos baseados em sais de lítio, está relacionado com as potencialidades de aplicação prática em células de lítio. A informação disponível sobre sais de cationes alcalinos resulta fundamentalmente da facilidade com que os electrólitos poliméricos podem ser preparados. O interesse pelos sais de cationes multivalentes, dos quais se realça: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , é explicado pelo facto de serem materiais com potenciais aplicações práticas em células galvânicas sólidas [23]. A preparação de electrólitos poliméricos baseados em outros sais de cationes multivalentes, e em particular trivalentes, é recente, e os casos até ao momento conhecidos correspondem, na sua maioria, a sais de cationes da série dos lantanídeos [24].

Recentemente têm sido utilizados, na preparação dos electrólitos poliméricos baseados em PEO, alguns sais que, aparentemente, inibem a cristalização do polímero. Foram até ao momento estudados sais de lítio baseados em vários aniões como: $\text{SO}_3\text{CF}_2\text{SF}_5^-$ [25], $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ [26], $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ [27] e alguns sais envolvendo dianiões de fórmula $\left[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CR}\right]\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$, em que o radical R é um grupo $-\text{CO}$ ou $-\text{SO}_2$ [28]. Apesar de se conhecerem vários estudos realizados em electrólitos envolvendo este tipo de sais, não estão suficientemente esclarecidas as razões responsáveis por tais materiais se apresentarem amorfos. O desenvolvimento e estudo deste tipo de sais é uma das áreas de investigação onde se vislumbram elevadas potencialidades.

Têm sido desenvolvidos outros tipos de electrólitos poliméricos, alguns deles com características de condução próprias, como é o exemplo dos condutores protónicos [24,29]. Estes materiais são baseados em diversos polímeros e as respectivas propriedades são devidas à natureza do electrólito presente, em regra geral ácidos inorgânicos (como H_3PO_4 e H_2SO_4) ou sais derivados destes.

Tabela 1.1 Sais solúveis em PEO, segundo Gray [22]

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
Cl ⁻	+ ^a	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-
Br ⁻	+	+	-	-	-	-	-		+	+	+	+
I ⁻	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+		
SCN ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+
ClO ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	
BPh ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+				+	
NO ₃ ⁻	+	+										
BF ₄ ⁻	+	+										
AsP ₆ ⁻	+											
PF ₆ ⁻	+											
H ₂ PO ₄ ⁻	+											

	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Sn ²⁺	Mn ²⁺	V ^{2+/3+}	Cr ^{2+/3+}	Fe ^{2+/3+}
Cl ⁻	+	+	+	+	+		+	+	+	+/+	+/+	+/+
Br ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+/+	+	+
I ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
SCN ⁻			+				+	+	+	+		+
ClO ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+	+	+		+	+	+	+	+		+

	Al ³⁺	Ga ³⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	Hf ³⁺	Ta ³⁺	Ir ³⁺	In ³⁺	Bi ³⁺	Pt ⁴⁺	Zr ⁴⁺	W ⁵⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁵⁺
Cl ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Br ⁻			+	+		+			+					
I ⁻			+	+										
ClO ₄ ⁻				+										

	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
Cl ⁻	+	+	+	+	+	+ ^b	+	+	+	+	+	+	+	+
Br ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
I ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ClO ₄ ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CF ₃ SO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Nota: a) o sinal (+) indica sal solúvel, (-) sal não solúvel; b) inclui estado de oxidação +2.

3.2. Polímeros

O poli(óxido de etileno), utilizado na preparação de uma grande diversidade de electrólitos poliméricos é um poliéter, com uma massa molecular da ordem de grandeza de $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Este reagente é produzido industrialmente por polimerização catalítica a partir de óxido de etileno, segundo um processo desenvolvido pela Union Carbide [30]. A estrutura cristalográfica do PEO, representada na Figura 1.2, foi obtida por Takahashi *et al* [31]. Como resultado da maleabilidade da cadeia e da separação entre átomos de oxigénio, este polímero é capaz de adoptar uma configuração semelhante a um ligando de coroa, como se evidencia no esquema da Figura 1.2.

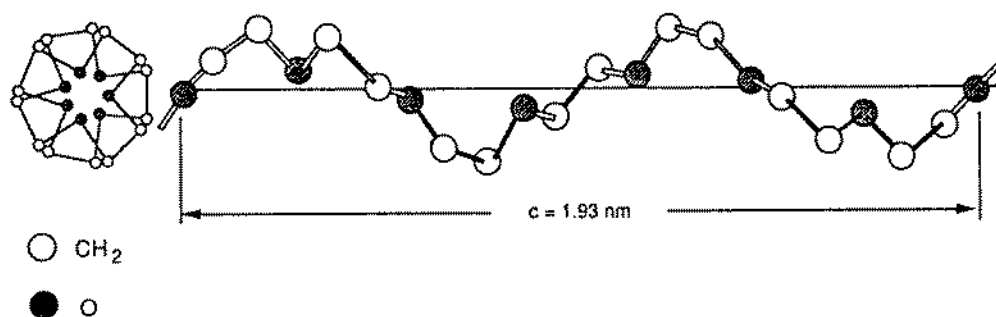


Figura 1.2 Estrutura cristalina do poli(óxido de etileno) [31].

São conhecidos electrólitos poliméricos preparados a partir de poliéteres de menor massa molecular, baseados no mesmo monómero, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, designados usualmente por polietilenoglicol (PEG). Estes materiais apresentam algumas diferenças significativas nas propriedades mecânicas, que são função da massa molecular do polímero. Observa-se que os electrólitos baseados em polímeros cuja massa molecular é inferior a 10000 g mol^{-1} , são líquidos de elevada viscosidade e somente para massas moleculares superiores é que se apresentam como sólidos cristalinos.

Dos restantes poliéteres lineares somente o poli(óxido de propileno) PPO [32] permite a preparação de electrólitos poliméricos. As razões destas limitações estão relacionadas fundamentalmente com aspectos estereoquímicos do próprio polímero. A separação entre os átomos de oxigénio e o menor grau de liberdade exibido pela cadeia de polímero, como resultado da assimetria do monómero, originam uma menor eficiência das propriedades complexantes. A existência de um átomo de carbono

assimétrico na estrutura do monómero do PPO, $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-)$, está na origem da natureza amorfa deste polímero, mas introduz uma maior selectividade quando aos possíveis sais que possam ser utilizados na preparação de electrólitos poliméricos.

Para contrariar a cristalinidade do PEO desenvolveram-se outros polímeros constituídos por unidades de complexação com propriedades semelhantes às existentes no PEO. As alterações da arquitectura dos polímeros passam pela introdução de mudanças na cadeia principal, ou de cadeias laterais, de modo a reduzir a tendência do polímero em cristalizar.

Um exemplo da aplicação da primeira estratégia é a preparação de copolímeros lineares envolvendo poliglicóis de baixa massa molecular [33]. Estes materiais apresentam-se geralmente como gomas, ou líquidos de elevada viscosidade. Um exemplo do segundo tipo de polímeros é a utilização de outros poliéteres não lineares, como os baseados no monómero de metacrilatos, que conjugam as capacidades de coordenação dos poliéteres e propiciam o entrelaçamento entre as várias cadeias [34]. A presença das cadeias laterais originam um aumento da coesão do material em resultado do entrelaçamento das cadeias e da própria reticulação do polímero. A estrutura de um destes polímeros está esquematizada no diagrama **b)** da Figura 1.3. A reticulação dos poliéteres, permite obter materiais com boas propriedades mecânicas como é exemplo o polímero preparado por Armand *et al* [35], que se esquematiza na estrutura **a)** da Figura 1.3.

Outros caminhos de desenvolvimento têm consistido na introdução de outros heteroátomos na cadeia polimérica como: S (politioalcanos), N (poli-iminoalcanos), P (polifosfazenos) ou Si (polisiloxanos). Os politioalcanos são materiais predominantemente amorfos de fórmula $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{S}$, com $m= 2$ a 6, que apresentam uma massa molecular compreendida entre 8400 e 10000 g mol^{-1} . Estes polímeros têm sido estudados fundamentalmente por Shriver e Allcock [36]. O poli(imina de etileno)[37] apresenta uma estrutura semelhante aos PEO, mas com notáveis diferenças de comportamento. Este polímero é amorfo, e isso é atribuído ao facto de a cadeia envolver grupos amina primários, secundários e terciários, o que inibe a cristalização do polímero.

Os polifosfazenos foram inicialmente desenvolvidos por Shriver *et al* [11]. O polímero com maiores potencialidades de utilização é o poli(metoxietoxietóxido-fosfazeno), MEEP, cuja estrutura está representada no esquema **c)** da Figura 1.3. Este polímero permite obter electrólitos poliméricos que exibem, à temperatura ambiente, um elevado valor de condutividade e apresentam propriedades amorfas até valores negativos de temperatura [38]. A principal desvantagem é serem líquidos de elevada viscosidade.

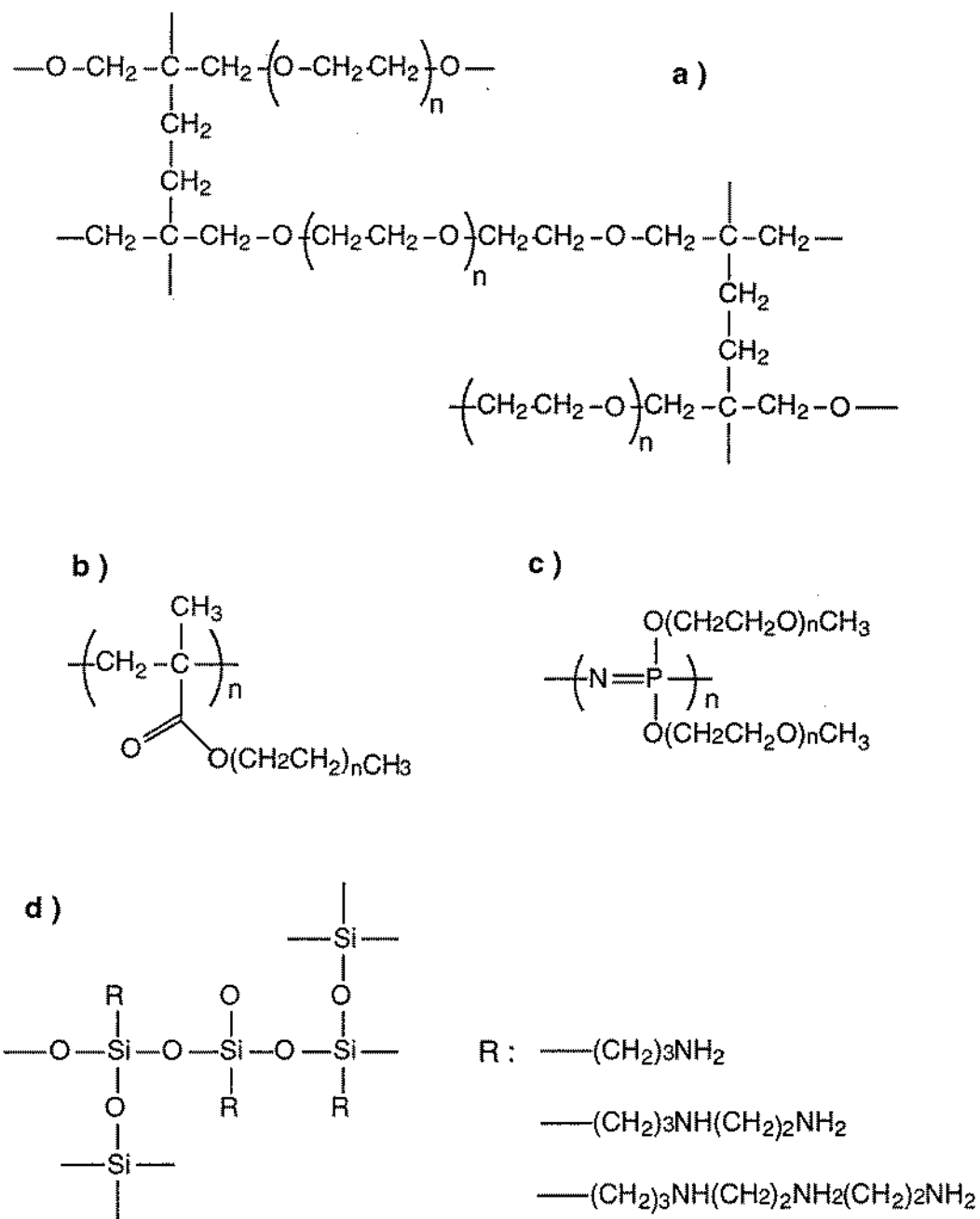


Figura 1.3 Estrutura de alguns dos polímeros alternativos utilizados na preparação de electrólitos poliméricos: a) Copolímero reticulado, baseado num poliéter [35], b) Poliacrilato [34], c) Polifosfazeno [38] e d) "Ormocer" [40].

Em continuidade desta estratégia e na sequência do trabalho de Shriver *et al* [39], que produziram os primeiros polisiloxanos, assiste-se actualmente a um enorme interesse nos materiais designados genericamente por Ormocers (Organically modified ceramics). Estes produtos, cuja estrutura se representa no esquema d) da Figura 1.3, são

na sua maioria obtidos por um processo de policondensação que é realizado à temperatura ambiente, em solventes orgânicos ou em solução aquosa [29,40]. Os materiais obtidos são sólidos transparentes, estáveis na atmosfera ambiente até temperaturas próximas de 180 °C e facilmente transformados em filmes rígidos. Estes materiais são condutores iónicos predominantemente protónicos, não se conhecendo, até ao momento, um electrólito polimérico envolvendo a presença de qualquer dos sais inorgânicos geralmente utilizados na preparação de electrólitos poliméricos típicos [25].

3.3. Outros componentes

Nesta classe de reagentes incluem-se as substâncias que não são componentes essenciais do electrólito polimérico. Estas espécies revelam-se como particularmente influentes nas suas propriedades físicas e químicas. O principal interesse no estudo da influência desta classe de aditivos é avaliar a capacidade em se melhorar o comportamento do electrólito polimérico. São exemplos disso, os estudos sobre o efeito destas substâncias na rigidez mecânica, na estabilidade térmica ou na condutividade do electrólito polimérico. Algumas são compostos inorgânicos como SiO₂, β-Al₂O₃ e Nasicon [41] ou zeólitos [42]. Os solventes [43] (como, por exemplo, carbonato de propileno ou carbonato de etileno [44]), moléculas polares de reduzido tamanho e polímeros de baixa massa molecular são utilizados, sobretudo, com o objectivo de reduzir a cristalinidade do material obtido. Inclui-se ainda nesta classe substâncias com características de condução electrónica, como por exemplo poliacetileno [45] ou espécies que influenciem o processo de transporte de carga, como foi proposto por Armand *et al* [46].

4. Morfologia e estrutura

Dos estudos experimentais regista-se que dependendo de parâmetros como a composição e a temperatura, o aspecto morfológico dos electrólitos poliméricos pode situar-se entre um material amorfo ou predominantemente cristalino [15]. A sistematização do efeito da temperatura e da composição, na morfologia do electrólito polimérico, é usualmente apresentada na forma de um diagrama de fases [47].

São conhecidas as propostas de diagramas de fases de vários sistemas que na maioria dos casos correspondem a sistemas baseados em PEO. Os diagramas de fases obtidos para os diversos electrólitos poliméricos conhecidos reportam-se a descrições

parciais e de sistemas num estado de pseudo-equilíbrio [48]. A elaboração de um diagrama de fases exige a utilização complementar de diversas técnicas, como as de análise térmica (p.ex. DTA e DSC), RMN e estudos de raios-X [47, 48].

Para o caso dos sistemas baseados em PEO, observa-se que os diagramas de fases propostos apresentam alguns aspectos semelhantes entre si. A evidência experimental sugere que estes sistemas apresentam de comum um eutético, num intervalo de concentração correspondente a valores de n compreendidos entre 10 e 20, dependendo do sal. Os electrólitos poliméricos baseados nos sais de lítio, e em particular o perclorato, têm um comportamento distinto, registando-se o eutético a uma composição correspondente a um valor de n bastante superior. Em todos os casos a temperatura eutética não é muito inferior à do ponto de fusão do PEO, sendo geralmente superior a 40 °C.

As principais diferenças observadas nos diversos diagramas de fases localizam-se no intervalo de concentração correspondentes a valores de n inferiores a 10, onde várias fases podem estar presentes. Neste intervalo de composição as interações entre os constituintes do sal e o polímero são bastante mais intensas e a capacidade de solvatação do polímero está no limiar de saturação, pelo que a complexidade do sistema é resultado da formação de complexos sal-polímero e da possível separação de fases.

O comportamento dos electrólitos poliméricos está condicionado pela extensão e distribuição das diversas substâncias presentes e pela intensidade das interações entre eles. A contribuição das interações entre as cadeias do polímero é um factor que influencia a cristalinidade do material. No caso do PEO, o resultado destas interações conduz à formação de esferulites, que em certos sistemas podem atingir dimensões físicas apreciáveis. Estas estruturas são entidades meta-estáveis, o que condiciona a reproducibilidade de algumas das propriedades dos electrólitos poliméricos. As esferulites resultam do crescimento radial de estruturas lamelares. Estas são constituídas a partir do alinhamento das cadeias de polímeros que se dispõem perpendicularmente ao raio de crescimento, conforme se representa na Figura 1.4. A forma esférica destas estruturas resulta da conjugação da ramificação das lamelas e do entrelaçamento que ocorre entre elas. As dimensões das esferulites são controladas pela facilidade com que as cadeias possam manter, e repetir, essa disposição no espaço, e da proximidade de outros núcleos de cristalização.

A morfologia dos electrólitos poliméricos baseados em PEO, mesmo quando muito cristalinos, regista a ocorrência de regiões amorfas. Estas localizam-se não só nos espaços entre as lamelas, mas também no espaço envolvente das esferulites. É aceite que estas regiões correspondem a duas formas amorfas distintas. Estas são designadas, respectivamente, por fase intracristalina e intercristalina.

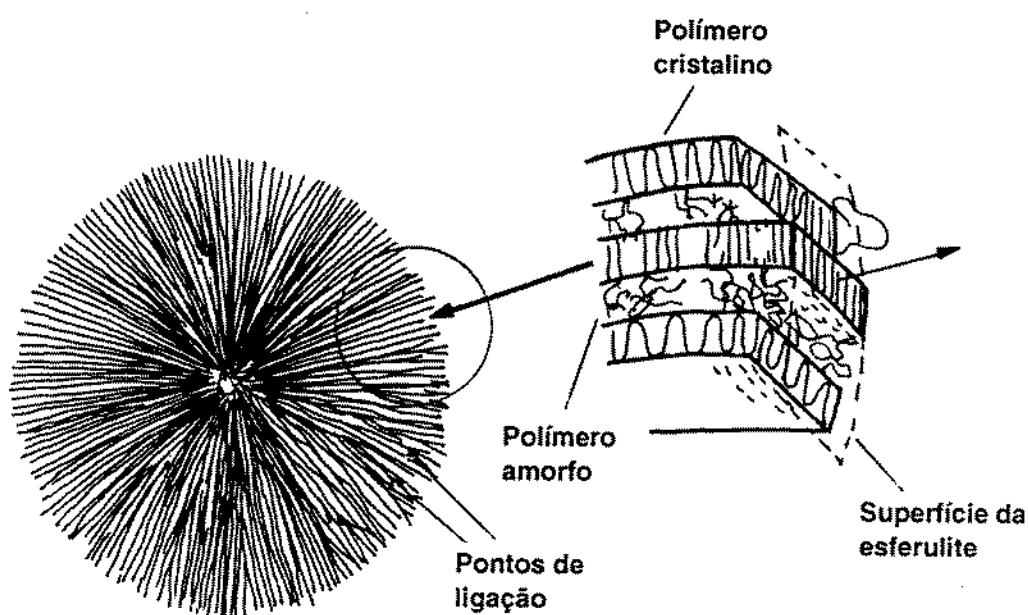


Figura 1.4 Representação esquemática da estrutura de uma esferulite obtida para um polímero como o PEO, adaptado de Gray [15].

A fase amorfa intracristalina é resultante das limitações cinéticas do processo de cristalização do PEO. A sua distribuição é condicionada por descontinuidades da estrutura cristalina e pela heterogeneidade da matriz polimérica. Esta fase amorfa é predominante a temperaturas inferiores à fusão do material e a sua extensão é determinada por factores experimentais, como as condições de preparação ou os antecedentes históricos.

Como o processo de condução ocorre exclusivamente através das regiões amorfas onde estão presentes as espécies móveis, com carga, procura-se minimizar a cristalinidade do electrólito polimérico, dispondo-se, simultaneamente de um polímero que seja um bom solvente do sal. A extensão de cristalinidade do polímero é favorecida pela simplicidade da estrutura polimérica, pois é mais provável ocorrer o alinhamento das cadeias. No desenvolvimento e estudo de novas macromoléculas para ser utilizadas na preparação dos electrólitos poliméricos procura-se promover uma diminuição da cristalinidade do composto.

Uma outra questão de extrema importância está relacionada com os parâmetros que afectam a composição e a estrutura da fase amorfa, onde se localizam as espécies químicas provenientes da dissociação do sal. No decorrer do processo de cristalização assiste-se a uma auto-exclusão das secções do polímero que interactivam com as

espécies iônicas presentes. Por esta razão as regiões amorfas intercristalinas correspondem a zonas onde os constituintes do sal estão dissolvidos no polímero não cristalino, sendo a extensão da fase amorfa intercristalina dependente da temperatura, da concentração de sal e da solubilidade deste no PEO.

A conformação adoptada pelo polímero ao estabelecer a ligação com os constituintes do sal, está dependente da maleabilidade da cadeia e da separação entre átomos que participam nas ligações com as espécies iônicas. Os polímeros de cadeia linear, em que os heteroátomos (O, N ou S) se distribuam regularmente, a uma distância óptima e cuja barreira energética de rotação seja relativamente baixa, podem comportar-se como espécies de elevado poder complexante. O efeito da selectividade estereoquímica, devida à rigidez da estrutura da cadeia polimérica e ao espaçamento entre os heteroátomos explica porque é que alguns poliéteres, como p.ex no poli(metóxido de etileno), PMO, não são adequados para a preparação de electrólitos poliméricos.

A impossibilidade de certos polímeros poderem apresentar a conformação energeticamente mais favorável para a formação do complexo, implica que as interacções entre o catião e os heteroátomos do polímero sejam menos intensas e se reduza a extensão da quantidade de sal presente que está dissociada. Observa-se que o poli(óxido de etileno) é o polímero conhecido que apresenta os valores mais favoráveis, para a maioria destes parâmetros. Daí se compreender que tenham já sido obtidos electrólitos poliméricos baseados neste polímero envolvendo sais de um largo número de catiões [49, 50].

A intensidade da interacção catião-polímero aumenta naturalmente com a capacidade da espécie complexante em doar electrões para a ligação. A estabilidade do complexo formado pode ser assim explicada com base em propriedades como a polarizabilidade, o tamanho e a electronegatividade do catião coordenado e do átomo, ou grupo, ligante. Este conjunto de princípios, desenvolvido como extensão do modelo de ligação de Lewis, é usualmente utilizado para qualificar uma dada espécie como ácido ou base. Polímeros como poli(óxido de etileno), PEO, e poli(iminoetileno), PEI, são exemplos de substâncias que apresentam as características de bases duras (os átomos de oxigénio, nos poliéteres e os de azoto, nas poli-imidatos, são átomos com certa capacidade de doação de electrões).

A evidência da formação de complexos envolvendo o polímero e os constituintes do sal foi comprovada para um largo número de sistemas [20]. Foram registadas formas cristalográficas de complexos cuja estequiometria polímero/sal é bem definida [51-53], e um desses exemplos está representado na Figura 1.5.

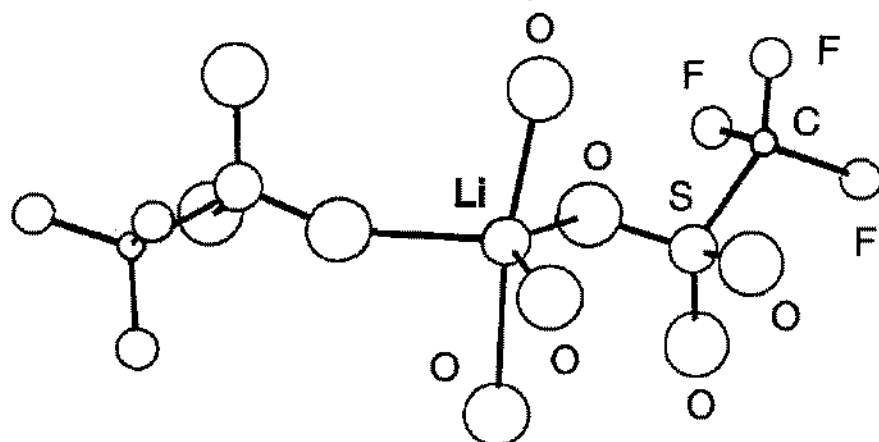


Figura 1.5 Representação da estrutura da esfera de coordenação do cátion Li^+ , num electrólito polimérico baseado em PEO e contendo triflato de lítio. Como se observa o cátion apresenta um número de coordenação 5, devido à ligação com cinco átomos de oxigénio, atribuídos, respectivamente, a dois diferentes ligandos triflato e a três grupos éter do polímero [52].

A interacção ião-ião é por sua vez frequentemente subavaliada, sendo afectada principalmente pelas características dieléctricas do meio. A quantificação da sua extensão e a identificação das espécies envolvidas, foi objecto de estudo de alguns autores utilizando diversas técnicas instrumentais, como por exemplo RMN e espectroscopia Raman [51, 54-57]. Em certos electrólitos observa-se, em particular nos limites de solubilidade do polímero, uma influência quer do anião, quer do cátion, no estabelecimento de ligações intramoleculares polímero-ião-polímero. As espécies com carga podem actuar como ponte de ligação entre as cadeias do polímero, não só através dos heteroátomos mas também entre grupos terminais. Assiste-se assim a uma diminuição da mobilidade local da cadeia de polímero interveniente na ligação. O resultado é uma redução pontual, e à escala microscópica, dos graus de liberdade da cadeia do polímero, com o conseqüente aumento da organização estrutural das regiões amorfas, mas que podem não se reflectir num aumento da cristalinidade do material, a nível macroscópico.

Um aspecto de grande influência nas propriedades dos electrólitos poliméricos é a presença de outras espécies, em particular água ou moléculas de reduzido tamanho, como por exemplo o solvente utilizado na sua preparação [58,59]. A principal causa é de natureza química e resulta da competição entre o solvente e o polímero no processo de

dissociação do sal e posterior interacção com os iões resultantes. Com o aumento da polarizabilidade do solvente assiste-se a uma competição entre estas moléculas e os heteroátomos do polímero, na formação de complexos envolvendo os constituintes do sal. A principal consequência será uma diminuição da extensão com que o complexo polímero-sal possa ser formado, originando um aumento da cristalinidade do material. Os estudos realizados sobre as influências das condições preparativas, como das próprias propriedades do solvente não permitiram, até ao momento, qualquer generalização.

5. Propriedades dos electrólitos poliméricos

5.1. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica é um outro aspecto importante no comportamento e na processabilidade dos electrólitos poliméricos. De acordo com o reduzido número de estudos publicados [45, 60-62], as principais limitações estão intrinsecamente relacionadas com a estrutura do polímero e com a presença de outras espécies, quer contaminantes, quer aditivos deliberadamente adicionados pelo fabricante. Observa-se que a presença do sal reduz o intervalo de estabilidade térmica. Os resultados indicam que a estabilidade depende significativamente da atmosfera envolvente.

O mecanismo proposto por Costa *et al* [62] para explicar a degradação dos electrólitos poliméricos baseados em PEO atribui particular importância à influência da força da ligação entre o catião do sal e os átomos de oxigénio do polímero e à natureza do anião que constitui o sal. A principal consequência é de que quanto maior é o efeito polarizante do catião, mais forte será a ligação ao átomo de oxigénio e por isso menos energia será necessária para romper a ligação do átomo de oxigénio aos átomos de carbono adjacentes. A participação do anião é assumida fundamentalmente como uma entidade que pode afectar a natureza da ligação catião-oxigénio, conforme a extensão da interacção entre o catião e o anião.

Aparentemente numa atmosfera contendo oxigénio, como é o exemplo do ar, os sais de lítio actuam como antioxidantes [62], pois observa-se que o processo de degradação do electrólito polimérico ocorre a um valor de temperatura superior ao do polímero puro.

5.2. Estabilidade electroquímica, mecânica e propriedades interfaciais

As características da interface entre um electrólito polimérico e um eléctrodo dependem da natureza electroquímica dos materiais de eléctrodo, dos constituintes do electrólito polimérico e da qualidade da área de contacto. Quando, por exemplo, o electrólito é constituinte de uma célula galvânica, ou outro tipo de dispositivo, é necessário assegurar que este não sofra, ou origine, qualquer alteração física ou química no sistema. Os limites do intervalo de potencial em que o electrólito se apresenta estável são afectados principalmente, pelas características electroquímicas dos seus constituintes e do material do eléctrodo em contacto. No caso do PEO este intervalo pode atingir cerca de 4 volts, dependendo das espécies iónicas presentes no electrólito polimérico. Os limites de potencial eléctrico em que o material se mantém inerte estende-se, desde potenciais próximos da redução do catião Li^+ até ao limite catódico imposto pelo potencial de oxidação dos aniões [7, 63-66]. Observa-se contudo, que o contacto de um electrólito polimérico (baseado, por exemplo, em PEO e contendo LiCF_3SO_3) com lítio metálico origina a parcial passivação da superfície metálica. As razões deste fenómeno foram inicialmente atribuídas à presença de moléculas residuais de água, mas Fauteux [67] verificou que este fenómeno era devido a dois tipos de processos. Um deles relacionado com a presença de resíduos de cálcio, estrôncio e silício no polímero (predominante a baixas concentrações de sal) e o outro resultante da reacção do sal com o metal. Este último processo conduz à formação de uma camada passivante, que pode revelar-se de extrema utilidade, pois permite que a célula de lítio apresente um elevado tempo de auto-descarga ("shelf-life").

A resistência interna de um dada célula electroquímica é afectada pela forma como a qualidade do contacto entre o electrólito e os eléctrodos varia com factores como a temperatura, a extensão da reacção de eléctrodo, etc. A alteração de temperatura pode provocar um aumento da rigidez do material (resultado por exemplo da sua cristalização) ou pelo contrário tornar o material parcialmente líquido. Se os eléctrodos se revelarem como fases cujas dimensões possam variar no decorrer da operação do dispositivo, é possível que se criem tensões mecânicas na região interfacial, o que influenciará as características de desempenho do dispositivo. A reversibilidade de operação e a uniformidade da distribuição do campo eléctrico, na interface entre eléctrodo e o electrólito, são alguns dos parâmetros mais afectados.

Os estudos realizados no sentido de se ultrapassar algumas destas limitações têm sido orientados para a preparação de um electrólito polimérico que seja um material moldável, caracterizado por uma estabilidade das propriedades mecânicas e que apresente uma elevada condutividade. As vias de desenvolvimento de materiais com

estas características passam por vários processos, uma delas é a já referida alteração da arquitectura do polímero, a outra é pela formulação de misturas envolvendo, um ou mais polímeros, e por vezes outras substâncias.

5.3. Condutividade

A condutividade iónica total pode ser definida, de acordo com a equação (1.1), como um somatório extensivo à totalidade de espécies com carga (i) que se possam deslocar, por acção do potencial eléctrico ou químico. Esta grandeza depende não só da mobilidade das espécies móveis, μ_i , como também do número, n_i e da respectiva carga, z_i .

$$\sigma_{\text{total}} = \sum_i \mu_i n_i z_i \quad (1.1)$$

Os passos do mecanismo de transporte de carga e a identificação das espécies intervenientes são pontos ainda por esclarecer, tal é a complexidade do processo. Reconhece-se que o fenómeno de transporte de carga é devido somente ao movimento de iões ou agregados de iões, e que ocorre exclusivamente na fase amorfa do material. O modo como a condutividade depende da concentração e da natureza do sal é bastante mais complexo do que o exibido por outros sistemas, como por exemplo, as soluções aquosas de electrólitos. Esta diferença é resultado de um conjunto de factores. Os mais importantes são a baixa constante dieléctrica do meio e o efeito da composição e da natureza dos sais na morfologia do electrólito polimérico.

A influência de cada um destes parâmetros experimentais, no processo de condução iónica não está ainda esclarecido. A dificuldade em se atingir este objectivo resulta do facto da maioria dos estudos realizados se ter resumido ao registo da forma como a condutividade total do material varia com a composição e a temperatura. As relações obtidas são semi-empíricas e não fornecem dados que permitam esclarecer o mecanismo responsável por este fenómeno. Na Figura 1.6, representam-se algumas das várias formas registadas para o modo como a condutividade varia com a temperatura.

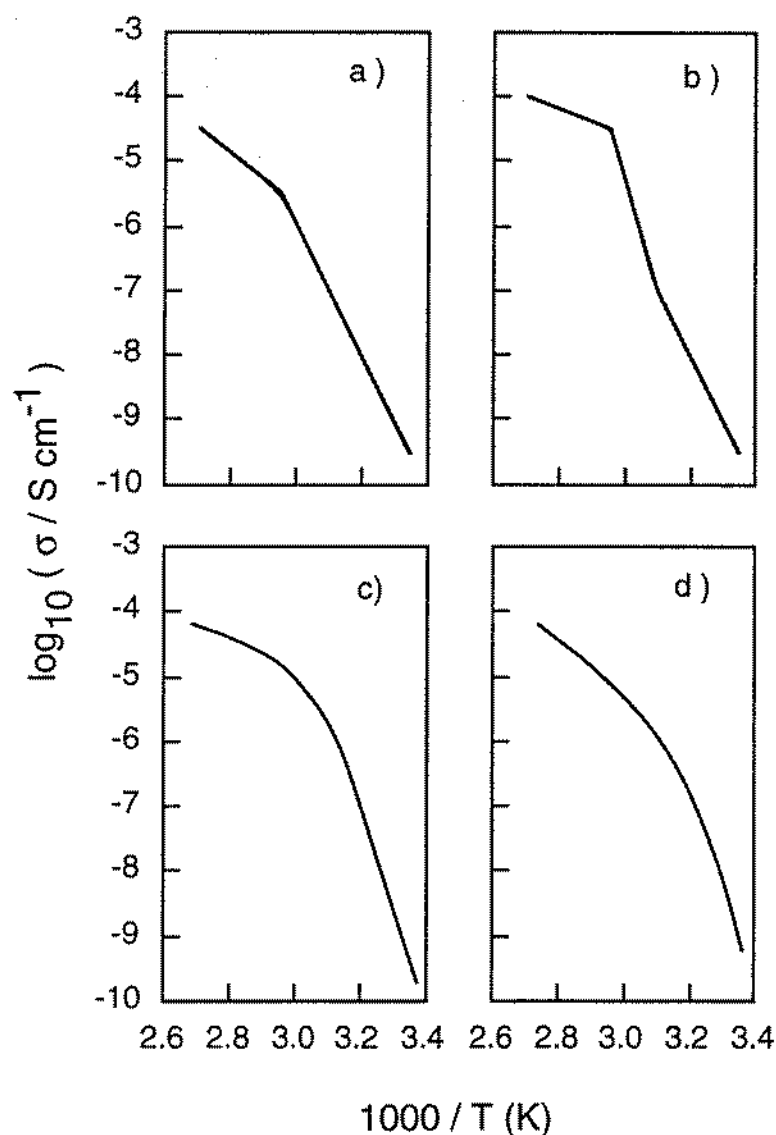


Figura 1.6 Comportamentos típicos observados para variação da condutividade de um electrólito polimérico com a temperatura, registados na forma de gráficos de Arrhenius.

Existem dois modelos fenomenológicos que descrevem algumas das formas obtidas. O comportamento de um electrólito predominantemente amorfo é descrito pela teoria do volume livre, expresso pela equação VTF (Vogel-Taman-Fucher).

$$\sigma = BT^{-1/2} \exp\left(\frac{-E_a}{R(T-T_0)}\right) \quad (1.2)$$

A representação de $\log \sigma$ em função de $(T)^{-1}$ descreve uma forma curva, correspondente ao gráfico d) da Figura 1.6. A mudança de variáveis de representação,

para a forma de $\log(\sigma T^{1/2}/B)$ em função de $(T - T_0)^{-1}$, conduz à obtenção de uma recta, que por iteração para diferentes valores de B permite determinar T_0 , que corresponde a uma temperatura de referência, e ainda a uma pseudo-energia de activação, E_a .

Os electrólitos que à temperatura ambiente se apresentam parcialmente cristalinos registam uma alteração súbita do valor de condutividade a uma temperatura próxima da fusão do polímero puro. Observa-se que a representação de $\log \sigma$ em função de $(T)^{-1}$ apresenta em cada um desses intervalos de temperatura uma variação linear, que é designada como um comportamento segundo Arrhenius, pois a relação entre a condutividade e a temperatura é descrita por equação desse tipo. Este comportamento corresponde aos ramos lineares dos gráficos a) b) e c), da Figura 1.6.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.3)$$

Os resultados até agora obtidos por determinação da condutividade, em função da temperatura e da concentração do sal presente, representam a maior parte dos dados disponíveis e permitiram verificar que a morfologia do electrólito polimérico é de extrema importância para a condutividade do electrólito.

O facto de se observar que os electrólitos poliméricos apresentam variações significativas do valor da condutividade, mesmo nesta região de composição, é indício de que a mobilidade das espécies participantes depende, não só, da extensão da dissociação do sal e das interacções químicas envolvendo as espécies móveis mas também das consequências do processo preparativo na morfologia e nas propriedades mecânicas (como por exemplo a viscosidade).

Apesar da dificuldade em se esclarecer o mecanismo de transporte de carga, vários autores [21, 68] têm desenvolvido teorias para descrever os processos que têm lugar nesta classe de materiais. Um dos mecanismos atribui uma elevada importância à participação das cadeias laterais, ou segmentos do polímero, no processo de transporte de carga, o que pressupõe que é o movimento coordenado dos iões, ligados à cadeia de polímero, que é responsável por tal fenómeno. No outro mecanismo o polímero é considerado como um meio onde existem diferentes posições de coordenação. No seu deslocamento livre, ao longo da matriz, o catião e o anião vão ocupando diferentes posições de complexação.

A simplicidade destes modelos não permite explicar algumas das situações que se observam, por exemplo, quando estão presentes elevadas quantidades de sal. Nesta

situação ocorrem provavelmente fenómenos que de algum modo dificultem o movimento de carga, pois as interações ião-ião são particularmente intensas. O processo de transporte de carga pode envolver uma troca da posição do ião, provavelmente entre diferentes agregados. Assim aparentemente o processo de transporte de carga é descrito como uma conjugação dos dois tipos de mecanismo acima referidos.

Uma das condições limitantes da mobilidade do catião é de que a ligação do catião ao heteroátomo do polímero seja lábil. Este factor é geralmente quantificado pela velocidade de permuta do ligando, presente na esfera de coordenação do catião. Esta grandeza é função do tamanho, carga e da distribuição electrónica do catião e das mesmas propriedades dos ligandos. Alguns autores [69] estimaram a mobilidade relativa de diversos catiões com base em dados das velocidades de permuta de moléculas de H₂O em aquo-complexos desses catiões. Os resultados obtidos para este parâmetro estão apresentados na Figura 1.7.

A justificação para a utilização destes parâmetros, para se avaliar a mobilidade dos catiões em electrólitos poliméricos, é de que as características da estrutura de coordenação dos catiões em aquo-complexos é comparável à exibida em complexos envolvendo PEO, pois os átomos de oxigénio apresentam características complexantes semelhantes. Este tipo de análise não é completamente válida, pois existem algumas contradições entre os dados expostos e os resultados experimentais. Um exemplo onde se observa essa contradição é o caso do catião Hg²⁺, cujos complexos aquosos são lábeis mas cujos electrólitos poliméricos apresentam uma baixa condutividade. A conclusão é de que há outros factores de natureza química que afectam a mobilidade do catião. A explicação para estes fenómenos tem sido realizada com o recurso a diversas técnicas como por exemplo, por RMN, técnicas espectroscópicas e de determinações do número de transferência.

A presença de espécies de reduzida massa molecular (como água ou moléculas de solvente utilizado na preparação de electrólitos poliméricos) pode produzir variados efeitos na condutividade.

Alguns autores registaram que a presença de água provoca uma redução da condutividade [70,71], o que é atribuído à hidratação do sal pelas moléculas de água, o que conduz a uma redução da mobilidade das espécies iónicas. Outros autores registam exactamente o oposto [72-74]. Num trabalho recente Lauenstein *et al* [74] concluíram que as moléculas de água presentes no electrólito polimérico (baseado em PEO) se encontram incorporadas na estrutura, ligadas às cadeias do polímero ou ao catião, e não constituem uma fase líquida própria. O aumento da quantidade de água origina uma diminuição da intensidade de interacção entre o catião e o oxigénio da cadeia e um

aumento da extensão da dissociação do sal. A conjugação destes dois processos origina um aumento do número das espécies iónicas que contribuem para o observado valor relativamente elevado da condutividade do material.

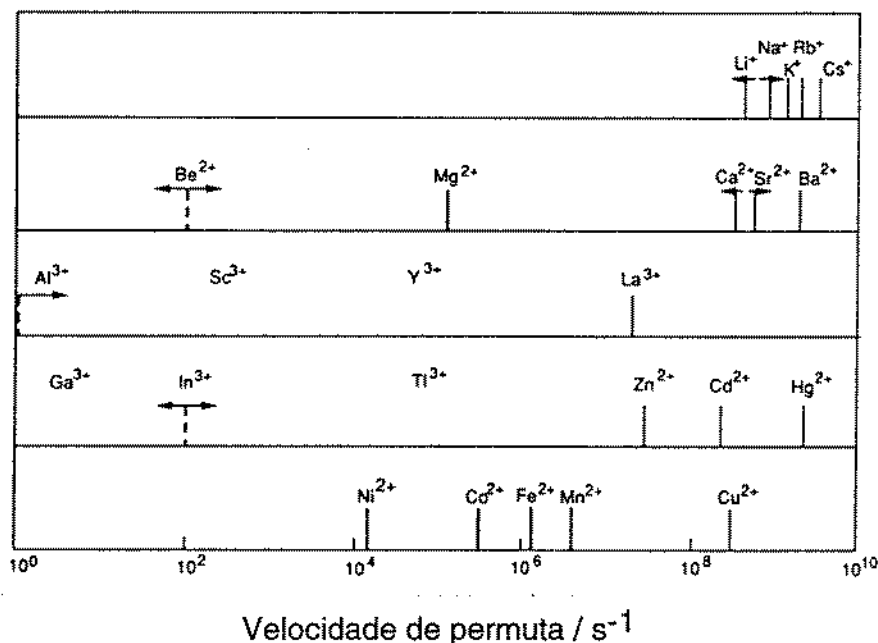


Figura 1.7 Valores das constantes de permuta de moléculas de H₂O na esfera de coordenação de aquo-complexos de alguns cátions metálicos [69].

6. Campos de aplicação prática dos electrólitos poliméricos

6.1. Propriedades e potencialidades

As propriedades químicas, mecânicas e electroquímicas dos electrólitos poliméricos potencializam a sua aplicação numa larga diversidade de dispositivos, como se conclui do elevado número de referências [75-77], em que os autores descrevem os protótipos de dispositivos envolvendo estas matérias.

A aplicação destes electrólitos poliméricos em células galvânicas dispensa, hipoteticamente, a necessidade de se impor limitações na forma e processo de fabrico da célula. A utilização deste tipo de electrólito sólido reduz quaisquer riscos de derramamento de líquidos, libertação de gases, variações de volume e a degradação dos contactos eléctricos. Deste modo reduzem-se as exigências dos componentes destinados à blindagem ou protecção, podendo-se desenvolver células laminares utilizando matérias

plásticas como embalagem. Este mesmo conceito de produção pode ser aplicado a construção de dispositivos electrocrómicos, células fotoelectroquímicas ou sensores.

6.2. Células galvânicas

Na primeira apresentação pública dos resultados obtidos nos estudos realizados com estes materiais [1], foram evidenciadas as potencialidades de aplicação prática como um electrólito adequado ao desenvolvimento de células totalmente sólidas baseadas em ânodos de lítio. Os trabalhos realizados pelos grupos de Grenoble [78] e de Hidro-Quebec [79] reportaram resultados que confirmaram a importância e as potencialidades destes materiais, para o desenvolvimento deste tipo de sistemas. A principal corrente de investigação tem sido orientada para o desenvolvimento de células secundárias de lítio, destinadas a operar à temperatura ambiente (-20 a 40 °C) [6, 77, 79-83]. São conhecidos alguns exemplos de desenvolvimento à escala laboratorial destas células, cuja capacidade de carga se situa na ordem de alguns mA h, operando a densidades de corrente de alguns mA cm⁻². Na Figura 1.8 está esquematizada a composição de uma micro-célula primária desenvolvida segundo estes conceitos.

Os estudos descritos na bibliografia reportam-se a resultados observados na sua maioria em laboratórios não comerciais, e estes representam uma reduzidíssima parte dos estudos envolvendo estes tipos de materiais, por razões obviamente relacionadas com interesses comerciais. Os dados disponíveis até ao momento indicam que a eficiência de ciclos de descarga/recarga, de células secundárias com este tipo de electrólito, está limitada a baixos valores de intensidade de corrente e de potência de descarga. Estas limitações não permitiram por isso avançar para uma etapa de aumento da escala física da célula. Fauteux [82] apresenta, num artigo de revisão recente, uma descrição concisa e crítica do estado actual de conhecimento sobre aspectos tecnológicos das células de lítio recarregáveis baseadas em electrólitos poliméricos. Este artigo debruça-se, em particular, quanto aos valores mais adequados de capacidades de carga e potência eléctrica específicas (isto é normalizados para a massa ou volume da bateria) para permitir a sua aplicação, como substituto das baterias do tipo SLI (*starting-lighting-ignition*) (cujo exemplo mais comum é a designada bateria de chumbo utilizada nos automóveis) ou à tracção de veículos eléctricos (EV). Os valores típicos de capacidade de energia destas baterias situam-se acima de 30 Ah (a um potencial de 12 V), no caso das do tipo SLI e atingindo-se 1500 Ah no caso das destinadas à tracção de veículos eléctricos. A potência de descarga é um parâmetro de extrema importância no caso das baterias tipo SLI, sendo exigido durante alguns

segundos que a intensidade de corrente fornecida pela bateria deva atingir valores da ordem de 10 A.

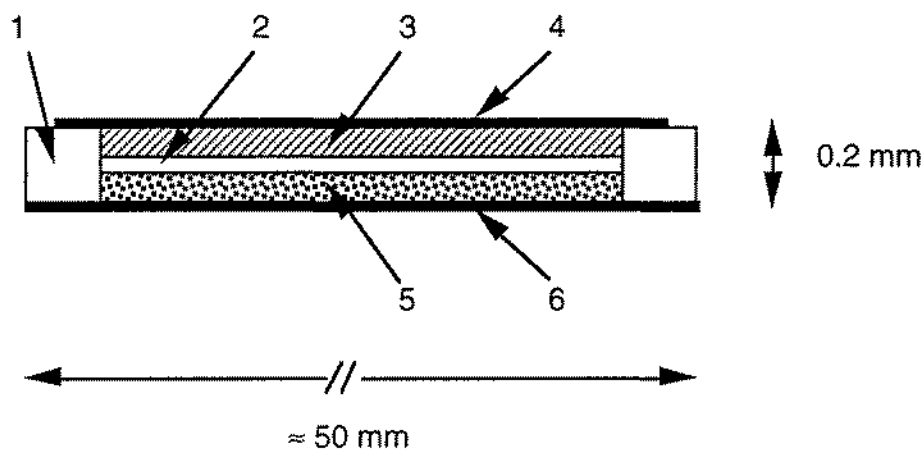


Figura 1.8 Representação esquemática da estrutura (corte transversal) e composição de uma célula laminar de lítio utilizando um eletrólito polimérico, desenvolvida pela Yuasa [81] destinada a ser aplicada em cartões "inteligentes". 1- Selante, 2- Eletrólito polimérico, 3- Cátodo, 4- Coletor de corrente (+), 5- Ânodo de lítio, 6- Coletor de corrente (-).

Tabela 1.2 Especificações da célula primária de lítio, desenvolvida pela Yuasa [81] e esquematizada na Figura 1.8

Propriedade	Valor característico
Potencial (nominal) / V	3
Capacidade (nominal) / mA h	150 (a)
Densidade de energia / W h dm ⁻³	450
Dimensões (ExLxC) / mm	0,2 x 54 x 86
Massa / g	2,6

Nota (a) Valor limitado a um potencial de "cut-off" de 2,0 V.

Em qualquer destas aplicações as baterias devem permitir um elevado número de ciclos de descarga/recarga, com reduzidos custos de fabrico e manutenção e satisfazer simultaneamente, as normas de segurança. As limitações, volumétricas e de massa, impostas pela concepção e comportamento do veículo determina que as células sejam compactas e leves. As necessidades de autonomia da viatura exigem curtos intervalos de recarga e de simples operação. No referido artigo, o autor indica quais os principais parâmetros de comportamento exigidos para que um sistema baseado numa célula envolvendo um electrólito polimérico possa ter sucesso tecnológico. Os electrólitos poliméricos terão que se apresentar como um meio caracterizado por uma elevada mobilidade do catião, um amplo intervalo de estabilidade electroquímica e vantagens significativas em questões de segurança.

A limitada mobilidade do catião lítio afecta a velocidade de descarga da célula. O comportamento interfacial e dos eléctrodos podem afectar as propriedades da célula porque estes podem contribuir para o aumento da resistência interna da célula e assim limitar a velocidade de descarga (e recarga). A evolução das propriedades físicas das superfícies dos eléctrodos, como resultado de processos de dissolução ou expansão dos eléctrodos, pode não só conduzir a tensões mecânicas no sistema, como influenciar as características dos processos electroquímicos que aí ocorrem. A passivação dos eléctrodos induzida pela degradação do electrólito polimérico é um desses tipos de fenómenos. A principal consequência deste fenómeno reflecte-se na diminuição da eficiência do comportamento da célula, não só pela redução da capacidade da célula, mas também do número de ciclos de descarga/recarga. Estes efeitos são geralmente compensados pelo aumento da capacidade do ânodo (excesso de lítio), ou da espessura do electrólito e uma redução da capacidade de carga do cátodo. A substituição de lítio, por outros materiais de ânodo, tem custos na capacidade do eléctrodo, no potencial de operação e na densidade de energia da célula [84].

Quanto aos materiais de cátodo, a utilização de compostos de intercalação de lítio, cuja estequiometria em lítio é variável e dependente do estado de carga da célula, apresenta como principal limitação a eficiência do processo de descarga/recarga. A reversibilidade do processo de inserção do catião lítio é limitada pela difusão do próprio catião lítio através do material, e pela dimensão física dos espaços livres da rede cristalina do material hospedeiro. Repetidos ciclos de descarga/carga podem originar alterações físicas no material, com a possível degradação mecânica dos eléctrodos e um aumento significativo da resistência interna da célula. O processamento destes materiais, com vista à obtenção de eléctrodos com uma elevada condutividade electrónica e que permitam um bom contacto entre o eléctrodo e o electrólito polimérico, é um dos temas sob desenvolvimento. Dos diversos compostos com este

típo de comportamento aqueles que revelam maiores potencialidades de utilização são TiS_2 , derivados de vanadatos como V_6O_{13} e LiV_3O_8 , e de outros óxidos como LiCoO_2 , LiNiO_2 e LiMn_2O_4 .

A principal conclusão do trabalho da autoria de Fauteux [82] é de que não se dispõe ainda de um electrólito polimérico que à temperatura ambiente apresente as propriedades mecânicas adequadas ao seu processamento, com um valor de condutividade superior a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ e em que o número de transferência de Li^+ seja também superior a 0.9. Por fim reafirma a necessidade de se confirmar a aplicabilidade à escala industrial dos métodos de processamento e manufactura do electrólito polimérico, com dimensões apropriadas para o fabrico de tais sistemas.

6.3. Dispositivos electrocrómicos

As tecnologias de produção de painéis utilizadas como ecrãs de televisores ou a aplicações de maiores dimensões são baseadas em diversos dispositivos [85]. Para painéis de reduzida dimensão a tecnologia de tubos de raios catódicos (CRT, *cathode ray tubes*) está sendo ultrapassada pela utilização de dispositivos envolvendo a utilização de cristais líquidos (LCD, *liquid crystal displays*). Algumas das aplicações destinadas a grandes superfícies são baseadas em díodos de emissão (LED, *light emitting diodes*). Dispositivos com potencialidades de aplicação poderão ser construídos utilizando-se materiais electroluminescentes e electrocrómicos. É em particular o último tipo de aplicação onde os electrólitos poliméricos se podem revelar de grande importância [86].

O fenómeno de electrocromismo é consequência de um processo electroquímico interfacial envolvendo um dado constituinte electroactivo, em que as espécies óxido/redutoras conjugadas apresentam diferentes espectros de emissão, ou absorção, da radiação visível. Este tipo de dispositivo envolve, pelo menos, dois eléctrodos e um electrólito a separá-los.

A utilização de tais sistemas destinam-se potencialmente, não só a ecrãs, mas também a painéis de elevada área, cuja transmitância possa ser alterada por acção da radiação incidente ou por pré-programação, sendo designadas, neste último caso por janelas inteligentes (*smart windows*) [87]. Deroo *et al* [88] descrevem quais as características mínimas exigidas a alguns dos parâmetros de comportamento e operação exigidos a estes dispositivos, para poderem ser aplicados.

Independentemente dos diversos tipos de processos electroquímicos [88, 89] que possam originar a alteração de cor, ou da transmitância, o electrólito polimérico deve

assegurar que nas condições de operação (extensível a um elevado número de ciclos) este se revele química e mecanicamente estável, com elevada transparência e com o poder adesivo adequado a assegurar um bom contacto com os eléctrodos. Os estudos entretanto realizados sobre a potencial aplicação de electrólitos poliméricos neste tipo de dispositivos é já significativo, como se pode constatar da bibliografia existente [88, 90-97]. Um electrólito polimérico amorfo revela-se um material que responde satisfatoriamente a algumas dessas exigências. É um material adesivo, que pode assegurar um bom contacto entre os diversos materiais, podendo ser obtido isento de água e que apresenta uma elevada estabilidade electroquímica e mecânica. Revelam contudo algumas limitações sob o ponto de vista electroquímico, não só associadas com a respectiva condutividade, mas em particular com a estabilidade da interface electrólito/eléctrodo. É justamente na irreversibilidade dos processos de eléctrodo que os diversos autores afirmam ser ainda necessário um grande esforço para se ultrapassar as limitações de comportamento [87, 90, 97].

6.4. Dispositivos fotoelectroquímicos

Os dispositivos fotoelectroquímicos têm potencialidades de utilização como conversores de energia radiativa em energia eléctrica. O primeiro estudo de dispositivo deste tipo envolvendo um electrólito polimérico foi realizado por Skotheim [98]. Conforme se observa na Figura 1.9, este dispositivo é constituído pela associação de dois eléctrodos separados por um electrólito contendo um par óxido-redutor, como I^- / I_3^- ou S^{2-} / S_x^{2-} [99-101]. Um dos eléctrodos, o fotoeléctrodo, é um material semiconductor, n-Si [98], p-In [99] ou n-CdSe [101], que quando iluminado estimula a oxidação da forma reduzida, presente no electrólito. No contra-eléctrodo ocorre, simultaneamente, a redução da forma oxidante conjugada. Através do electrólito polimérico difundem-se as espécies envolvidas neste ciclo electroquímico.

O contraeléctrodo tem por isso que ser constituído por um material transparente, com boas características de condução electrónica e electroquimicamente estável ao processo que aí ocorre. Utiliza-se geralmente ITO (InSnO) depositado sobre vidro, pois este é facilmente preparado e é um bom condutor electrónico. A corrosão dos eléctrodos e a degradação do solvente que constitui o electrólito, são as principais causas das deficiências do comportamento destes sistemas.

Apesar destes dispositivos permitirem produzir potenciais superiores a 0.4 V, a intensidade de corrente gerada é profundamente afectada pela resistência interna da célula e em particular pela contribuição devida ao electrólito. As propriedades dos

electrólitos poliméricos permitem a sua aplicação a este tipo de dispositivos pois introduzem ganhos significativos em vários parâmetros de comportamento, como a estabilidade dos eléctrodos e a transparência, assim como uma redução da espessura ocupada pelo electrólito. Os protótipos entretanto estudados, utilizando PEO como componente polimérico do electrólito, apresentam uma reduzida eficiência de conversão de energia (1 a 2 %), mas com um comportamento estável.

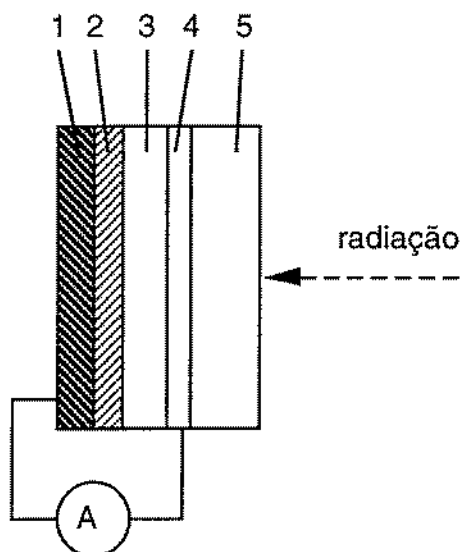


Figura 1.9 Representação esquemática de uma célula fotoelectroquímica utilizando um electrólito polimérico. Legenda. 1- Colector de corrente, 2- Foto-eléctrodo, 3- Electrólito polimérico, 4- Contra-eléctrodo (ITO), 5- Vidro.

6.5. Sensores electroquímicos

As referências bibliográficas disponíveis sobre o desenvolvimento de sensores electroquímicos incorporando electrólitos poliméricos são escassas [102-104]. Um dos exemplos, é de um sensor para a determinação de Na^+ em líquidos [104], que se representa esquematicamente no diagrama **a)** da Figura 1.10. O electrólito polimérico satisfaz as funções de condutor iónico, entre a fase sensível (membrana ou eléctrodo) e o eléctrodo colector, assegurando simultaneamente um bom contacto entre estes dois componentes do dispositivo.

Um outro tipo de aplicação é em sensores de gases, como o desenvolvido por Nagashima *et al* [102,103] para a determinação de NO_2 e que está representado esquematicamente no diagrama **b)** da Figura 1.10. Foi recentemente proposto, por vários autores [105, 106] a utilização de microeléctrodos (eléctrodos com as dimensões

da ordem de nanómetros), como modo de se eliminar uma das principais limitações dos electrólitos poliméricos, a distorção devida à queda óhmica. Como a maioria destes sensores são baseadas em processos electroquímicos e a intensidade de corrente neste tipo de células situa-se na ordem de nA, a qualidade do sinal é afectada pelo valor da resistência interna. Os exemplos mais recentes deste tipo de sensores orientam-se para a aplicação como detectores amperométricos em cromatografia de fase gasosa [106].

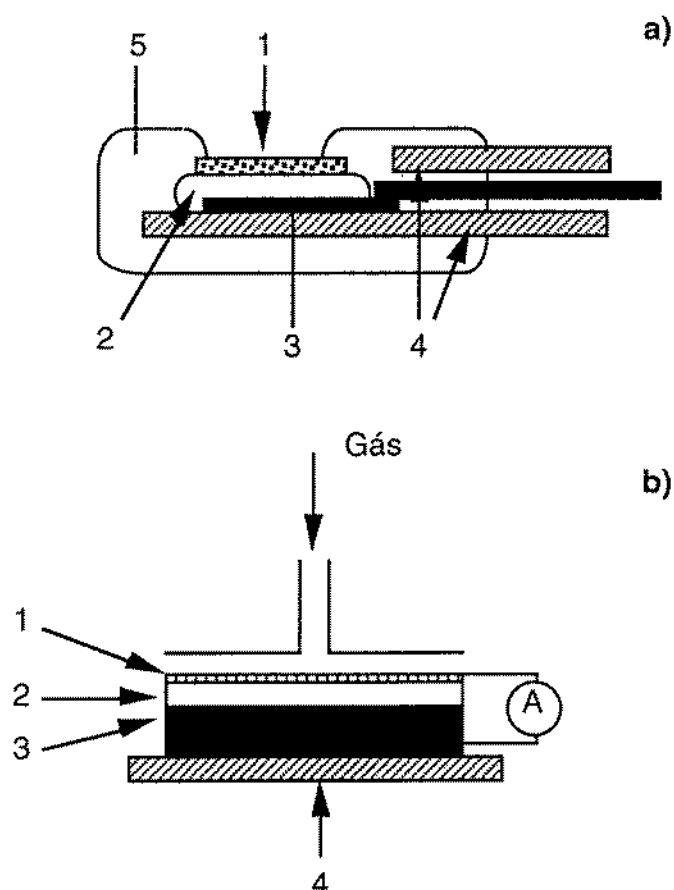


Figura 1.10 Representação esquemática de dois tipos de sensores utilizando eléctrodos de dimensões macroscópicas, a) sensor de Na^+ , em soluções líquidas e b) sensor de NO_2 , em gases.

Legenda: 1- Membrana ou eléctrodo sensível, 2- Electrólito polimérico, 3- Contra-eléctrodo, 4 e 5- Fases isoladoras.

6.6. Supercondensadores

A utilização de electrólitos poliméricos no desenvolvimento de condensadores de elevada capacidade de carga, baseia-se numa célula electroquímica em que as interfaces electrólito/eléctrodo se apresentam puramente capacitivas. Impondo a circulação de

carga através deste sistema produz-se uma deslocação dos iões do electrólito para a vizinhança do eléctrodo. O processo de descarga, que pode originar intensidades de corrente extremamente elevadas (da ordem de mA), conduz ao processo de dispersão da carga acumulada através de cada um dos meios [107].

O electrólito polimérico apresenta algumas vantagens comparativas, associadas ao facto da estabilidade da matriz polimérica se estender por um amplo intervalo de potencial. A amplitude deste intervalo está condicionada pelas características do sal utilizado, atingindo-se os valores mais elevados quando estes envolvem catiões e aniões de elevada razão raio/carga e dificilmente reduzidos e/ou oxidados. Só nestas condições se eliminam possíveis efeitos parasitas, devidos a processos farádicos envolvendo as espécies constituintes do electrólito polimérico. Nos exemplos conhecidos [108-110] utilizam-se como aniões, perclorato ou tetrafluoroboratos (BF_4^-) e como catiões, tetraetilamónio $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ ou tetrabutylamónio $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$.

A eficiência energética destes dispositivos, está limitada por dois factores intrínsecos ao electrólito: a condutividade do material e a solubilidade dos sais. Por esta razão, a adição de agentes plasticizantes, como carbonato de propileno e a utilização de polímeros baseados em PEO ao qual foi fixado poli(metil-metacrilato) permite aumentar não só a solubilidade (0.8 mol dm^{-3}) mas também a condutividade (atingindo $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, a 25°C). Os resultados obtidos por Matsuda *et al* [110], indicam que estes dispositivos apresentam uma capacidade da ordem de 0.5 F cm^{-2} (em cada um dos eléctrodos) e uma eficiência extremamente elevada e extensiva a um largo número de ciclos, com intensidade de corrente de descarga próxima de 1 mA. Estes dispositivos apresentam uma capacidade de retenção de carga, que na escala de tempo, é superior à registada em dispositivos semelhantes, envolvendo electrólitos líquidos.

6.7. Outras aplicações

As outras formas de aplicação de electrólitos poliméricos resumem-se essencialmente à sua utilização como meio de suporte preparativo para a realização de estudos electroquímicos. Murray *et al* [111] utilizando microeléctrodos, foram pioneiros nos estudos da cinética de transferência electrónica de certas espécies orgânicas moleculares com propriedades redox, em células em que a fase electrolítica era um material deste tipo.

Os electrólitos poliméricos revelam as potencialidades de actuar simultaneamente como uma fase que assegura a condutividade a níveis adequados aos estudos electroquímicos e serem um solvente sólido para as espécies moleculares estudadas. A

difusão, nestes materiais, das espécies cujas propriedades electroquímicas são estudadas é suficientemente lenta para permitir estimar valores mínimos limites de processos de auto-transferência de carga [112] ou a avaliação de constantes de difusão de espécies cujos valores se revelam fortemente dependentes da sua concentração [113-115].

Existem ainda várias outras vantagens de utilização deste tipo de suporte electrolítico. Como é possível produzir filmes de reduzidas dimensões, é dispensada a utilização de uma célula com paredes delimitadoras, podendo os filmes actuar como fases, que adsorvam ou desadsorvam, por exemplo reagentes existentes no gás envolvente. As dimensões do filme delimitam os reagentes a um espaço extremamente próximo do eléctrodo. A velocidade de difusão das espécies redox, dissolvidas no filme, podem ser alteradas pela modificação das propriedades do polímero, utilizado como solvente, ou controlando a temperatura.

As principais desvantagens do uso dos electrólitos poliméricos estão relacionadas principalmente, com a reduzida condutividade destes materiais. É assim exigida uma sub-miniaturização dos eléctrodos e das células, para se minimizar as distâncias e a intensidade de corrente eléctrica que os percorrem. Como a difusão neste meios é extremamente lenta, a intensidade de corrente é menos sensível à concentração, à velocidade do processo de transferência electrónica heterogénea e assim como a outros acontecimentos cinéticos de interesse. Tratando-se de meios heterogéneos é ainda necessário desenvolver novas teorias que expliquem o processo de transporte de massa, pois estes são afectados pela forma dos eléctrodos e da célula.

Como comentário final deve-se recordar que os electrólitos poliméricos são uma classe de material com cerca de vinte anos de história. Passado um período de curiosidade inicial seguiu-se um rápido desenvolvimento, estimulado pela descoberta das elevadas potencialidades destes materiais como um condutor iónico alternativo. Nesta fase foram investigados vários polímeros, sais e componentes adicionais e estudados com particular rigor as propriedades mais importantes. Neste momento o maior esforço de investigação neste domínio é realizado em laboratórios ligados a empresas com interesses em áreas como o desenvolvimento de baterias. Continua contudo ainda a haver um espaço para a investigação fundamental, pela via de desenvolvimento de novos materiais, assim como de dispositivos onde estes possam revelar-se aplicáveis.

Referências bibliográficas

1. M. B. Armand, M. J. Duclot, J. M. Chabagno, *2nd International Meeting on Solid State Electrolytes*, St Andrews, Scotland, 1978
2. A. A. Blumberg, S. S. Pollack, C. A. Hoeve, *J. Polymer Science (A)*, **2** (1964) 2499
3. D. E. Fenton, J. M. Parker, P. W. Wright, *Polymer*, **14** (1973) 589
4. C. A. Vincent, *Progress in Solid State Chemistry*, **17** (1987) 145
5. J. Shi, *PhD Thesis*, University of St. Andrews, Reino Unido, 1993
6. G. P. Bierwagen, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1471
7. M. B. Armand, *Solid State Ionics*, **9/10** (1983) 745
8. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: fundamentals and technological applications*, VCH, New York, 1991
9. *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, London, 1987
10. *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, London, 1989
11. P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** (1993) 3187
12. *Electrochemical Science and Technology of Polymers - 1*, ed. R. G. Linford, Elsevier, London, 1987
13. *Electrochemical Science and Technology of Polymers - 2*, ed. R. G. Linford, Elsevier, London, 1991
14. J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **2** (1982) 347
15. ref. [8], cap. 4, pg. 56
16. F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **18/19** (1985) 242
17. P. Lobitz, H. Füllbier, A. Reiche, K. Ambrachtsat, *Solid State Ionics*, **58** (1992) 49
18. B. L. Papke, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1694
19. D. F. Shriver, B. L. Papke, M. A. Ratner, R. Dupon, T. Wong, M. Brodwin, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 83
20. M. Armand, *Advanced Materials*, **2** (1990) 278
21. M. Armand, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88** (1989) 65
22. ref. [8], cap. 3, pg. 46
23. ref. [8], cap. 7, pg. 135-146
24. ref. [8], cap. 7, pg. 131-132
25. R. L. Nafshun, M. M. Lerner, N. N. Hamel, P. G. Nixon, G. L. Gard, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) L153
26. M. Armand, W. Gorecki, R. Andreani, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 99

27. D. Benrabah, D. Baril, J. Sanchez, M. Armand, G. Gard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89** (1992) 355
28. D. Benrabah, J. Sanchez, D. Deroo, M. Armand, *Solid State Ionics*, **70/71** (1994) 157
29. P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendini, C. Poinsignon, M. B. Armand, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 969
30. F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, 1976
31. Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6** (1973) 672
32. M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. P. Vashista, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, North Holland, 1979, pg. 131
33. C. Booth, C. V. Nicholas, D. J. Wilson, *Polymer Electrolyte Reviews -1*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1987, cap. 4, pg. 69
34. D. W. Xia, D. Sholtz, J. Smid, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 221
35. F. Alloin, J. Y. Sanchez, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3303
36. S. Clancy, D. F. Shriver, L. A. Ochrymowycz, *Macromolecules*, **19** (1986) 606
37. R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Kataoka, S. Saito, *Macromolecules*, **16** (1983) 849
38. K. M. Abraham, M. Alamgir, *Materials*, **3** (1991) 339
39. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. E. Austin, H. R. Allcock, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 258
40. F. Rousseau, M. Popall, H. Schmidt, C. Poinsignon, M. B. Armand, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 325
41. W. Wieczorek, K. Such, J. Plochanski, J. Przulski, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 393
42. N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, B. Kumar, A. K. Sircar, *J. Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 857
43. X. Q. Yang, H. S. Lee, L. K. Hanson, J. McBreen, Z. S. Xu, T. A. Skotheim, Y. Yakamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 46
44. C. W. Walker, M. Salomon, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 3409
45. G. K. Jones, G. C. Farrington, A. R. McGhie, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 239
46. D. Baril, Y. Chabre, M. B. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2687
47. ref. [8], cap. 4, pg. 64-78
48. D. Fauteux, *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, 1989, pg. 121
49. G. C. Farrington, R. G. Linford, *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, 1991, cap. 8, pg. 255
50. M. A. G. Martins, C. A. C. Sequeira, *J. Power Sources*, **32** (1990) 107
51. P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **2** (1992) 379

52. P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, *Science*, **262** (1993) 883
53. T. Hibma, *Solid State Ionics*, **9/10** (1983) 1101
54. A. V. Chadwick, M. R. Warboys, *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, 1989, cap. 9, pg. 275
55. S. Schantz, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 6296
56. L. M. Torrel, P. Jacobson, D. Sidebottom, G. Petersen, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1037
57. R. Bergman, A. Brodin, D. Engberg, Q. Lu, C. A. Angell, L. M. Torrel, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2049
58. C. C. Lee, P. V. Wright, *Polymer*, **23** (1982) 681
59. P. V. Wright, *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, 1989, London, pg. 61
60. ref. [8], cap. 4, pg. 64-78
61. T. Shodai, B. B. Owens, H. Ohtsuka, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2978
62. L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. D. Ingram, M. Y. Qureshi, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 49
63. B. Scrosati, *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, 1987, pg. 315-345
64. M. B. Armand, M. J. Duclot, Ph. Rigaud, *Solid State Ionics*, **3/4** (1981) 429
65. ref. [8], cap. 10, pg. 215
66. D. Fauteux, J. Prud'homme, P. E. Harvey, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 923
67. D. Fauteux, *Solid State Ionics*, **17** (1985) 13
68. M. A. Ratner, *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, London, 1987, pg. 173
69. ref. [8], pg. 138, citado de M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, **6** (1963) 97
70. R. D. Armstrong, M. D. Clarke, *Solid State Ionics*, **11** (1984) 305
71. M. Z. A. Munshi, B. B. Owens, *Appl. Phys. Commun.*, **6** (1987) 299
72. J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7** (1982) 81
73. F. L. Tanzella, W. Bailey, D. D. Frydrych, G. C. Farrington, H. S. Story, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 681
74. A. Lauenstein, A. Johansson, J. Tegenfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1819
75. F. Croce, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 255
76. A. Hooper, M. Gauthier, A. Bélanger, *Electrochemical Science and Technology of Polymers - 2*, ed. R. G. Linford, Elsevier, 1991, cap. 9, pg. 375
77. ref. [8], cap. 1

78. M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J. M. Rigaud, M. Armand, D. Deroo, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1333
79. M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer, G. Vassort, M. Armand, *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, Elsevier, 1991, pg. 285
80. T. Koyamada, H. Ishihava, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2173
81. K. Murata, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2177
82. D. Fauteux, A. Massuco, M. McLin, M. van Buren, J. Shi, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2185
83. M. M. Doeff, S. J. Visco, Y. Ma, M. Peng, L. Ding, L. C. De Jonghe, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2205
84. D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 1
85. J. P. Ziegler, B. M. Howard, *Interface*, **3** (2) (1994) 27
85. P. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamental and application*, VCH Publisher, 1995, cap. 3, pg. 42
87. C. G. Granqvist, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 479
88. D. Deroo, *Proc. of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 433
89. J. Nagai, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 383
90. F. Croce, S. Passerini, A. Selvaggi, B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **40/41** (1987) 375
91. S. Pantaloni, S. Passerini, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 53
92. K. Honda, M. Fujita, H. Ishida, R. Yamamoto, K. Oghaki, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 3155
93. S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, A. M. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 3394
94. P. Baudry, M. A. Aegerter, D. Deroo, B. Valla, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 460
95. N. Kobayashi, R. Hirohashi, H. Ohno, E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 491
96. P. Novak, O. Ingnas, R. Bjorklund, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1984) 1341
97. F. Croce, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 225
98. T. Skotheim, I. Lundstron, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 894
99. A. F. Sammels, P. G. P. Ang, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 617
100. O. Ingnas, T. A. Skotheim, S. W. Feldberg, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 332
101. B. Marsan, D. Fauteux, A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 617
102. K. Nagashima, T. Hobo, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 480
103. K. Nagashima, K. Naguro, T. Hobo. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **336** (1990) 571
104. P. Fabry, C. Montero-Otero, M. Armand, *Sensor Actuators*, **15** (1988) 1
105. S. S. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 713
106. J. F. Parcher, C. J. Barbour, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 584

107. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1539
108. T. Kanbara, M. Inami, T. Yamamoto, *J. Power Sources*, **36** (1991) 87
109. M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1730
110. Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa, M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) L109
111. M. Watanabe, M. Longmire, T. T. Woster, H. Zhang, R. W. Murray, *Microelectrodes: theory and applications*, ed. M. I. Montenegro *et al*, Kluwer, 1991, pg. 377
112. L. Geng, R. A. Reed, M. H. Kim, T. T. Woster, B. N. Oliver, J. Egekeze, R. T. Kennedy, J. W. Jorgenson, J. F. Parcher, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 1614
113. H. Satoh, H. Ohno, K. Tokuda, T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, **39** (1994)2261
114. G. Che, S. Dong, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2315
115. J. Xu, G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3303

Capítulo 2

Equipamento, reagentes e procedimentos experimentais

1. Equipamento utilizado na preparação e estudo dos electrólitos poliméricos

1.1. Introdução

O processo de preparação e estudo dos electrólitos poliméricos envolve diversas etapas e operações que exigem condições experimentais apropriadas, pelo que é necessário dispor de equipamento e meios, relativamente pouco comuns.

Identificam-se neste trabalho três tipos distintos de operações: a síntese e preparação dos componentes constituintes dos electrólitos poliméricos, a obtenção do electrólito polimérico na forma apropriada para estudo, e por fim as rotinas dos diversos processos de determinação experimental realizados. Estes três tipos de operações são descritos detalhadamente nas secções deste capítulo.

1.2. Descrição do sistema

As condições experimentais usadas para armazenar, manusear e preparar os componentes dos electrólitos devem assegurar que o ambiente de trabalho apresente um nível mínimo de agentes, ou fontes contaminantes. O principal factor que pode influenciar significativamente as propriedades do electrólito é a presença de água. No

caso dos sais utilizados na preparação dos electrólitos poliméricos, a principal consequência é a modificação do estado de hidratação, pois a extensão deste parâmetro altera as propriedades do electrólito polimérico preparado.

No caso do polímero esse efeito não é tão significativo e o mesmo sucede quanto aos solventes utilizados. Contudo é importante reduzir-se ao mínimo a quantidade de água que estes possam conter, pois é desejável que na adição dos componentes não se introduza qualquer contaminante.

A síntese dos sais utilizados na preparação dos electrólitos poliméricos foi realizada no laboratório, sendo os compostos obtidos, recristalizados e secos. A manipulação e armazenagem destes sais foi realizada em atmosfera inerte e com reduzido teor em água, no interior de um compartimento designado por câmara de luvas. A mistura dos constituintes dos electrólitos poliméricos e o estudo das propriedades físicas e químicas dos electrólitos poliméricos foi realizada nas mesmas condições experimentais.

As câmaras de luvas são compartimentos fechados cuja atmosfera é constituída por um gás inerte (árgon), que apresenta um reduzido teor em água, da ordem de grandeza de alguns ppm. A pressão interna é mantida ligeiramente superior à pressão atmosférica exterior e regulada dentro de valores limites. Qualquer variação registada, acima do valor máximo, é nivelada pela utilização de uma válvula líquida constituída por um borbulhador de parafina. Uma redução da pressão interna é registada por um sensor electromecânico que acciona a válvula de admissão de árgon. O uso deste mecanismo de controlo da pressão interna da câmara de luvas revelou-se um meio extremamente fiável de minimizar a possível entrada de contaminantes, provenientes da atmosfera exterior, e facilitar as operações aí realizadas.

A transferência de equipamento ou materiais de, e para, o interior das câmaras de luvas é realizado através de câmaras de acesso, que dispõem de portas de contacto com o interior da câmara e o exterior. Estas portas estão fechadas de modo a que a atmosfera da câmara de luvas não seja contaminada pelo ambiente exterior. Quando se procede à transferência de objectos provenientes do exterior estes são previamente secos (por exemplo numa estufa), colocados neste compartimento e a porta exterior é hermeticamente fechada. A atmosfera interior do compartimento é sujeita a três ciclos de purga. Designa-se por ciclo de purga à sequência de um período de cerca de 15 minutos, durante o qual se evacua a atmosfera interior, utilizando uma bomba de vácuo, seguido do enchimento com árgon até atingir uma pressão idêntica à da linha de fornecimento. Aquando da transferência de objectos para o exterior é também aconselhado realizar uma purga do compartimento de acesso, mas antes de se colocar o

objecto a ser removido. O objectivo deste procedimento é obviamente, minimizar a introdução de ar e consequentemente de água, na atmosfera da câmara.

As câmaras de luvas dispoem ainda de um sistema de recirculação da atmosfera interna. O objectivo deste sistema era reduzir o conteúdo de água presente na atmosfera da câmara. Cada um dos sistemas era constituído por um cilindro contendo filtros moleculares (tipo 4A) e uma bomba de diafragma. Um dos sistemas era da marca Miller-Howe e o outro foi construído nas Oficinas da UM. Todas as colunas de filtros estavam equipadas com um dispositivo de aquecimento que permitia elevar a temperatura dos filtros moleculares até um valor próximo de 200 °C. Este equipamento acessório destinou-se a facilitar a remoção de a água acumulada nos filtros moleculares contidos nestas colunas. Este processo é geralmente designado por regeneração das colunas. O procedimento seguido consistiu em se realizar periodicamente o aquecimento das colunas (a 200 °C), por um intervalo de tempo de aproximadamente 3 horas. As colunas fabricadas na UM foram regeneradas fazendo passar um fluxo constante de árgon através delas, ao passo que no sistema Miller-Howe, a coluna era mantida ligada à bomba de vácuo.

O sistema foi completado, conforme o esquema incluído na Figura 2.1, por uma linha de vácuo e de uma linha de fornecimento de árgon (Arlíquido, N46) ambas com ligações às três câmaras de luvas. As canalizações foram construídas em tubo de cobre (ou aço inox) de 1/4 de polegada de diâmetro externo, e nas diversas uniões utilizou-se peças de ligação da marca Hoke, em latão ou aço inox. Uma coluna de secagem construída na UM e idêntica à utilizada no sistema de recirculação de uma das câmaras de luvas, foi colocada entre o cilindro do gás e a rede de fornecimento de árgon. O objectivo deste dispositivo era reduzir o teor de água do gás fornecido às câmaras de luvas. A pressão de árgon, no interior desta linha, situou-se a um valor próximo de 1 bar.

1.3. Características das câmaras de luvas

As câmaras de luvas disponíveis apresentavam diferentes dimensões e o tipo de operações realizadas, em cada câmara, eram condicionadas pelas respectivas características. Na Tabela 2.1, estão reunidas algumas das suas características e na Tabela 2.2 as operações para as quais estas se destinavam.

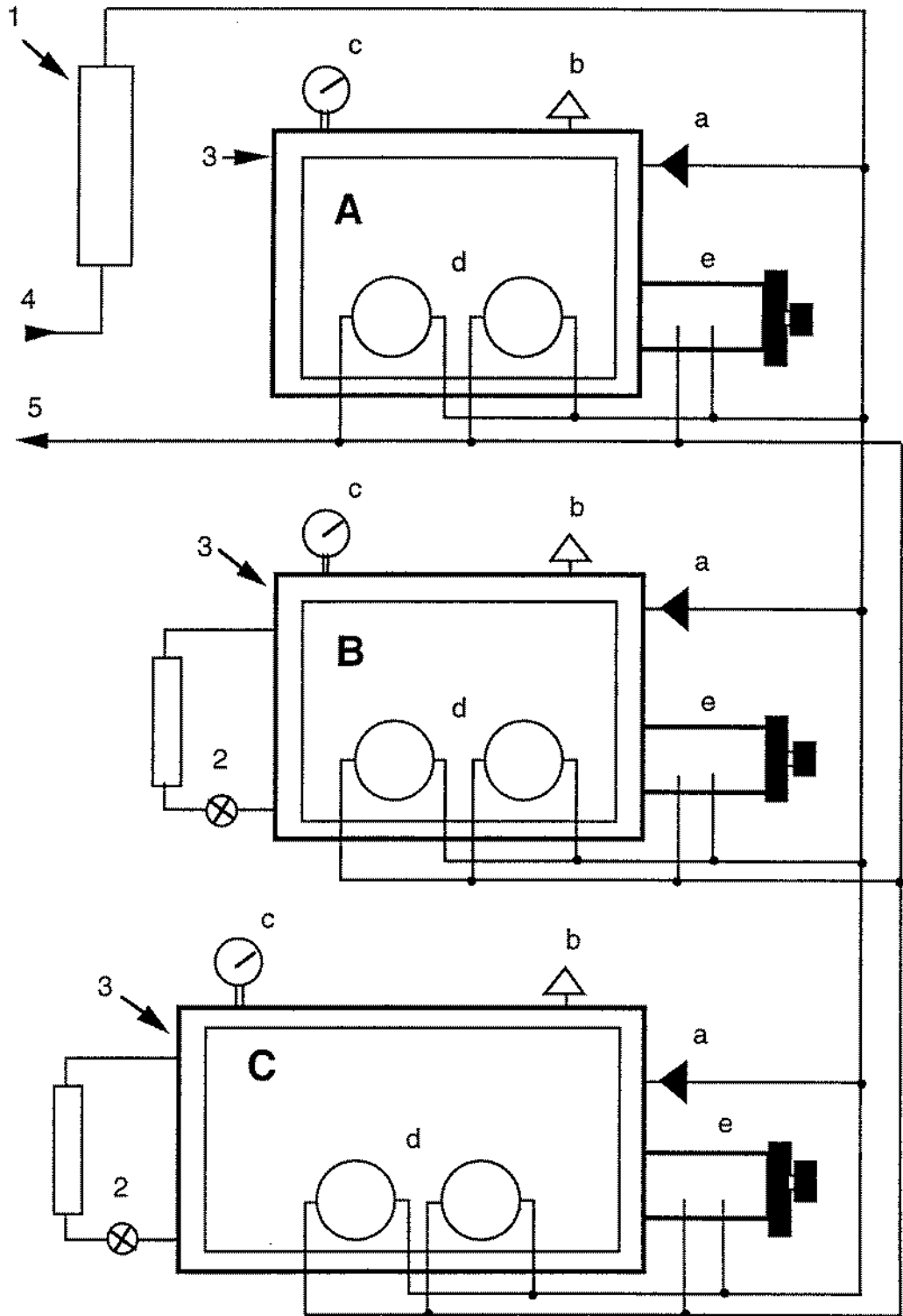


Figura 2.1 Diagrama esquemático do sistema usado na preparação e estudos dos electrólitos poliméricos. Legenda: 1- Coluna de pré-secagem do árgon, 2- Sistemas de recirculação da atmosfera das câmaras de luvas, 3- Câmaras de luvas (A, B e C): a) Válvula de admissão, b) Válvula de escape, c) Manómetro, d) Luvas. e) Compartimento de acesso, 4- Ligação ao cilindro de árgon, 5- Ligação à bomba de vácuo.

Tabela 2.1 Principais características das câmaras de luvas disponíveis.

Características	Câmara de luvas		
	A	B	C
Volume interno (dm ³)	250	360	620
Superfície de trabalho (dm ²)	40	60	90
Superfície das janelas (dm ²)	35(f)+15(s) ^a	40 (f)+ 20 (s)	63 (f)+35 (s)
Iluminação	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Sistema de recirculação	Não	Sim	Sim
Tomada de corrente	Sim	Sim	Sim
Tomadas BNC	3	3	2x3

Nota. a) As câmaras são blocos prismáticos em que a superfície de maior área é constituída por uma janela frontal, de perspex, onde estão fixadas as duas luvas de manipulação. Assim (f) refere-se à janela frontal e (s) à janela situada na superfície superior da câmara.

Tabela 2.2 Principais utilizações das câmaras de luvas.

Câmara de luvas	Principais operações
A (Preparativa)	- Manuseamento e armazenagem de materiais <u>líquidos</u> . - Preparação dos filmes de electrólitos poliméricos, por moldagem.
B (Preparação e manuseamento)	- Homogenização dos constituintes <u>sólidos</u> dos electrólitos poliméricos. - Preparação dos filmes de electrólitos poliméricos por <u>prensagem</u> . - Realização dos estudos utilizando a <u>célula de Hittorf</u> .
C (Armazenamento e medições)	- Manuseamento dos constituintes sólidos dos filmes de electrólitos poliméricos. - Armazenamento e manuseamento dos filmes de electrólitos poliméricos, como por exemplo, a preparação de amostras para análise por ATD. - Realização das determinações de condutividade.

A separação destas operações é justificada por razões de natureza experimental, no sentido de se minimizar a contaminação dos diversos materiais. Reuniu-se para o

efeito, em cada câmara de luvas, os reagentes e os equipamentos tais que se dispusesse das melhores condições para que tal objectivo fosse cumprido.

Devido ao facto de na câmara A se realizarem as operações com líquidos ou matérias voláteis (como por exemplo a cola tipo epoxi), não se justificou a instalação de um sistema de recirculação da atmosfera interna. A presença constante de uma tina contendo pentóxido de fósforo (Merck), destinou-se a reduzir o teor de humidade presente. Nesta câmara procedeu-se à preparação dos electrólitos poliméricos por moldagem. Para esse efeito dispôs-se de uma caixa fechada (com um volume de cerca de 1 dm^3), ligada a uma bomba de diafragma (com um fluxo de $1.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) destinada à recirculação da atmosfera interna desta caixa através de uma coluna contendo filtros moleculares. A constituição deste sistema está esquematizado na Figura 2.2. Os filmes de electrólitos foram assim obtidos por lenta evaporação do solvente (acetonitrilo) de uma solução homogénea (de polímero e sal, no solvente) colocada num molde de Teflon[®].

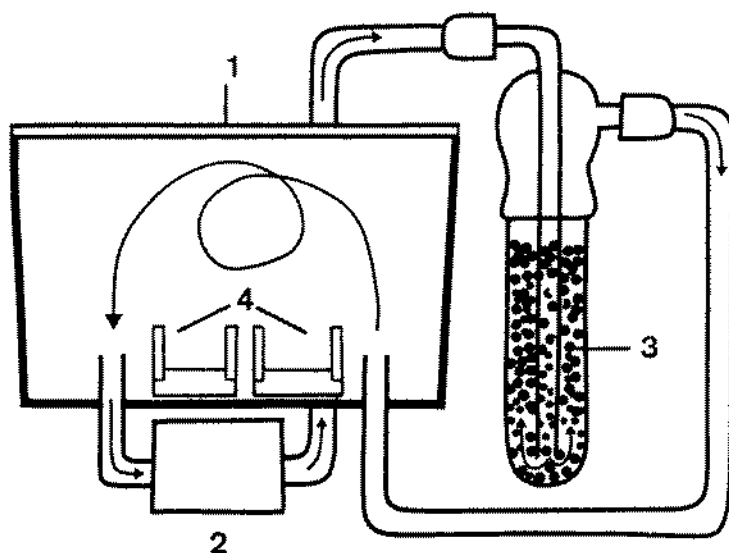


Figura 2.2 Representação esquemática da câmara destinada à evaporação do solvente utilizado na preparação de filmes de electrólitos poliméricos, por moldagem. Legenda: 1- Câmara fechada, 2- Bomba de recirculação, 3- Coluna contendo filtros moleculares tipo 4A, 4- Moldes de Teflon.

Os sistemas de suporte das câmaras B e C asseguravam que as respectivas atmosferas internas apresentassem um reduzido teor em humidade.

Na preparação dos filmes por prensagem, foi dispensada a utilização de quaisquer outros componentes que o polímero e o sal, mas foi exigida uma prensa hidráulica, equipada com uma unidade de aquecimento e equipamento destinado à homogeneização da mistura. Todos estes equipamentos e as diversas operações em que estes foram

empregues exigiam que estivessem colocados e se realizassem numa câmara de luvas, destinando-se para o efeito a câmara B.

Nesta câmara realizou-se também a montagem das células de Hittorf, sendo estes ensaios realizados a temperaturas da ordem de 120 °C. A presença desta célula electroquímica a uma temperatura tão elevada, por um prolongado intervalo de tempo, eram factores incompatíveis com o ritmo e o tipo de operações que eram realizadas na câmara C.

Esta câmara de luvas era o espaço disponível, de maior volume interno e superfície de trabalho, equipado com o sistema de recirculação de melhor qualidade e onde se reuniam as melhores condições experimentais. Aí realizaram-se algumas das operações mais sensíveis de todo o processo de preparação e estudo dos electrólitos. Estas foram essencialmente: o armazenamento dos reagentes após purificados e secos, a transferência dos compostos constituintes do electrólito para os frascos de pesagem, e o armazenamento e a preparação das amostras dos filmes para estudo pelas diversas técnicas utilizadas.

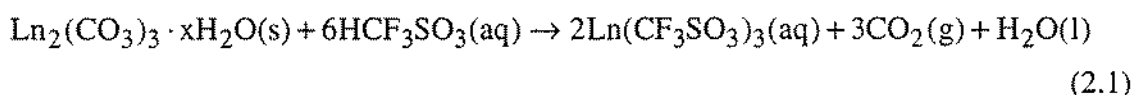
As determinações de condutividade, foram realizadas neste espaço, que à semelhança de todas as câmaras de luvas dispõe, não só de interfaces apropriadas para transmissão de sinais eléctricos entre os instrumentos situados no exterior e a célula electroquímica colocada no interior da câmara de luvas, como também para o fornecimento de energia eléctrica

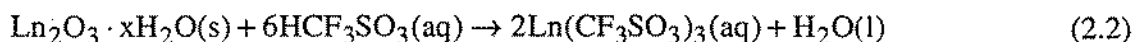
2. Preparação e purificação dos reagentes

2.1. Síntese e purificação dos triflatos de catiões lantanídeos

Os trifluorometanosulfonatos dos catiões lantanídeos ($\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) utilizados na preparação dos electrólitos dos sais de lantânio(III), neodímio(III), cério(III) e európio(III), foram sintetizados a partir de ácido trifluorometanosulfónico e do carbonato, ou óxido do respectivo lantanídeo. Como o ácido trifluorometanosulfónico e os sais de trifluorometanosulfonatos são usualmente referidos na literatura, respectivamente, por ácido trifílico e triflatos, esta designação foi empregue neste trabalho.

As equações químicas que traduzem as reacções de síntese são:





Fez-se reagir uma suspensão do carbonato, ou óxido, do lantanídeo (>99%, em massa), em excesso, com uma solução aquosa do ácido trifílico (>98%, em massa), cuja concentração era próxima de 2 mol dm⁻³ (5 g de ácido em 50 cm³ de água). As soluções foram preparadas utilizando-se água de elevada pureza, obtida a partir de um sistema de purificação (Barnstead, E-pure). A água purificada por este processo apresentou uma resistividade superior a 18 MΩ cm.

A suspensão, mantida sob agitação mecânica, foi arrefecida em banho de gelo durante a adição do ácido. Após esta solução ter sido adicionada em pequenas porções, a mistura foi mantida sob agitação durante o tempo necessário para que o respectivo pH atingisse um valor próximo de 7. Este procedimento demorou cerca de 5 dias. Filtrou-se em seguida a suspensão, inicialmente através de papel de filtro e seguidamente através de um funil de placa porosa (nº 3). Esta última operação foi repetida até se obter uma solução completamente límpida, sendo a água removida num evaporador rotativo.

O sal obtido foi purificado por recristalização utilizando-se água como solvente. O produto foi seco numa estufa a 60 °C e após ter sido triturado, foi então mantido sob vácuo a uma temperatura de 200 °C, num forno de Buchi, durante 7 dias. O produto foi depois rapidamente transferido para um frasco, fechado hermeticamente e armazenado na câmara de luvas.

Roberts *et al* [1] realizaram um estudo sobre o processo de desolvatação dos triflatos de catiões lantanídeos, utilizando duas diferentes técnicas de análise térmica ATG (análise termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial). As amostras foram inicialmente mantidas numa atmosfera de humidade controlada, de modo a que os sais atingissem um máximo de hidratação. Concluíram que os referidos sais apresentavam, na forma quimicamente mais estável, nove moléculas de água de solvatação. Identificaram os passos e as temperaturas a que ocorre a desolvatação. Estes resultados estão reunidos na Tabela 2.3.

As amostras de sais sintetizados e purificados foram previamente mantidas durante uma semana, num exsiccador onde existia uma solução saturada de cloreto de cálcio. O objectivo do procedimento seguido foi obter-se sais com idêntico estado de hidratação. Foi possível assim estimar a quantidade relativa de cada um dos componentes e comparar os resultados obtidos na análise com os valores teóricos esperados. A análise dos produtos sintetizados nos nosso laboratório foi realizada no *Chemistry Department-UMIST*.

Determinou-se, por análise elementar, a composição relativa de alguns elementos (C, H, S, F) e por espectroscopia de absorção atómica a quantidade relativa de

lantânídeo. Os resultados obtidos confirmaram a elevada pureza dos compostos sintetizados, indicando que estes apresentavam um grau de pureza superior a 99 % (em massa).

De acordo com os referidos dados da Tabela 2.3, para se conseguir a completa remoção das moléculas de água de solvatação dos sais preparados foi necessário manter o sal a uma temperatura superior a 180 °C. Os sais foram mantidos durante cinco dias sob vácuo, utilizando num forno Buchi TO-50, à temperatura de 200 °C. Nestas condições assegura-se a completa remoção das moléculas de água de solvatação e previne-se a possível decomposição do sal. Tratando-se de sais muito higroscópicos tomou-se particular atenção às condições de armazenamento do produto obtido, utilizando-se a câmara de luvas C.

Tabela 2.3 Dados obtidos [1], por análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), para as temperaturas de desidratação e decomposição de triflatos de catiões lantânídeos, nona-hidratados.

Ln(CF ₃ SO ₃) ₃	La ³⁺	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Eu ³⁺
ATG				
Desidratação	90 (7) ^a	90 (7)	90 (7)	95 (6)
	150 (2)	150 (2)	150 (2)	140 (2)
				167 (1)
Decomposição	420	450	435	442
ATD				
Desidratação	110	105		
	209			
Decomposição	455	408	425	

Nota: a) Entre parêntesis indica-se o número de moléculas de água de solvatação que são libertadas.

2.2. Perclorato de lítio

O reagente fornecido apresentava-se na forma de um sal hidratado (Merck, p. a.) com aproximadamente 9 moléculas de água de solvatação, pelo que foram exigidos cuidados especiais para se obter um composto completamente seco. Para reduzir os possíveis riscos de explosão, este processo foi realizado em dois passos. Num primeiro

passo começou-se por colocar cerca de 5 g do composto numa cadinho de pesagem, mantendo-se num forno Buchi a 100 °C, sob vácuo. Decorrida a evaporação da água de condensação acumulada nas paredes da ampola do forno, aumentou-se gradualmente a temperatura até 120 °C, mantendo-se o aquecimento durante um dia. Após arrefecimento este produto foi então cuidadosamente removido da cápsula de pesagem e triturado em pequenas quantidades, até se obter um pó finamente dividido. O composto obtido foi armazenado num frasco hermético, na câmara de luvas. Por este procedimento resta provavelmente alguma água de solvatação. A completa secagem do sal foi realizada somente imediatamente antes de se proceder à sua utilização na preparação dos electrólitos poliméricos, manuseando-se uma pequena quantidade, cerca de 1 g. Este composto foi transferido para um frasco de vidro e a secagem foi realizada sob vácuo, a uma temperatura de 200 °C, por um período de uma semana, sendo para tal utilizado um forno Buchi. Terminado este procedimento e arrefecida a amostra o frasco foi rapidamente removido do forno, fechado e armazenado na câmara de luvas C.

2.3. Acetonitrilo

O acetonitrilo foi utilizado como solvente na preparação dos electrólitos poliméricos baseados em PMEO e PEO, pelo processo de moldagem. O reagente utilizado (Aldrich, p/ HPLC) é um líquido incolor, de elevada pureza, apresentando, segundo informações do fabricante, menos de 30 ppm de água conforme é embalado.

Como se confirma pelos resultados apresentados no capítulo 3, a análise comparativa das propriedades de filmes preparados, por moldagem, envolvendo exclusivamente PEO, revelou que estes se apresentam dependentes do processo usado na purificação do solvente.

Dos resultados obtidos concluiu-se que o procedimento mais apropriado para purificar o acetonitrilo consistia em mantê-lo em contacto com filtros moleculares, previamente lavados com acetonitrilo e secos a 200°C. Este processo de secagem permitia minimizar a quantidade de água que o solvente pudesse introduzir, assim como de outros possíveis contaminantes iónicos.

Na preparação dos electrólitos baseados em PMEO empregou-se acetonitrilo seco segundo idêntico procedimento.

2.4. Poli(óxido de etileno), PEO

Utilizou-se um produto comercial (Aldrich, ref. 18,947-2), com uma massa molecular de 5×10^6 g mol⁻¹. Tratando-se de um material produzido industrialmente apresentava quantidades vestigiais dos resíduos catalíticos e também uma certa dispersão molecular [3]. Como as tentativas de remoção dos contaminantes inorgânicos e de moléculas de menor massa molecular, realizadas por outros autores [4] se revelaram infrutíferas o processo de purificação, utilizado neste estudo, consistiu na secagem, sob vácuo, a uma temperatura próxima de 50 °C, durante cerca de uma semana. O produto então obtido foi colocado numa embalagem selada e armazenado na câmara de luvas C.

2.5. Síntese e purificação de poli[metoxi-*oligo*(óxido de etileno)], PMEO

O processo de síntese seguido foi semelhante ao descrito por Vincent *et al* [5] e inicialmente desenvolvido por Booth *et al* [6].

A síntese do polímero pode ser descrita pela equação,



Utilizou-se como reagente de partida polietilenoglicol, (PEG), cuja massa molecular era de 400 g mol⁻¹, correspondendo a um polímero constituído por cerca de 10 monómeros de óxido de etileno. O produto final obtido foi um copolímero, totalmente amorfo, com uma massa molecular de cerca de 10⁵ g mol⁻¹.

Procedeu-se a uma secagem prévia do polietilenoglicol, mantendo-se para o efeito o líquido em agitação, sob vácuo, durante cerca de 4 horas. Simultaneamente moeu-se aproximadamente 5 g de hidróxido de potássio até se obter um pó finamente dividido. O hidróxido foi transferido, rapidamente, para um balão de vidro no qual foi instalado um agitador mecânico, um condensador e um funil de adição contendo diclorometano. A montagem foi mantida sob um fluxo de azoto constante, destinado a minimizar a presença de humidade.

Após a adição de 20 cm³ de diclorometano, CH₂Cl₂ (Aldrich, p/HPLC), procedeu-se à agitação da mistura mantendo-se a rotação da pá a cerca de 100 r.p.m. Nesta fase do procedimento adicionou-se rapidamente o PEG e observou-se um aumento brusco da temperatura da mistura e uma variação da viscosidade. A adição do

diclorometano, contido no funil, foi efectuada em pequenas porções, até um volume total de cerca de 200 cm³. Com a adição do diclorometano procurou-se manter constante a viscosidade da mistura. Constatou-se um aumento de viscosidade da mistura, registando-se uma redução da velocidade de rotação da pá. O processo de adição de diclorometano demorou cerca de uma hora e meia. A mistura foi mantida em agitação durante mais uma hora. Por fim adicionou-se cerca de 250 cm³ de CH₂Cl₂ para se interromper a reacção. A mistura foi filtrada através de um filtro de porosidade nº 1. Após a remoção do solvente da mistura, realizada num evaporador rotativo, obteve-se um composto gelatinoso e de cor amarela.

Para se proceder à purificação do polímero dissolveu-se 5 g do material obtido em 500 cm³ de tolueno, sendo para tal necessário manter-se a mistura em agitação durante cerca de 2 horas. Adicionou-se 27 cm³ de n-heptano e observou-se a formação de um precipitado. Recolheu-se, por decantação, esta parte da mistura obtida, e após a evaporação do solvente obteve-se uma substância esbranquiçada e de aspecto viscoso.

Na etapa seguinte este composto foi posteriormente purificado por diálise. O principal objectivo deste processo foi remover-se as espécies iónicas presentes, em particular as provenientes do hidróxido, mas também os vestígios de polímeros de menor massa molecular. Procedeu-se, para o efeito, a um prévio acondicionamento de cerca de 30 cm de um tubo de diálise (Sigma D-0655), colocando-o durante duas horas num copo com água destilada (a porosidade deste tipo de membrana permite reter espécies de massa molecular superior a 12000 g mol⁻¹). Preparou-se uma solução aquosa do polímero (1 g em 100 cm³ de água). A solubilização do polímero foi realizada sob agitação demorando cerca de duas horas. Utilizou-se na preparação da solução água purificada no sistema Barnstead, anteriormente referido. A solução foi transferida para o interior do tubo de diálise e colocado num copo contendo água de elevada pureza e mantida em agitação durante duas horas. Decorrido esse intervalo de tempo renovou-se a água no copo e reiniciou-se a agitação. Repetiu-se três vezes este procedimento.

Na fase final do processo de purificação a solução contida no tubo de diálise foi transferida para um balão e a água foi removida num evaporador rotativo, sob vácuo e a uma temperatura de 70 °C. O polímero obtido foi transferido para um outro balão, de menores dimensões, sendo mantido sob vácuo durante 5 horas, para se completar o processo de secagem. O composto recolhido que apresentava uma coloração esbranquiçada, foi transferido para um frasco e armazenado na câmara de luvas C, protegido da luz.

3. Preparação dos filmes de electrólito polimérico

3.1. Introdução

O processo de preparação de um filme de um dado electrólito polimérico foi iniciado pela pesagem das quantidades apropriadas do sal e do polímero. Como não se dispunha de uma balança no interior da câmara, onde se procedia à mistura dos reagentes, foi necessário desenvolver-se um procedimento apropriado para não se contaminar os reagentes durante este processo.

No interior da câmara de luvas C, começou-se por transferir uma dada quantidade de PEO para um frasco de pesagem com tampa, de massa conhecida. Este frasco foi colocado no interior de um outro frasco hermético, de maior capacidade, que era transferido para o exterior. Registou-se a massa do frasco de pesagem e da amostra de polímero contida. O objectivo da utilização de um frasco exterior de maior volume, foi de se minimizar o efeito do abaixamento da pressão no interior da câmara de acesso no frasco que continha a amostra. Evitou-se assim o risco de este se poder abrir durante a purga da câmara de acesso.

As pesagens foram efectuadas numa balança electrónica (Mettler, AT-261), com a precisão de ± 0.01 mg. O conjunto foi transferido para o interior da câmara de luvas e adicionou-se nova quantidade de polímero até se atingir a quantidade desejada. Após se ter completado a transferência de polímero repetiu-se o processo com o sal até se obter uma mistura com a composição apropriada.

Para a preparação dos electrólitos caracterizados por uma concentração de sal inferior a aproximadamente 0.2 mol kg^{-1} (i.e. n superior a 300) a pesagem da massa de sal foi realizada no interior de uma câmara de luvas MBraun, na Universidade de St. Andrews. Utilizou-se uma balança analítica de dois pratos (Sartorius), cuja precisão era de ± 0.001 mg. A massa de sal foi pesada para cadinhos de alumínio, sendo o conjunto posteriormente transferido para frascos hermeticamente fechados. Posteriormente realizou-se a pesagem da quantidade de PEO necessária, segundo o procedimento anteriormente descrito.

3.2. Electrólitos poliméricos baseados em PEO

3.2.1. Preparados por moldagem

O processo de preparação de filmes de electrólitos poliméricos por moldagem foi realizado utilizando um procedimento similar ao descrito por outros autores [7]. Partindo-se de uma massa total de reagentes (PEO e sal) inferior a 0.3 g, transferiu-se o

conjunto contendo a amostra para a câmara preparativa (câmara A), onde se adicionou cerca de 5 cm³ de acetonitrilo, utilizando-se uma seringa graduada. Colocou-se uma pequena barra magnética (5 mm) e selou-se cuidadosamente o frasco exterior com Parafilm[®]. O conjunto foi transferido para o exterior da câmara de luvas, onde foi mantido sob agitação mecânica durante 48 horas. O frasco de maiores dimensões permitiu também que durante este longo intervalo de tempo, a mistura permanecesse isolada da atmosfera ambiente. Terminado este processo de homogeneização obteve-se uma mistura cuja viscosidade e coloração dependia de factores como a natureza do sal e a quantidade relativa de cada componente. O conjunto foi transferido para a câmara de luvas preparativa e o líquido foi distribuído por um ou dois moldes cilíndricos, fabricados em Teflon[®]. Os moldes foram colocados no interior de um compartimento fechado especialmente reservado para a operação de evaporação do solvente. A configuração desse sistema foi descrita na secção 1.3, deste capítulo.

A remoção do solvente foi facilitada por acção de uma bomba de recirculação, de reduzido fluxo, que recirculava a atmosfera da câmara interior através de uma coluna de secagem. Esta estava colocada no interior da câmara de luvas e continha filtros moleculares (tipo 4A) previamente secos, que eram periodicamente renovados.

Após completa evaporação do solvente, os moldes e os respectivos conteúdos, foram transferidos para um forno Buchi TO-51, e mantidos durante cerca de três dias, sob vácuo, a uma temperatura próxima de 55 °C. O objectivo da secagem prolongada do filme sólido, obtido após moldagem, foi reduzir-se ao mínimo a quantidade de solvente presente no electrólito evitando-se a fusão do material. Após este processo transferiram-se os moldes para a câmara de luvas (câmara C) onde se procedeu à separação dos constituintes dos moldes e ao corte e armazenamento dos filmes de electrólito, na forma apropriada para os estudos posteriores.

Conforme foi verificado por outros autores [8], após este tratamento regista-se ainda a presença do solvente, mas a níveis de concentração muito baixos.

3.2.2. Preparados por prensagem

Este método de preparação de filmes de electrólitos poliméricos foi inicialmente utilizado por Gray *et al* [9]. De acordo com a técnica desenvolvida por estes autores, a homegenização da mistura dos componentes foi realizada num moinho de esferas, sendo o vaso mantido mergulhado num Dewar contendo azoto líquido. No processo seguido neste trabalho a homogeneização da mistura foi realizada à temperatura ambiente.

Após a pesagem dos componentes transferiu-se, para a câmara de luvas destinada à manipulação de substâncias sólidas (câmara B), o frasco contendo a mistura dos dois sólidos (PEO e sal). Esta foi colocada num vaso fechado de ágata e agitado durante três períodos, de 20 minutos cada, num moinho de esferas (Specac, Specamill 4000).

Na fase seguinte foram transferidas quatro micro-espátulas da mistura (cerca de 0.1 g) para um molde de prensagem de 13 mm de diâmetro, em aço inox (Specac, 3000). Este conjunto foi introduzido num cilindro de alumínio com uma resistência eléctrica ligada a um controlador de temperatura (Electrometer) destinada ao aquecimento do molde de prensagem. Utilizou-se o equipamento esquematizado na Figura 2.3.

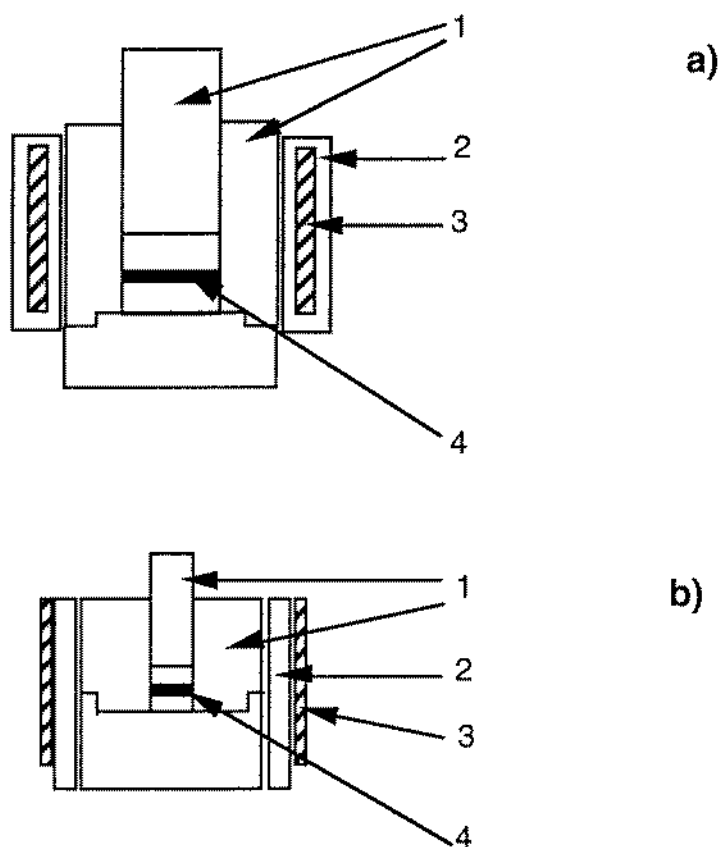


Figura 2.3 Equipamento utilizado para a preparação de filmes de PEO por prensagem, a) Molde de 25 mm de diâmetro e b) Molde de 13 mm de diâmetro. Legenda: 1- Corpo em aço inox, 2- Cilindro em alumínio, 3- Unidade de aquecimento, 4- Filme de electrólito polimérico.

O molde foi colocado numa prensa hidráulica manual (Mestra, modelo P-5) e sujeito a uma pressão de aproximadamente 200 kg cm^{-2} . Após este passo inicial aliviou-se a pressão e ajustou-se manualmente a pressão exercida pelo cursor da prensa sobre o molde. Com este procedimento evitou-se que durante o aquecimento, que foi realizado durante trinta minutos a uma temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ocorresse o derrame da mistura, para o exterior do molde. Terminado esse tempo a unidade de aquecimento foi desligada e deixou-se o conjunto arrefecer durante cerca de doze horas.

Para facilitar a remoção do filme de electrólito polimérico dos discos de prensagem (em aço inox) utilizaram-se chaves ajustadas às formas cilíndricas dos referidos discos. Estas permitiam remover pelo menos um dos discos, sem se danificar o filme de electrólito polimérico. Em certos casos foi necessário empregar uma lâmina de bisturi para se remover o outro disco que se encontrava aderente ao filme. O resultado final do processo descrito foi um disco com uma espessura da ordem de $200 \mu\text{m}$.

Idêntico procedimento foi seguido para a preparação dos filmes de electrólito polimérico necessários aos estudos de determinação do número de transferência. Neste caso os filmes foram obtidos utilizando um molde de prensagem (Specac, ref. 3170) que permitia preparar discos com 25 mm de diâmetro. A quantidade total de amostra necessária para preparar um filme foi de aproximadamente 2 g . A mistura dos sólidos constituintes foi realizada de modo idêntico no moinho de esferas, mas dividindo-se a mistura original em várias fracções, que foram homogenizadas separadamente. Os discos, com uma espessura de aproximadamente 2 mm , foram preparados segundo um procedimento idêntico ao descrito anteriormente.

3.3. Electrólitos poliméricos baseados em PME0

O processo empregue na preparação dos electrólitos baseados em PME0 envolveu, necessariamente, uma fase de homogeneização dos componentes da mistura. A utilização de um processo mecânico é inviável pois o polímero é um material com propriedades elastoméricas. A alternativa escolhida foi utilizar uma fase líquida que servisse como meio dispersante. O processo desenvolvido apresentou semelhanças com o empregue na preparação dos electrólitos baseados em PEO, por moldagem.

A pesagem dos componentes do electrólito (PME0 e de triflato do lantanídeo) foi realizada num balão Quick-Fit de 25 cm^3 . Este foi fechado com um adaptador com válvula, fixado com um anel. Assegurou-se deste modo a hermeticidade do balão durante a transferência de, ou para, a câmara de luvas, em consequência da variação de pressão do compartimento de acesso à câmara.

Em seguida transferiu-se o balão para a câmara de luvas preparativa (câmara A). Adicionou-se cerca de 5 cm³ de acetonitrilo e transferiu-se então o conjunto para uma linha de manipulação sob vácuo, situada no exterior. A mistura foi mantida em repouso durante 2 horas, o que se verificou ser suficiente para se obter uma mistura homogénea.

No fim deste período procedeu-se à evaporação do solvente, que foi realizada numa linha de vácuo e à temperatura ambiente. Em condições típicas este procedimento demorou cerca de 4 horas. O balão foi transferido para a câmara de luvas C, e armazenado envolto em folha de alumínio.

4. Determinação da condutividade do electrólito polimérico

4.1. Fundamentos da técnica de impedâncias

A determinação da condutividade iónica total do electrólito pode ser realizada por várias técnicas mas a mais apropriada baseia-se na utilização da técnica de impedâncias [10]. A potencialidade de utilização desta técnica na determinação da condutividade de um dado electrólito polimérico está baseada na possibilidade de que num sistema electroquímico apropriado é possível separar, no espectro de frequências estudado, a resposta devida ao electrólito e aos processos interfaciais.

As células geralmente utilizadas correspondem a uma montagem de dois eléctrodos separados por um filme de electrólito polimérico, conforme se esquematiza na Figura 2.4. Os materiais utilizados como eléctrodos são condutores metálicos, como aço inox, ouro ou mesmo platina. Os eléctrodos apresentam geralmente a forma de discos de reduzida espessura. Minimizando-se a distância de separação entre os eléctrodos e maximizando-se a área dos eléctrodos, diminui-se a densidade de corrente eléctrica que percorre o sistema. Por este processo procura-se eliminar a possível alteração das propriedades de todo o sistema electroquímico, no decurso do processo de determinação experimental. Nestas condições as interfaces metal/electrólito exibem um comportamento puramente capacitivo, não ocorrendo qualquer transferência de carga eléctrica através da interface. Isto significa que nesta região há uma dupla camada eléctrica, devida à carga eléctrica acumulada em cada uma das fases, electrões no eléctrodo e iões no electrólito, o que lhe confere as características físicas idênticas a um condensador eléctrico.

A principal consequência destes fenómenos é de que a diferença de potencial eléctrico medido entre os eléctrodos, E , pode variar de acordo com a distribuição de carga em cada uma das interfaces electrólito/eléctrodo. Na relação descrita pela equação

(2.4) o termo E , corresponde ao valor da diferença de potencial através do electrólito, acrescido da queda de potencial junto a cada um dos eléctrodos,

$$E = \Delta E_{i,1} + \Delta E_{ep} + \Delta E_{i,2} \quad (2.4)$$

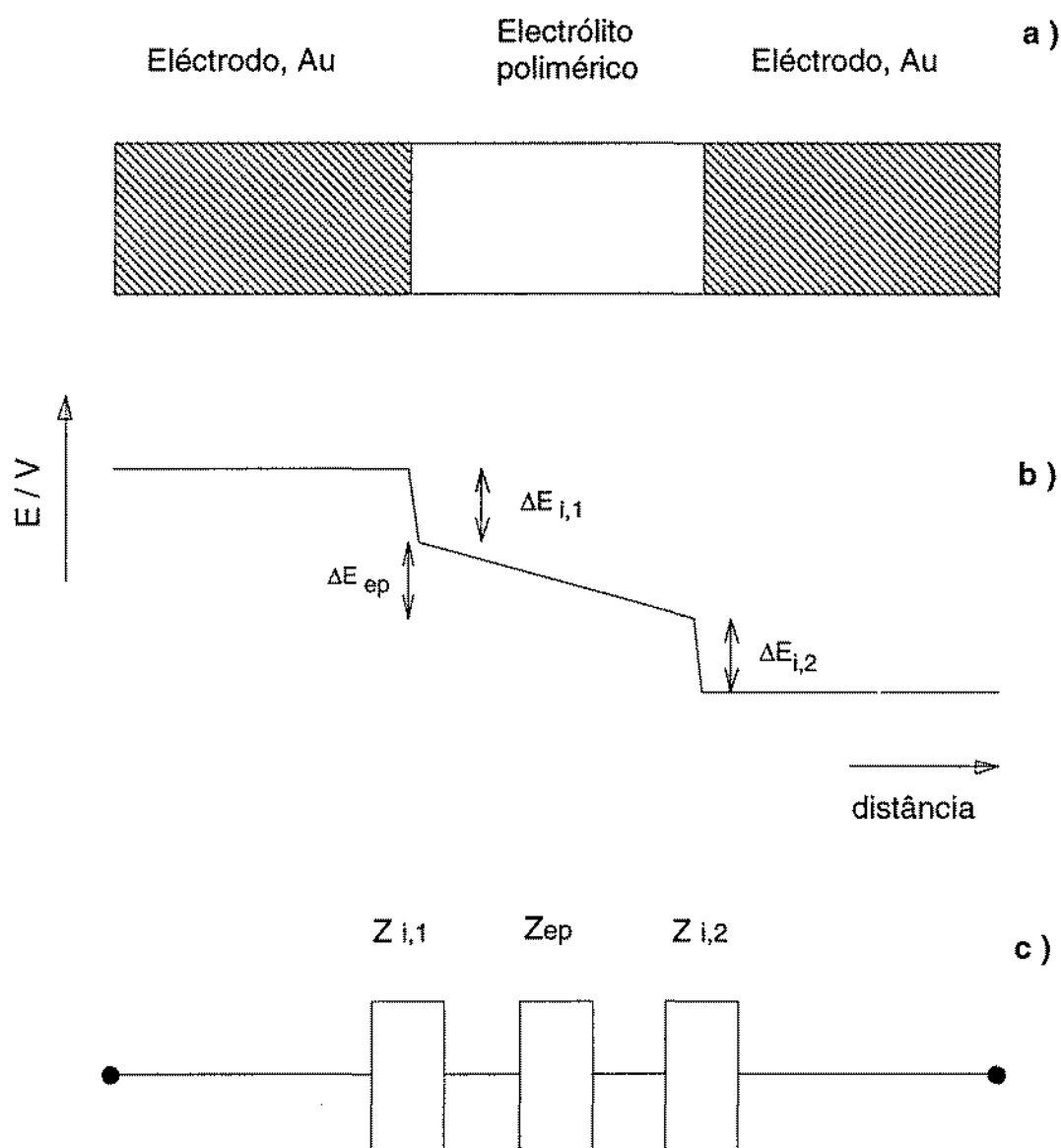


Figura 2.4 Constituição da célula electroquímica utilizada na determinação da condutividade do electrólito polimérico pela técnica de impedância: a) Composição do sistema, b) Perfil de potencial eléctrico, c) Componentes eléctricos do sistema electroquímico.

Na maioria dos casos é impossível estimar o valor de cada um dos termos interfaciais, pelo que se procura, experimentalmente, um meio de se minimizar a sua importância relativa. Na técnica de impedâncias é aplicado um potencial eléctrico periódico de pequena intensidade e de frequência variável, entre os dois eléctrodos do sistema electroquímico, e é registada a intensidade de corrente eléctrica que é produzida. A razão entre o potencial eléctrico aplicado $E(t)$ e a intensidade de corrente eléctrica que percorre a célula, $I(t)$ é designada por impedância $Z(\omega)$, definida pela equação (2.5).

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{\Delta E \sin(\omega t)}{\Delta I \sin(\omega t + \varphi)} \quad (2.5)$$

Formalmente e por óbvias razões de simplificação esta função é expressa segundo a equação (2.6) em que $|Z|$ representa o módulo da impedância e ω é proporcional à frequência do potencial eléctrico aplicado.

$$Z(\omega) = |Z| (\sin(\omega) - j \cos(\omega)) \quad (2.6)$$

Após substituição de variáveis, esta função é transformada numa representação no plano complexo ($x, -jy$), segundo,

$$Z(\omega) = Z' - j Z'' \quad (2.7)$$

Com o recurso ao equipamento apropriado, obtem-se para um conjunto discreto de valores de frequência do sinal aplicado, o valor de cada uma destas duas componentes, a componente real (Z') e a componente imaginária (Z''), conforme se esquematiza na Figura 2.5.

A análise do espectro de impedância obtido, para um dado sistema electroquímico, é realizada utilizando um modelo físico exacto a que se designa por circuito eléctrico equivalente [11]. Assim cada um dos vários possíveis processos electroquímicos acima referidos, de natureza interfacial ou relativos à fase homogénea, são descritos nesse modelo por um elemento, ou associação de elementos eléctricos, que apresente idêntica variação da função impedância no mesmo intervalo de frequências.

De acordo com o proposto por vários autores o circuito equivalente que quantifica os processos enumerados é descrito conforme se apresenta na Figura 2.6 [12]. As interfaces electrólito/eléctrodo são puramente capacitivas e o electrólito é descrito como

um condutor com uma dada resistência. A equação genérica da impedância total deste circuito equivalente será,

$$Z = Z_{ep} + Z_{i,1} + Z_{i,2} \quad (2.8)$$

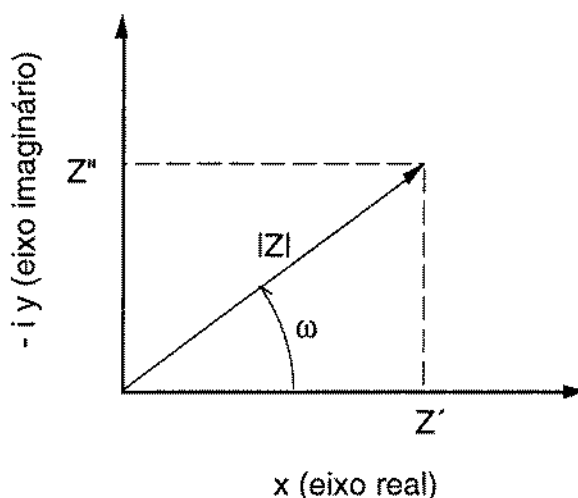


Figura 2.5 Representação da função impedância no plano complexo (representação de Argand).

A expressão matemática, exacta e completa desta função é extremamente complexa, mas nas condições em que $C_{i,1} \approx C_{i,2}$, (isto é, as interfaces metal/electrólito são semelhantes) esta pode ser reduzida a duas funções mais simples, correspondentes a cada um dos intervalos extremos de frequência, segundo se apresenta na Figura 2.6.

A altas frequências, a impedância é dominada pela resposta do circuito constituído pela associação em paralelo, dos elementos que descrevem o comportamento do electrólito polimérico. A baixas frequências, como $1/\omega C_{ep}$ é muito maior que R_{ep} , o circuito reduz-se à associação em série da resistência do electrólito, R_{ep} , com o condensador que descreve o comportamento das interfaces entre o electrólito e os eléctrodos, C_i .

A representação gráfica, para um intervalo de frequências suficientemente amplo registaria que, a altas frequências, os pontos estariam dispostos sobre um arco de circunferência, que intercepta o eixo real na origem e a um valor R_{ep} . Observar-se-ia ainda que, por diminuição do valor da frequência, estes passariam a dispor-se sobre uma recta de declive vertical tangente à circunferência, no eixo real.

Reduzindo a análise dos resultados experimentais com base neste modelo de comportamento, e assumido que o electrólito polimérico, presente na célula em estudo,

é um meio homogêneo com uma condutividade σ_{ep} e uma constante dielétrica ϵ , é possível determinar a condutividade da amostra estudada.

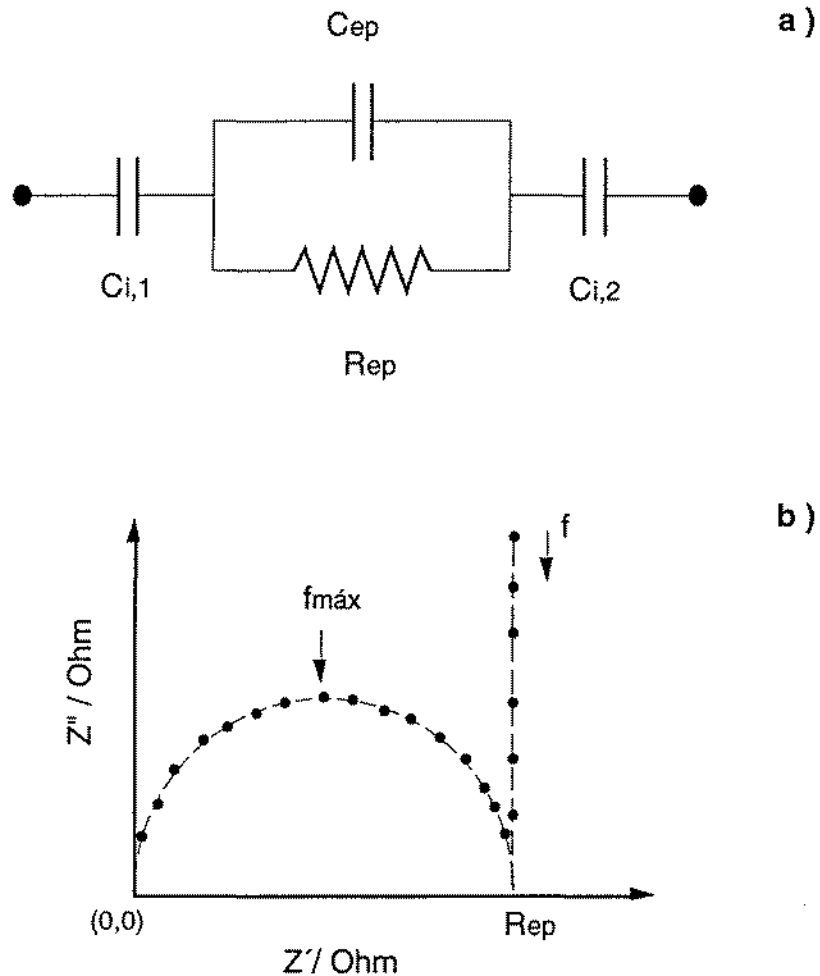


Figura 2.6 Representação esquemática da célula (representada na Figura 2.4) utilizada na determinação da condutividade de um electrólito polimérico a), circuito equivalente proposto e b) resposta em frequência ideal obtida num intervalo de frequência entre 1Hz e 65 kHz, a um potencial DC aplicado próximo de 0 V.

Segundo esta hipótese de comportamento ideal do electrólito polimérico, a correspondente resposta em frequência é descrita como um circuito eléctrico envolvendo a associação, em paralelo de uma resistência eléctrica, R_{ep} , e de um condensador de capacidade geométrica, C_{ep} , conforme se descreve na Figura 2.6. Este último termo é atribuído às características dieléctricas do electrólito.

A resistência do electrólito, compreendida entre os dois eléctrodos, paralelos, de área A , e separados pelo electrólito, com uma espessura, d , é dada por:

$$R_{ep} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{A} \quad (2.9)$$

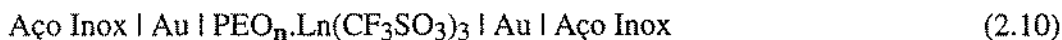
Assim, calculado o valor da resistência da célula, que é numericamente igual ao diâmetro da circunferência, e conhecidas as dimensões da constante da célula, o valor da condutividade pode ser obtido da equação (2.9).

Como se utiliza usualmente, uma célula electroquímica cuja forma e área dos eléctrodos é constante, a razão d/A , designada por constante da célula, é um valor constante para uma dada célula electroquímica, mas que é necessário ser determinado.

4.2. Composição e características da célula electroquímica

4.2.1. Electrólitos poliméricos baseados em PEO

A célula desenvolvida para a determinação da condutividade a diferentes temperaturas, esquematicamente representada na Figura 2.7, pode ser descrita como:



Dois peças, maquinadas em aço inox (indicadas na referida figura com o número 3), actuam simultaneamente como contactos eléctricos e asseguram que o espaço ocupado pelos discos de ouro e pelo electrólito polimérico é mantido constante no intervalo de temperatura em que se realizou a determinação de condutividade. A temperatura da célula foi controlada pelo forno Buchi e registada utilizando um termómetro electrónico digital (Fluke) com um termopar, tipo K, colocado em contacto com o bloco de suporte da célula.

O electrólito polimérico ocupou uma secção cilíndrica, cujo diâmetro e espessura eram conhecidos com rigor. Estas dimensões estavam limitadas pela área e espessura dos discos de ouro (Goodfellow, pureza >99,9%) entre os quais o electrólito foi mantido comprimido. As dimensões dos blocos fabricados num material cerâmico (Macor®) e das peças de contacto eléctrico, foram ajustadas de modo a que a distância máxima a que estas duas peças em aço inox se podiam aproximar, fosse mantida constante.

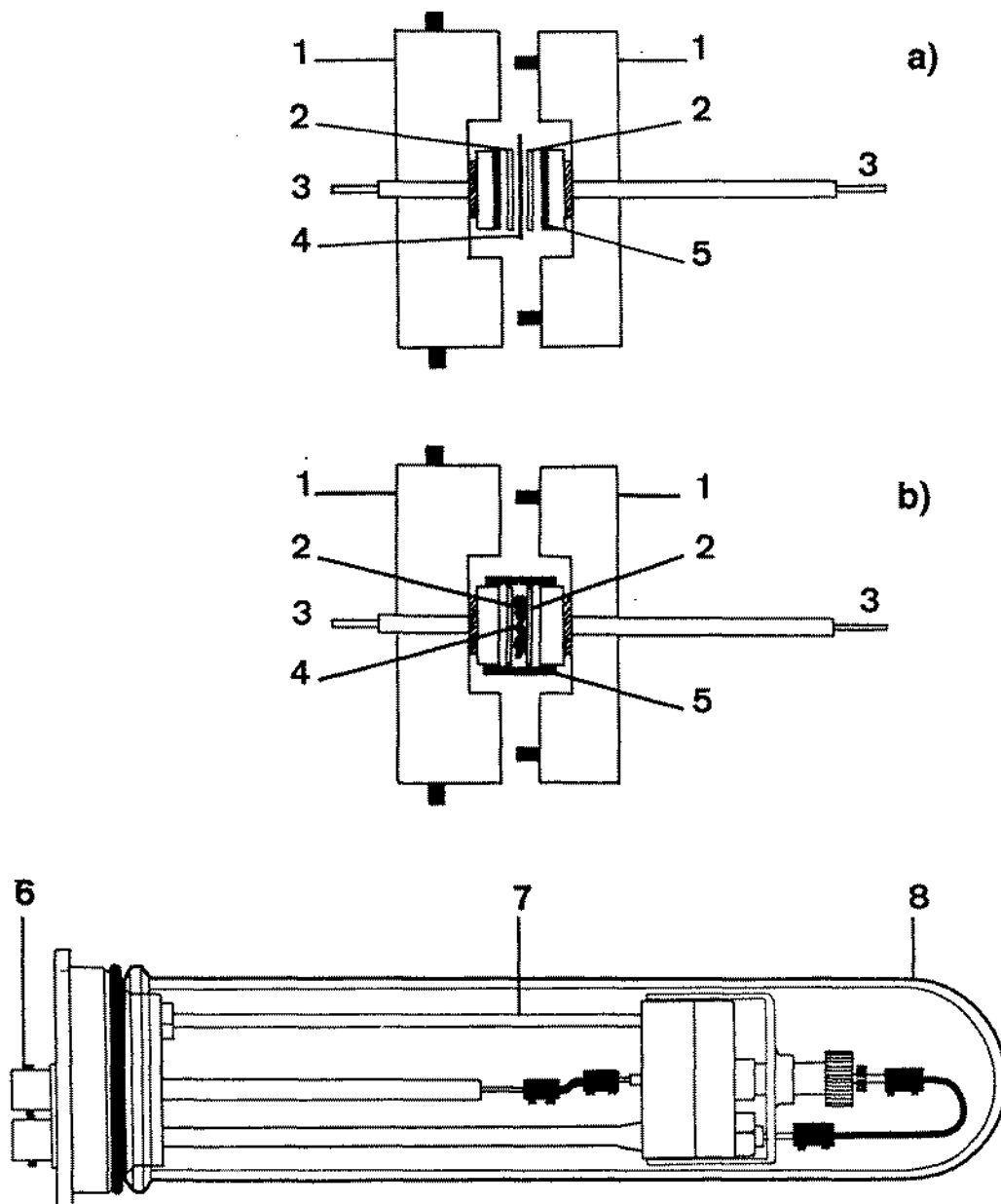


Figura 2.7 Esquemas das células electroquímicas utilizadas na determinação da condutividade dos filmes de electrólitos poliméricos baseados em a) PEO e b) PMEO.

Legenda: 1- Corpo em Macor, 2- Discos de ouro, 3- Contactos eléctricos, 4- Filme de electrólito polimérico, 5- Anilha em Teflon (célula a) e tubo em Teflon (célula b), 6- Contactos BNC, 7- Termopar, tipo K, 8- Ampola Buchi.

Os discos de ouro apresentavam um diâmetro de 10.0 mm e uma espessura (d_j) próxima de 200 μm . Para uma dada célula, assumindo que o conjunto do electrólito e dos discos de ouro ocupa totalmente a secção cilíndrica situada entre os colectores em aço inox, a razão entre a espessura, d_{ep} (em cm) e a área, A_{ep} (em cm^2), do filme é um

parâmetro constante, designado, usualmente, como constante da célula. Este parâmetro experimental (expresso em cm^{-1}) é calculado pela equação (2.11),

$$k = \frac{d_{ep}}{A_{ep}} \quad (2.11)$$

A espessura do filme e a área de electrólito polimérico é determinada, respectivamente pelas dimensões da célula e pela geometria dos discos. Por estas razões a equação anterior pode ser expressa como função dos parâmetros da célula cujo valor tem que ser determinado para cada uma das experiências.

$$k = \frac{(d_{total} - d_1 - d_2)}{\pi (0.5)^2 10^4} \quad (2.12)$$

Determinou-se a espessura dos discos de ouro (d_1 e d_2 , em μm) com um micrómetro digital (Mitutoyo, MDC-25P). Após se ter procedido à montagem de célula (descrita na secção 4.3.1) determinou-se a espessura total do conjunto do filme e dos discos (d_{total} , expressa igualmente em μm). Este conjunto assegura que os discos de ouro se apresentavam totalmente alinhados, que os colectores de corrente eram mantidos permanentemente nas posições de máximo afastamento e que o espaço situado entre eles foi completamente ocupado pelo conjunto dos discos de ouro e do electrólito. Reunidas estas condições foi possível conhecer-se, com rigor, o valor da constante da célula e garantir que este permanecesse constante, para uma dada célula, em todo o intervalo de temperatura em que o estudo foi realizado.

4.2.2. Electrólitos poliméricos baseados em PME0

A célula desenvolvida para a determinação da condutividade a diferentes temperaturas, está esquematicamente representada na Figura 2.7. Conforme se observa, nesta figura, esta célula pode ser descrita de acordo com o esquema (2.13).



Os electrólitos poliméricos baseados em PME0 apresentavam-se na forma de gomas e verificou-se que a viscosidade variava significativamente com a temperatura e com a composição. Como consequência destas propriedades assistiu-se, em certos

casos, ao derrame do electrólito. Foi por isso necessário desenvolver um suporte para que se eliminasse as consequências deste efeito nas dimensões da constante da célula. O suporte desenvolvido apresentava uma única diferença, relativamente ao utilizado para o estudo dos filmes de PEO. O conjunto dos colectores de corrente, discos de ouro e amostra de electrólito foram colocados no interior de um tubo de Teflon cujo diâmetro interno foi rigorosamente ajustado às dimensões dos discos.

A distância de separação entre os eléctrodos foi aumentada para um valor próximo de 400 μm , para evitar qualquer contacto entre os discos de ouro, e o comprimento do tubo de Teflon foi ajustado à distância entre os blocos de Macor. Procurou-se assim que este espaço fosse mantido constante e completamente preenchido pelo conjunto das peças, dos discos de ouro e da amostra de electrólito. No tubo foi maquinado um pequeno orifício situado a uma posição equidistante das extremidades destinado a assegurar a extrusão do excesso inicial de electrólito polimérico.

4.3. Preparação e montagem da célula

4.3.1. Electrólitos poliméricos baseados em PEO

Os filmes preparados a partir do PEO, por prensagem ou por moldagem, e utilizados nas determinações apresentavam inicialmente uma espessura superior ao espaço disponível entre os eléctrodos de ouro. Foi necessário proceder ao ajuste da sua espessura e da posição entre os referidos discos de ouro, antes de se iniciar as determinações.

O conjunto dos eléctrodos e do electrólito foi inicialmente sujeito a um aquecimento até uma temperatura próxima dos 70 °C, procedendo-se gradualmente, a um aumento da pressão exercida pelos contactos em aço inox. Procurou-se assim ajustar o material do electrólito polimérico ao espaço disponível entre os eléctrodos de ouro, sem os danificar. Quando o conjunto atingiu a forma e as dimensões apropriadas foi mantido durante mais 5 horas, a uma temperatura de 100 °C, para se assegurar um bom contacto eléctrico do electrólito aos discos de ouro.

Na etapa final da preparação da célula removeu-se o excesso de electrólito, para se evitar o contacto deste com os colectores em aço inox. Deixou-se, por fim, arrefecer a célula durante a noite até atingir uma temperatura próxima de 20 °C. As determinações de condutividade foram iniciadas no dia seguinte, isto é, cerca de 17 horas após se ter interrompido o aquecimento.

4.3.2. Electrólitos poliméricos baseados em PME0

Os electrólitos poliméricos preparados a partir de PME0 eram materiais com um aspecto viscoso e facilmente moldáveis. Foi por isso dispensável o tratamento da amostra, descrito para os sistemas baseados em PEO. O processo de preparação da célula iniciou-se pela determinação da espessura dos discos de ouro, colocando-se, em seguida, uma dada quantidade de electrólito entre os dois discos. O ajuste da posição dos discos ao espaço compreendido entre os colectores de corrente foi realizado por progressivo aperto dos blocos da célula. Um cuidado especial foi posto na verificação da posição do orifício do tubo de Teflon. Este foi colocado de modo a ficar direccionado para a parte superior. Assim o excesso de electrólito extrudido foi facilmente removido e a registada variação de viscosidade não provocou o derrame deste material para fora da célula.

4.4. Sistema utilizado nas determinações de condutividade

4.4.1. Equipamento

O sistema utilizado neste tipo de estudos está esquematicamente representado na Figura 2.8. Este era constituído por um PC (Unysis, PW400), equipado com uma interface paralelo IEEE-488 (BBS, GPIB-1000). Este microcomputador realizava as funções de controlo dos instrumentos utilizados nas determinações e permitiu a aquisição e armazenamento dos dados experimentais.

Uma interface electroquímica (Solartron, 1286ECI), foi utilizada como potenciostato, e um analisador de resposta em frequência, (Solartron, 1250FRA) realizou as funções de fonte geradora do sinal eléctrico de frequência variável, aplicado à célula, e de instrumento de análise dos sinais eléctricos produzido. Um "plotter" (Roland, modelo DXY-980A) ligado ao computador por uma interface Centronics, foi utilizado para se obter uma cópia do gráfico de impedância.

4.4.2. Software

Nas rotinas envolvidas no processo de determinação da resposta em frequência do sistema electroquímico estudado utilizou-se um programa desenvolvido por outros autores (PEGS - *Polymer Electrolyte Group of Scotland*). Este programa (escrito em linguagem Pascal) permitiu assegurar o controlo da interface electroquímica e do

instrumento de análise da resposta em frequência. A transferência, para o computador e posterior armazenagem em suporte magnético, dos valores das componentes de impedância determinados experimentalmente, foram também realizadas por este programa.

O tratamento destes dados foi efectuado utilizando o programa EQUIVCRT, desenvolvido por Boukamp [13]. A determinação dos vários parâmetros exigidos para o cálculo da condutividade do electrólito polimérico, foi feita a partir da análise do gráfico da variação dos componentes de impedância (ou admitância) obtidas no intervalo de frequências no qual se realizou a determinação.

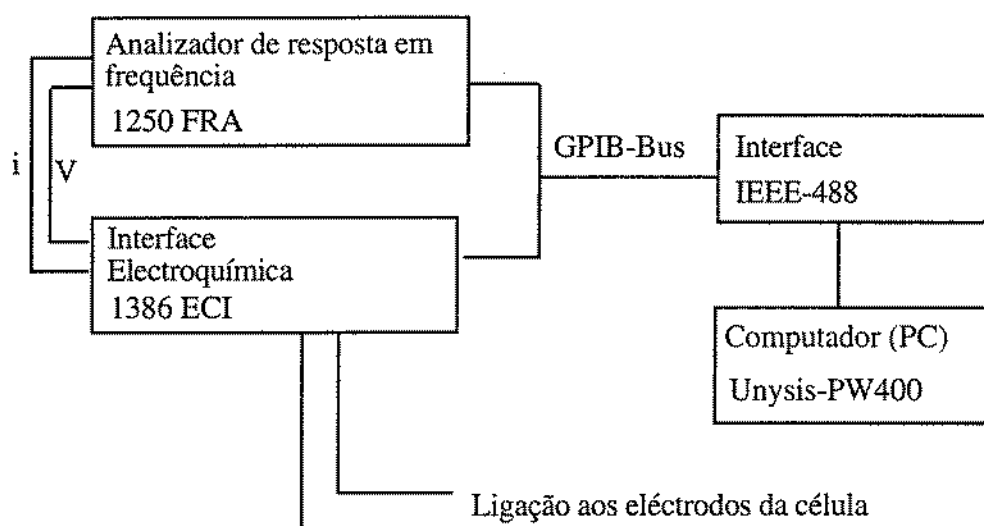


Figura 2.8 Esquema da montagem dos instrumentos e equipamentos utilizados na determinação da condutividade de electrólitos poliméricos pela técnica de espectroscopia de impedâncias.

4.4.3 Condições de realização das determinações

As determinações de condutividade dos electrólitos poliméricos foram efectuadas numa célula mantida num regime de temperaturas crescentes, entre 20 e 100 °C, a intervalos de 5 a 10 °C. Entre cada determinação aguardou-se o tempo necessário para o sistema atingir uma temperatura estacionária (cerca de 45 minutos). Durante o intervalo de tempo em que se procedeu ao varrimento de frequências necessárias à determinação experimental (entre 1 a 3 minutos) a variação de temperatura não ultrapassou os 0.2 °C.

Determinou-se a impedância da célula num intervalo de frequências compreendido entre 65000 e 0.5 Hz, percorrido no sentido decrescente de frequências.

O programa de determinações dos componentes da impedância realizou medições discretas a 50 valores diferentes de frequência. Utilizou-se um sinal eléctrico sinusoidal de 25 mV de amplitude, em condições semelhantes às realizadas por outros equipas que empregaram a mesma técnica experimental.

5. Estudos realizados por análise térmica diferencial

5.1. Fundamentos da técnica

A técnica de análise térmica diferencial, designada neste trabalho pelas iniciais ATD, é vulgarmente referida na literatura pelas iniciais DTA, correspondentes à sua designação em inglês, *Differential Thermal Analysis* [14-16]. Nesta técnica é registada a diferença de temperatura, ΔT , entre a amostra analisada (T_a) e uma referência (T_r), em função do programa de variação de temperatura aplicada ao forno, onde estas estão colocadas. Estas estão encerradas em cadinhos apropriados (neste caso de alumínio) colocadas no interior do forno, em contacto com os sensores térmicos.

Ocorrendo na amostra em estudo um dado processo térmico, a respectiva temperatura apresentará durante um dado intervalo de tempo, uma pequena diferença relativamente à temperatura da amostra de referência, termicamente inerte. Se o processo for endotérmico a temperatura da amostra será inferior à da referência, e a relação será oposta quando o processo for exotérmico. O registo de ΔT em função da temperatura do forno apresentará assim, no primeiro caso, uma variação no sentido negativo e no sentido positivo no segundo caso.

O registo desta grandeza em função da temperatura do forno, descreve nas situações referidas picos cuja a altura, posição e área estão relacionadas com diversos parâmetros experimentais, ou então uma variação da posição da linha de base. Na Figura 2.9 apresenta-se a forma de um possível termograma obtido por ATD, onde se registam alguns dos principais processos térmicos que podem ser registados. A explicação das diversas formas de variação registadas está descrita na literatura [14-16].

Conforme se observa na Figura 2.10, onde se esquematiza a forma obtida para um processo térmico que envolva uma variação de entalpia (neste exemplo um processo endotérmico) a grandeza que pode ser determinada com maior facilidade e rigor é a temperatura a que se situa do máximo do pico, $T_{m\acute{a}x}$. Este parâmetro corresponde, num processo endotérmico, à situação em que é máximo o fluxo de calor entre a amostra e o meio envolvente. As coordenadas deste ponto estão por isso condicionadas por factores experimentais como a velocidade de variação de temperatura e as características da amostra, como a massa, a forma e a condutividade térmica.

A temperatura a que se completa esse processo situa-se a um valor ligeiramente superior ao máximo (T_f), mas não é possível ser determinada da análise directa do termograma. Um parâmetro que é vulgarmente utilizado na caracterização do processo é o valor da temperatura correspondente à coordenada do ponto de intercepção na linha de base com recta uma tangente à curva que define o pico. Este valor é designado por temperatura de onset (T_{onset}). A determinação de valor é afectado pela forma do pico, pelo que a opção feita em alguns trabalhos pela determinação de $T_{\text{máx}}$ [17] é justificada pela dificuldade em se determinar de forma inequívoca o valor de T_{onset} . O valor de T_{endset} , representado na referida figura, é determinado por um procedimento gráfico idêntico ao utilizado no cálculo de T_{onset} .

A relação quantitativa entre o valor da área do pico, A_p , e a variação de entalpia, ΔH , isto é a quantidade de calor envolvida no processo, é expressa pela equação (2.14). Esta envolve um termo relativo à massa da amostra analisada, m_a , e uma constante de proporcionalidade, k_c , que pode ser determinada com elevado rigor, mas sempre para condições experimentais rigorosamente conhecidas.

Esta constante é função de alguns dos parâmetros experimentais, como a taxa de variação temporal da temperatura imposta ao forno, das propriedades térmicas dos sensores, do material da amostra de referência, dos cadinhos onde estas estão colocadas, da atmosfera e composição do forno e ainda de factores geométricos como os relativos à posição dos sensores e à forma das amostras. Para a análise quantitativa das amostras é necessário uma calibração prévia com o objectivo de se determinar o valor de k_c . Neste procedimento, designado por calibração calorimétrica, utiliza-se uma substância padrão cuja massa, temperatura e entalpia de fusão são conhecidas.

$$\Delta H = k_c \frac{A_p}{m_a} \quad (2.14)$$

Na escolha da amostra de referência procura-se utilizar um material que seja termicamente estável no intervalo de temperatura em estudo. A condutividade térmica e capacidade calorífica deste material de referência deverão ser o mais próximos possíveis do material em estudo.

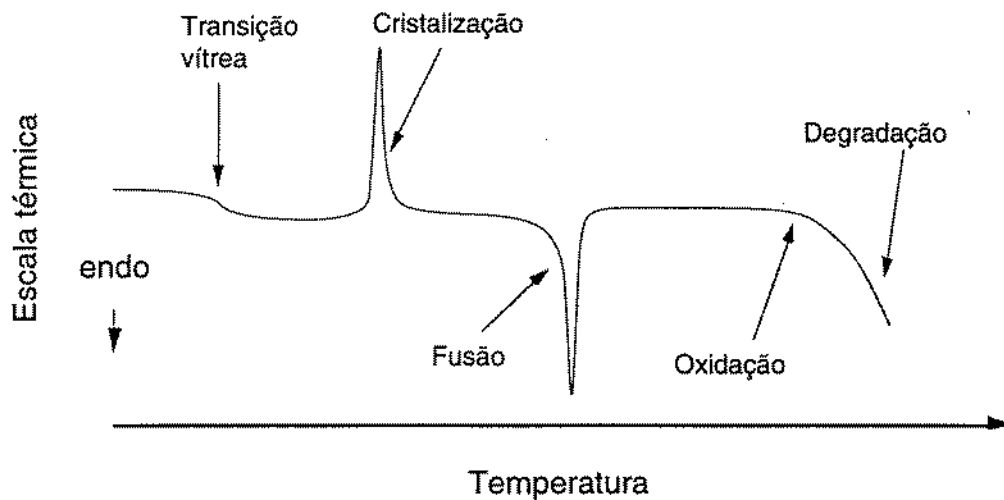


Figura 2.9 Termograma obtido por ATD para um polímero orgânico típico.

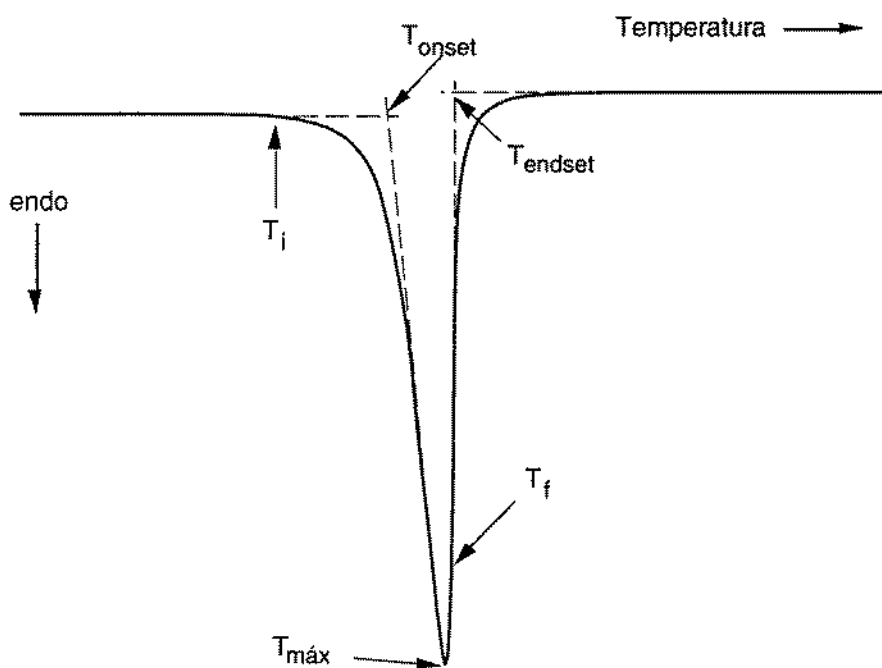


Figura 2.10 Forma típica obtida por ATD, de um pico correspondente a um processo (endotérmico).

5.2. Equipamento

A análise térmica das amostras de electrólitos poliméricos foi realizada utilizando o sistema esquematizado na Figura 2.11. Este sistema é constituído por uma unidade de controlo (Mettler, TC-11) e o forno onde se situam os sensores de medição (Mettler, DSC-20). O controlo desta unidade foi efectuado utilizando um programa desenvolvido pela Mettler (Graphware TA72.2/5), instalado num computador (LVM, 486/DX, com interface gráfica SVGA) ligado à unidade de controlo por uma interface RS-232C. Uma impressora matricial (Epson, modelo LX-800) ligada à unidade de controlo foi utilizada para registar, durante a execução da análise, a forma do termograma obtido.

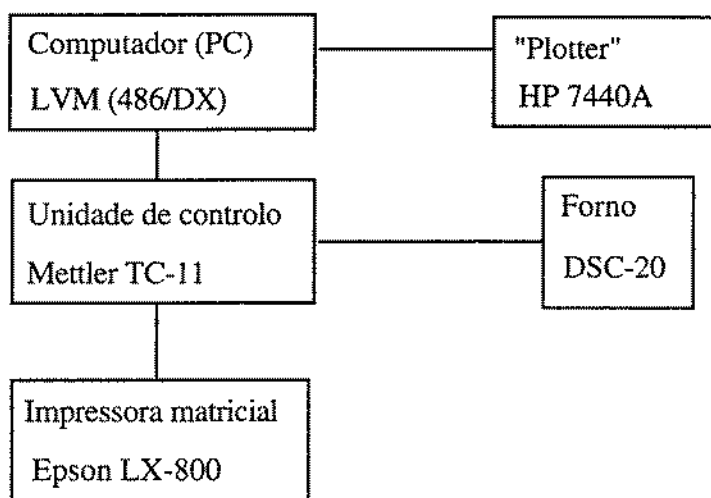


Figura 2.11 Esquema do sistema de análise térmica diferencial (ATD) utilizado no estudo dos electrólitos poliméricos.

O referido programa de computador permitiu armazenar, em disquete, os resultados obtidos que foram posteriormente analisados obtendo-se, por fim, uma representação gráfica de melhor qualidade, num "plotter" (HP, modelo 7440A).

A unidade de controlo é uma peça de equipamento extremamente completa, que permite a realização de diversas técnicas de análise térmica. Dispondo-se de uma célula de medição apropriada é possível realizar, não só, análise térmica diferencial (ATD) mas também a análise termogravimétrica (ATG) e a análise termomecânica (ATM). A célula de medição utilizada no estudo por ATD é constituída por um sensor térmico (Au-Ni) colocado no interior de um forno de aquecimento cuja temperatura pode atingir um valor máximo de 600 °C, segundo a uma taxa de variação pré-seleccionada.

O valor mínimo da temperatura do forno é, na célula mais simples, limitado pela temperatura ambiente. O arrefecimento é assegurado por uma ventoinha de recirculação, e pela passagem de um fluxo ininterrupto de gás (árgon) através do interior do forno. Com um acessório de arrefecimento apropriado (Mettler, ME 26662) esta célula pode atingir uma temperatura mínima de operação próxima de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.3. Preparação das amostras

A preparação das amostras de electrólitos poliméricos foi realizada no interior da câmara de luvas (C). Os cadinhos de alumínio (Mettler, 40 μL) utilizados para conter as amostras a analisar foram previamente secos na estufa a uma temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante dois dias. Foram rapidamente transferidos para um frasco hermético e armazenados na câmara de luvas C.

As amostras de filmes constituídos por PEO foram recortadas dos filmes preparados (por moldagem ou prensagem) utilizando-se uma peça de corte em aço inox. Colocou-se então em dois diferentes frascos a amostra de electrólito polimérico e as peças que constituem um cadinho de análise. Transferiram-se estes frascos para o exterior da câmara de luvas, efectuaram-se dois orifícios na parte superior da cadinho e determinou-se a massa total dos constituintes do cadinho. Esta determinação foi realizada num balança electrónica, com a precisão de $\pm 0.01\text{ mg}$ (Mettler, AT-250). Transferiu-se rapidamente a amostra de electrólito polimérico a analisar para a cadinho e procedeu-se imediatamente à sua selagem, utilizando uma prensa manual apropriada (Mettler). Finalmente o cadinho foi colocada na posição devida no interior do forno, que era percorrido por um fluxo constante de árgon. O varrimento de temperatura foi imediatamente iniciado.

As amostras de electrólitos poliméricos baseados em PMEO foram preparadas segundo um procedimento idêntico. Devido à diferença de propriedades físicas, por serem compostos de elevada viscosidade, a amostra foi transferida para o cadinho de alumínio utilizando-se uma micro-espátula.

A principal razão de se ter realizado deste modo a preparação das amostras está relacionada com a limitação do equipamento disponível. Um procedimento mais correcto deveria envolver a realização das pesagens e da selagem do cadinho no interior da câmara de luvas. O intervalo de tempo de exposição da amostra à atmosfera do laboratório é extremamente curto, sendo as pesagens as operações mais demoradas. Contudo este procedimento é suposto não originar alterações significativas nas

propriedades das amostras analisadas pois o tempo de contacto com o ambiente do laboratório é extremamente curto, inferior a um minuto.

5.4. Condições de realização das análises

O estudo do comportamento térmico da maioria das amostras de electrólitos poliméricos foi efectuado num intervalo de temperatura compreendido entre um valor inicial de 25 °C e um valor final de 200 °C. As amostras foram sujeitas a uma velocidade de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O valor da taxa de variação de temperatura escolhido para se efectuar o estudo foi o mesmo em que se realizou, previamente, a calibração da célula de medição.

A prévia calibração do equipamento foi realizada segundo as indicações do fabricante do equipamento, sendo constituída por duas partes distintas. O primeiro passo consistiu na calibração da escala de temperaturas e o segundo passo na calibração calorimétrica. No primeiro caso esta foi realizada entre 25 e 500 °C, utilizando como padrão uma amostra constituída por índio, chumbo e zinco. A calibração calorimétrica foi realizada entre 130 e 180 °C, utilizando como padrão uma amostra de índio. Ambas as operações foram realizadas mantendo o forno sob um fluxo de árgon e as amostras estavam encerradas em cadinhos de alumínio (Mettler, 40 µL).

Na realização da análise das diversas amostras utilizou-se como referência um cadinho contendo uma massa de alumina semelhante à da amostra de electrólito polimérico analisada. Estas situavam-se entre 5 e 10 mg, mas em certos ensaios estes limites foram ultrapassados por razões atribuídas à dificuldade em se manusear amostras de reduzido volume. Além disso a densidade do electrólito polimérico e a própria espessura do respectivo filme apresentavam variações significativas. A normalização do perfil dos termogramas, para a massa da amostra analisada, possibilita a comparação do comportamento entre amostras de diferentes massas.

6. Estudos realizados por análise termo-optométrica

6.1. Fundamentos da técnica

Na técnica de análise termo-optométrica (designada vulgarmente por *Thermooptometry* e sob a sigla TOM) mede-se uma dada propriedade óptica, como por exemplo a transmitância, ou simplesmente, como no estudo efectuado, observa-se directamente o aspecto visual da amostra, quando sujeita a um dado programa de

variação de temperatura [16]. A temperatura da amostra, mantida num bloco de aquecimento, sobre a platina do microscópio, é controlada por uma unidade apropriada. A amostra é iluminada por uma fonte de luz visível, normal ou polarizada, e observa-se o aspecto ou regista-se uma dada propriedade da radiação transmitida. Em equipamentos mais desenvolvidos é possível registar fotograficamente, ou com um câmara de vídeo, o aspecto da amostra ao longo do estudo.

6.2. Equipamento

O sistema utilizado nos estudos efectuados, era constituído por uma unidade de controle da temperatura da amostra (Mettler, FP-92) cuja célula porta-amostra (Mettler, FP-80) foi colocado sobre a platina de um microscópico (Olympus, BH-2). O microscópio foi equipado com um conjunto de objectivas que permitiam uma ampliação máxima de 200x, dispondo ainda de um adaptador destinado à colocação de um câmara fotográfica. Para a iluminação da amostra o sistema dispõe de uma fonte de intensidade variável e de um conjunto de filtros polarizantes.

6.3. Preparação das amostras

O processo seguido na preparação das amostras de electrólitos poliméricos, em particular aqueles baseados em PEO, exigia que as diversas operações, a que foi sujeita a amostra a analisar, não deveriam produzir alterações profundas e irreversíveis das respectivas propriedades. Os riscos potencialmente mais graves eram a degradação devida à elevação da temperatura da amostra e a contaminação por exposição a agentes atmosféricos ou outros reagentes. Como as amostras foram analisadas num outro laboratório foi necessário assegurar que o invólucro, onde a amostra de electrólito polimérico fosse instalada, a protegesse da acção da atmosfera exterior e permitisse a sua observação ao microscópio. Por estas razões as diversas operações de preparação e selagem da amostra, no interior do invólucro, foram realizadas numa atmosfera isenta de contaminantes.

Assim, no interior da câmara de luvas C, recortou-se uma pequena secção quadrada (com aproximadamente 2x2 mm) de um filme de electrólito polimérico. Esta foi colocada sobre uma lâmina de vidro (30x70x3 mm) e sobre esta uma lamela do mesmo material (20x20x0.2 mm). Utilizou-se uma segunda lâmina de vidro (30x70x3 mm) para fixar a montagem numa peça de alumínio, fabricada para o efeito e que se

esquemática na Figura 2.12. Colocou-se o conjunto no interior de uma ampola de um forno Buchi. A amostra foi mantida a uma temperatura de 80 °C, durante 12 horas e posteriormente a 100 °C durante mais 4 horas. Observou-se que este tratamento originou a fusão da amostra do electrólito. A amostra foi após isso deixada arrefecer durante a noite. Removeu-se a lâmina de vidro superior e transferiu-se, rapidamente, a amostra para a câmara de luvas preparativa (câmara A) onde se procedeu à selagem da amostra. Preparou-se cola tipo Araldite® constituída por duas partes de endurecedor e uma de adesivo, para se reduzir o tempo de secagem da cola. A cola foi colocada, com uma espátula, em redor das extremidades da lamela de vidro, de modo a se assegurar que a amostra ficasse hermeticamente fechada. Após a secagem da cola transferiu-se a amostra para a câmara de luvas C, onde foi armazenada.

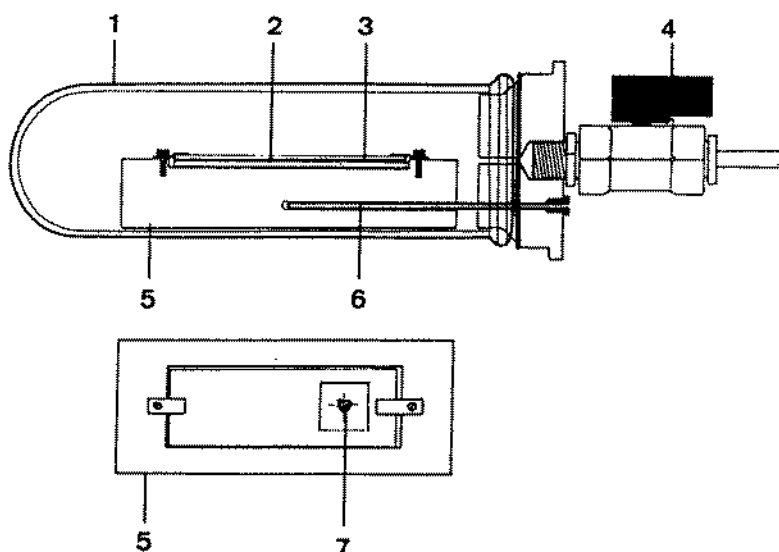


Figura 2.12 Esquema do equipamento desenvolvido para a preparação das amostras de electrólitos poliméricos estudados por termo-optometria. Legenda: 1- Ampola de vidro Buchi, 2- Lâminas de vidro, 3- Lamela de vidro, 4- Válvula de ligação à linha de vácuo, 5- Base em alumínio, 6- Termopar, tipo K, 7- Amostra de electrólito polimérico.

6.4. Condições de realização do estudo

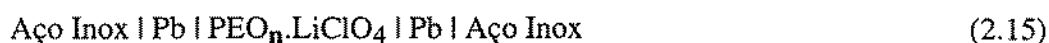
As amostras de electrólito polimérico foram observadas ao microscópio num intervalo entre 20 °C e 150 °C. A taxa de variação de temperatura escolhida situou-se entre 5 e 10 °C min⁻¹. As alterações do comportamento da amostra foram observadas visualmente e registadas fotograficamente.

7. Determinação do número de transferência utilizando o método de Hittorf

7.1. Composição e características da célula electroquímica

7.1.1. Célula envolvendo eléctrodos de chumbo

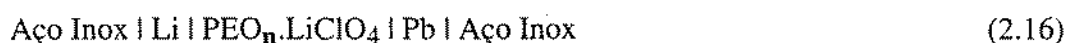
A célula electroquímica utilizada para a determinação do número de transferência do lítio está esquematizada na Figura 2.13 e pode ser representada como,



A célula original foi desenvolvida por outros autores [18]. É composta por diversos componentes, em que dois colectores de corrente, fixados num bloco de Macor, são utilizados para instalar os eléctrodos de chumbo, com a forma de folhas. No espaço entre eles foi colocado o filme de electrólito polimérico. O conjunto foi por sua vez introduzido num suporte e colocado no interior de um forno Buchi. Este conjunto foi fixado numa das hastes utilizadas na transmissão dos sinais eléctricos. Deste modo assegurou-se que a posição da célula no interior do forno Buchi era mantida constante, permitindo realizar o estudo a uma temperatura controlada, reprodutível e cujo valor era conhecido. A temperatura foi medida com um termopar, tipo K, colocado em contacto com a célula, utilizando-se um termómetro digital (Fluke). As hastes foram fixadas a uma peça de alumínio adaptada a uma ampola Buchi e apresentavam terminais BNC onde foram ligados os cabos eléctricos coaxiais. As operações envolvendo os estudos utilizando estas células de Hittorf foram integralmente realizadas no interior da câmara de luvas B.

7.1.2. Célula envolvendo ânodo de lítio

Esta célula, que pode ser representada pelo esquema (2.16), foi instalada no mesmo suporte que a célula electroquímica anteriormente descrita,



Os estudos utilizando esta célula foram realizados numa câmara de luvas MBraun, existente na Universidade de St. Andrews, dado que era exigida uma atmosfera com reduzido teor em humidade e oxigénio, de modo a se minimizar a oxidação do lítio.

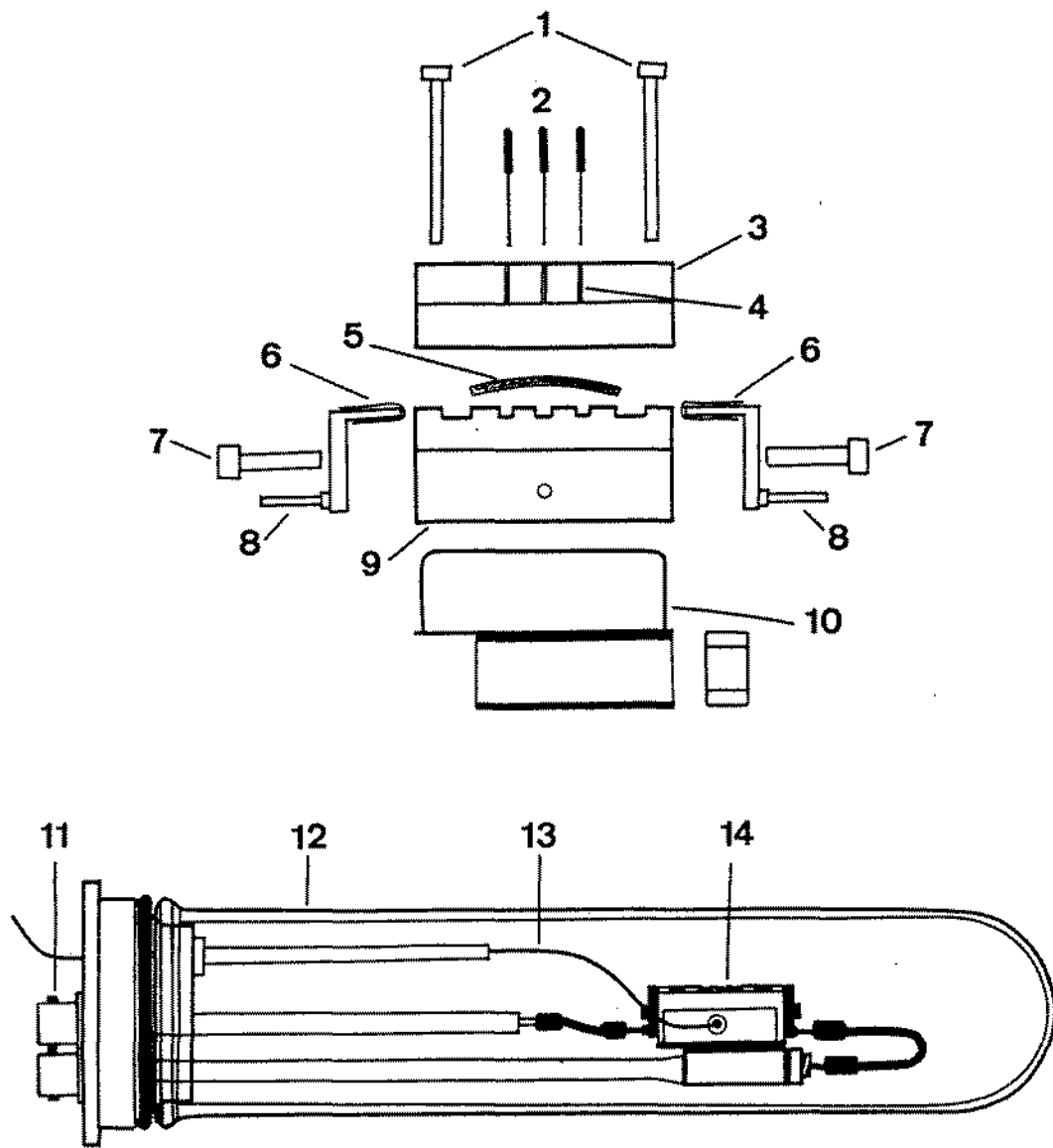


Figura 2.13 Esquema da célula electroquímica utilizada na determinação do número de transferência do catião lítio em electrólitos poliméricos, segundo Bruce *et al* [18].

Legenda: 1- Parafusos de fixação da parte superior do bloco em Macor, 2- Lâminas de corte, 3- Bloco de Macor (parte superior, destinada ao seccionamento do electrólito), 4- Ranhuras de corte, 5- Filme de electrólito polimérico, 6- Eléctrodos metálicos (folha de chumbo ou lítio), 7- Parafuso de fixação do colector de corrente, 8- Colector de corrente, 9- Bloco de Macor (parte inferior, onde é colocado o electrólito polimérico), 10- Peça de suporte da célula, 11- Contactos BNC, 12- Ampola de vidro.Buchi, 13- Termopar, tipo K, 14- Conjunto completo do suporte da célula de Hittorf instalada.

7.2. Montagem da célula

Em todos os ensaios foi necessário preparar pelo menos um eléctrodo de chumbo. Começou-se por recortar uma secção rectangular (2x1.2 cm) de uma folha de chumbo de 0.195 mm de espessura (Fisons) e limpou-se, com uma lâmina de bisturi, a superfície a ser exposta ao filme de electrólito polimérico. Colocou-se esta pequena folha de chumbo sobre uma das extremidades da peça de aço inox, de modo a cobrir completamente a zona exposta ao electrólito polimérico. Em seguida limpou-se cuidadosamente a superfície do metal com papel adsorvente.

No caso das células com ânodo de lítio, utilizou-se uma pequena tira deste metal (1x2x10 mm) que foi comprimida entre a peça de contacto, em aço, e as reentrâncias do bloco de Macor conforme se observa na Figura 2.13. Após se ter fixado os colectores de corrente no bloco de Macor instalou-se o conjunto no suporte. Recortou-se um filme rectangular (10x20x2 mm) de electrólito do disco preparado utilizando-se um escantilhão.

Colocou-se a amostra de electrólito polimérico entre os eléctrodos de modo a se maximizar a área de contacto entre o filme e cada um dos dois eléctrodos. Devido ao facto das dimensões do filme utilizado serem ligeiramente superiores ao espaço, entre eléctrodos, o filme de electrólito apresentou-se inicialmente com uma forma ligeiramente arqueada.

A célula assim constituída foi colocada no suporte da célula e o conjunto instalado no interior da ampola de Buchi. Manteve-se a célula durante 24 horas a uma temperatura de cerca de 120 °C. Observou-se que decorrido este intervalo de tempo o filme de electrólito apresentava-se gelatinoso e se acomodara completamente ao espaço situado entre os eléctrodos. Confirmou-se então se havia um perfeito contacto entre o electrólito e os eléctrodos. Estabeleceu-se nesta fase as ligações eléctricas entre os terminais da célula e as pontas condutoras externas.

7.3. Equipamento

A polarização da célula foi realizada sob intensidade de corrente eléctrica constante utilizando-se para o efeito um galvanóstato/potencióstato (EG&G-PAR, modelo 363). Para registo do valor do potencial eléctrico da célula utilizou-se um multímetro digital (Keithley, modelo 197), sendo o valor lido no terminal de monitorização de potencial do galvanóstato. O voltímetro permitiu realizar automaticamente o registo e a memorização de 100 leituras, a intervalos de 10 minutos.

Para a medição do tempo da electrólise utilizou-se um cronómetro digital (Casio, modelo HS-1000).

Na análise do comportamento de impedância do sistema utilizou-se o mesmo equipamento e software que foi empregue na determinação da condutividade dos electrólitos poliméricos, conforme está descrito na secção 4, deste capítulo.

7.4. Condições de realização do estudo

Antes de se iniciar a polarização, procedeu-se à determinação da resposta de impedância do sistema, realizando-se para tal um varrimento entre 65 kHz e 0.5 Hz, empregando-se um sinal sinusoidal de 25 mV de amplitude pico a pico. Tomou-se em atenção que a ligação aos eléctrodos da célula fosse efectuada aos terminais da interface electroquímica do mesmo modo que utilizado na electrólise. Isto é, o cátodo foi ligado ao eléctrodo de trabalho e o ânodo aos eléctrodos de referência e secundário. Registaram-se os valores da diferença de potencial eléctrico entre os dois eléctrodos e a intensidade de corrente eléctrica que percorria a célula. A electrólise da célula iniciou-se imediatamente após a realização deste ensaio. A célula electroquímica foi mantida sob uma intensidade de corrente constante de $-5 \mu\text{A}$ (corrente catódica). A escolha das condições de electrólise foram baseadas em estudos anteriormente realizados por outros autores [19]. Conforme as condições de operação do galvanóstato, a redução do lítio ocorreu no eléctrodo de chumbo, que foi ligado ao eléctrodo de trabalho do galvanóstato.

A electrólise foi realizada durante um intervalo de tempo de 30 a 60 horas, procurando-se assegurar que o potencial da célula não ultrapassasse um valor superior a 3 V. Em alguns ensaios após terminada a electrólise, repetiu-se, rapidamente, o procedimento inicial, i.e. a determinação da resposta de impedância do sistema.

No final removeram-se os contactos eléctricos e procedeu-se imediatamente ao corte do electrólito em quatro secções transversais utilizando-se um escantilhão, que foi colocado sobre o bloco da célula. Recolheu-se cada uma das secções para um frasco etiquetado, começando-se pelas secções situadas em contacto com os eléctrodos. Observou-se que o electrólito se apresentava mais aderente ao ânodo do que ao cátodo. Registou-se igualmente que sobre a superfície do cátodo se havia formado um depósito negro, claramente visível pela extensão e distribuição. Os eléctrodos foram removidos dos colectores de aço inox e transferidos para frascos de vidro marcados. Os frascos foram fechados e armazenados na câmara de luvas.

A partir das massas iniciais dos frascos de vidro determinou-se a massa de cada uma das secções de electrólito polimérico assim como dos eléctrodos metálicos. Os valores obtidos destas pesagens têm uma importância relativa, pelo que foram realizadas no exterior da câmara de luvas numa balança electrónica (Mettler, AT-250), com uma precisão de ± 0.01 mg. Posteriormente aquando ao início da fase de tratamento das amostras para análise as respectivas massas foram determinadas numa balança (Mettler, MT5), com a precisão de ± 0.001 mg.

7.5. Método de análise desenvolvido para a determinação de lítio e chumbo

7.5.1. Análise de lítio e chumbo no electrólito polimérico

Num balão de Kjeldahl de 100 cm^3 foi colocada uma quantidade de amostra de massa compreendida entre 10 e 30 mg (de modo que a solução final apresentasse uma concentração inferior a $5\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$, i.e. 5 ppm). Adicionou-se 3 cm^3 de H_2SO_4 concentrado (a 99.99 %, contendo 95 a 98 %, em massa, de H_2SO_4) e 0.5 cm^3 de HClO_4 concentrado (a 99.99%, contendo 69 a 72 %, em massa, de HClO_4) agitando-se suavemente a mistura. Procedeu-se ao aquecimento do balão à chama de um bico de Bunsen de pouca intensidade. Observou-se que solução adquiriu, inicialmente, uma coloração amarelada, como resultado da decomposição do ácido perclórico, tornando-se gradualmente incolor. Aumentou-se a intensidade da chama e manteve-se o aquecimento, até não se observar a libertação de gás. O balão foi deixado arrefecer durante cerca de 10 minutos. Adicionou-se cuidadosamente 15 cm^3 de água. Após o arrefecimento do balão, transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico, lavou-se cuidadosamente o interior do balão de Kjeldahl e completou-se o volume do balão com água.

As determinações de lítio e chumbo foram efectuadas no *Chemistry Department-UMIST*, por espectrofotometria de absorção atómica (EAA) utilizando um espectrofotómetro (Thermo-Jarrel-Ash Video 22), seguindo-se o método da recta de calibração [20], obtida com cinco soluções (0 a $10\text{ }\mu\text{g Li cm}^{-3}$) preparadas a partir de uma solução padrão de Li cuja concentração era de 1 mg cm^{-3} . Esta solução foi preparada dissolvendo-se uma massa de carbonato de lítio próxima de 5.3240 g em 1 dm^3 de uma solução aquosa de HCl (2 mol dm^{-3}). A análise da quantidade de lítio presente na solução foi realizada usando uma chama de ar/acetileno e efectuada a um comprimento de onda de 670.8 nm .

A análise da quantidade de chumbo presente na solução foi efectuada, por idêntica técnica, usando uma chama de ar/acetileno e efectuada a um comprimento de onda de

283.3 nm. O método de análise baseou-se igualmente numa recta de calibração obtida utilizando cinco soluções (0 a 15 $\mu\text{g Pb cm}^{-3}$), obtidas por diluição de uma solução padrão de chumbo de concentração 1 mg cm^{-3} . Esta solução foi preparada por dissolução de uma massa de acetato de chumbo, previamente seco, próxima 1.8315 g, em 1 dm^3 de uma solução aquosa de HNO_3 a 1%.

7.5.2. Análise de lítio nos eléctrodos de chumbo

Uma amostra de chumbo, de massa inferior a 300 mg, foi dissolvida em 6 cm^3 de solução de HNO_3 (Aristar) em água (1:1), até completa digestão da amostra. A solução obtida foi diluída num balão volumétrico.

A quantidade de lítio foi calculada utilizando os dados de uma recta de calibração, obtida com cinco soluções (0 a 5 $\mu\text{g Li cm}^{-3}$) preparadas a partir de uma solução padrão de Li cuja concentração era de 1 mg cm^{-3} . As determinações foi realizadas por EAA nas condições acima descritas.

Referências bibliográficas

1. J. E. Roberts, J. S. Bykowsky, *Thermochim. Acta*, **7** (1978) 233
2. J. Shi, *PhD Thesis*, University of St Andrews, Reino Unido, 1992
3. F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, 1976, pg. 40
4. F. M. Gray, *Eur. Polym. J.*, **24** (1988) 1009
5. P. G. Bruce, J. Shi, F. M. Gray, C. A. Vincent, *Philosophical Magazine A*, **64** (1992) 1901
6. C. Booth, C. V. Nicholas, D. J. Wilson, *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1989, pg. 229
7. J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **2** (1981) 347
8. C. C. Lee, P. V. Wright, *Polymer*, **23** (1982) 681
9. F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **18/19** (1985) 242
10. P. G. Bruce, *Polymer Electrolyte Reviews - I*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1987, pg. 237
11. J. R. MacDonald, W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy*, ed. J. R. MacDonald, J. Wiley & Sons, 1987, cap. 1, pg. 1
12. I. D. Raistrick, J. R. MacDonald, D. R. Franceschetti, *Impedance Spectroscopy*, ed. J. R. MacDonald, J. Wiley & Sons, 1987, cap. 2, pg. 27
13. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 136

14. W.W. Wendlant, *Thermal Analysis, Chemical Analysis, vol. 19*, J. Wiley & Sons, 1986, pg.213
15. W. W. Wendlant, P. K. Gallagher, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, ed. E. A. Turi, Academic Press, 1981, pg. 92
16. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis - techniques and applications*, Chapman and Hall, pg. 23
17. P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 379
18. P. G. Bruce, M.T. Hardgrave, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992)1087
19. M. T. Hardgrave, *PhD Thesis*, University of St. Andrews, Reino Unido, 1991
20. R. Perry, comunicação particular

Capítulo 3

Estudo das propriedades de filmes de poli(óxido de etileno)

1. Objectivos

Uma das conclusões dos primeiros estudos realizados sobre os electrólitos poliméricos foi de que algumas das propriedades eram significativamente alteradas pelo processo e condições de preparação destes materiais [1,2].

O poli(óxido de etileno), o polímero mais utilizado na preparação de electrólitos poliméricos, é um produto fabricado pela Union Carbide, mas actualmente comercializado segundo diversas designações comerciais. Trata-se de uma mistura bastante complexa cuja composição não é disponibilizada pelo fabricante. Este polímero apresenta uma certa dispersão molecular e para além de resíduos catalíticos, resultantes do processo de fabrico, podem estar presentes aditivos, como é exemplo o BHT (*2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol*) um anti-oxidante, cuja função é assegurar a estabilidade do material. A principal causa do polímero apresentar uma condutividade iónica residual [3] é devida, muito provavelmente, ao facto de algumas dessas substâncias serem constituídas por espécies iónicas.

Um aspecto que tem prendido a atenção de vários autores, está relacionado com o efeito da presença de água aquando da preparação de electrólitos poliméricos. Foi constatado que dependendo da quantidade e da natureza dos constituintes iónicos a presença de água pode influenciar significativamente o comportamento do electrólito

polimérico, em particular quando na composição do electrólito estão envolvidos sais muito higroscópicos [4-8]. Por estas razões é comum, em todos os trabalhos publicados, uma referência aos procedimentos de secagem dos sais utilizados e do próprio PEO. O polímero é, para esse fim, mantido sob vácuo a uma temperatura inferior ao respectivo ponto de fusão durante um prolongado intervalo de tempo, o que contudo não é suficiente para se remover completamente a água presente.

Apesar de ser reconhecido que as propriedades dos electrólitos poliméricos são afectadas por todo este conjunto de parâmetros, que não podem ser definidos de um modo objectivo, as referências bibliográficas de trabalhos que envolvem um estudo sistemático do efeito do processo preparativo (incluindo o solvente) nas propriedades dos electrólitos poliméricos são em reduzido número [8, 9], e não existe qualquer relato de estudos sobre procedimentos de purificação do polímero, bem como a sua caracterização.

É aceite que os principais efeitos das condições preparativas se reflectem na morfologia da amostra estudada e menos intensamente a nível estrutural, mas são vários os exemplos de propriedades profundamente afectadas pela condições de preparação da amostra, como é o caso da condutividade iónica. Sob a designação "método preparativo" estão englobados factores tão diversos como a pureza dos reagentes (isto é o solvente, o sal e o polímero), assim como as condições em que se realiza a preparação dos materiais a partir destas substâncias. Todos estes parâmetros são variáveis difíceis de controlar e em alguns casos de valor desconhecido.

Desenvolvendo-se grande parte do projecto de trabalho, descrito neste trabalho, no estudo do efeito da composição do electrólito polimérico, envolvendo PEO e diferentes sais de catiões lantanídeos, pelas técnicas de moldagem e prensagem, foi exigido um estudo prévio com vista à optimização das condições preparativas. O trabalho que se descreve neste capítulo é o resultado de um estudo onde se procurou avaliar de que modo as propriedades de filmes de PEO preparados por moldagem e por prensagem são afectadas, respectivamente, pelo solvente e pelo tempo de aquecimento. Simultaneamente com este estudo, avaliou-se as consequências do tratamento do polímero, nas propriedades desses mesmos filmes.

A determinação da condutividade de um filme de PEO permite registar alterações significativas destas propriedades quando resultantes da adição de espécies iónicas durante os diversos passos da preparação ou de outras espécies que influenciem este parâmetro. O método preparativo mais apropriado deverá permitir obter um material cuja condutividade seja o mais reduzida possível, indício de que se minimizou a quantidade de contaminantes que possam ter sido introduzidos durante o processo.

O principal processo térmico que se espera registar por análise térmica diferencial, no intervalo de temperatura entre 25 a 200 °C é um pico endotérmico correspondente à fusão do material cristalino (a uma temperatura entre 60 e 70 °C). A possível alteração das propriedades do polímero, como resultado do processo preparativo poderá afectar a forma do termograma obtido, podendo-se deste modo identificar, pela análise dos resultados obtidos por esta técnica, algumas das causas prováveis que afectam não só neste processo como a própria estabilidade térmica do polímero.

Este trabalho está dividido em três partes distintas. Na primeira parte utilizou-se o polímero conforme disponível comercialmente (que é referido neste trabalho pela designação de PEO comercial) e procurou-se avaliar qual o método mais adequado de purificação do solvente (acetonitrilo) utilizado na preparação dos filmes obtidos por moldagem. Comparam-se os valores de condutividade registados para estes filmes com os obtidos no filme preparado por prensagem. Desenvolveram-se diferentes procedimentos destinados essencialmente, à remoção de água presente no acetonitrilo. Dispondo-se à partida de um solvente (acetonitrilo) de elevada pureza, procedeu-se à sua purificação por diferentes processos, estando os resultados obtidos descritos na secção 2.1, deste capítulo. Este trabalho correspondia ao plano inicialmente delineado como necessário para se determinar as condições mais adequadas para a preparação de filmes de electrólitos poliméricos constituídos por sais de lantanídeos. O objectivo principal era reduzir a quantidade de água que pudesse ser introduzida pelo solvente que é utilizado para se preparar a mistura do sal e do polímero.

Na segunda parte do estudo efectuado, desenvolveu-se um procedimento destinado à remoção das impurezas presentes no PEO e realizou-se o mesmo tipo de estudos em filmes obtidos por moldagem e por prensagem, preparados nas mesmas condições. Os pormenores experimentais e os resultados obtidos estão descritos na secção 2.2. A eficiência do processo de remoção de alguns dos aditivos poderá influenciar não só a condutividade do material, se porventura estes apresentarem características iónicas, mas também poderá afectar a estabilidade térmica do polímero, se estas espécies forem estabilizantes. Este tipo de substâncias são adicionadas para prevenir a degradação do polímero, em consequência da oxidação (facilitada pela presença de cationes metálicos), das condições térmicas de processamento ou da acção da radiação ultra-violeta.

Na secção final deste estudo preparatório, e correspondendo a um objectivo só parcialmente atingido, avaliou-se o efeito da diluição do PEO em água isenta de O₂ (posteriormente removida por evaporação), na condutividade de filmes obtidos pelos dois processos preparativos, conforme se descreve na secção 2.3. Este conjunto de ensaios destinava-se a avaliar o efeito da presença de resíduos de O₂ nas propriedades

do polímero comercial. A remoção deste componente deveria conduzir a um aumento da estabilidade do polímero, a uma possível processo degradativo induzido pela presença do oxigénio.

2. Pormenores do procedimento experimental

2.1. Filmes obtidos utilizando PEO comercial

Preparam-se diversos filmes por moldagem utilizando-se acetonitrilo conforme fornecido pelo fabricante ou que fora sujeito a uma prévia operação de purificação, segundo os processos descritos na Tabela 3.1. Estudou-se também um filme preparado por prensagem conforme se descreve na referida tabela.

Um dos métodos utilizados na purificação do solvente foi anteriormente desenvolvido por Gray [10]. Este consiste no refluxo do acetonitrilo sob atmosfera de argon realizando-se simultaneamente uma extracção do líquido condensado através de um extractor tipo soxhlet, contendo filtros moleculares (tipo 4A).

No outro método de purificação do acetonitrilo este líquido foi mantido em contacto com filtros moleculares do mesmo tipo, durante 2 dias, no interior da câmara de luvas. Antes de serem utilizados os filtros moleculares foram secos sob vácuo a 200 °C. Enquanto que num dos casos os filtros moleculares foram utilizados conforme fornecido pelo fabricante, no outro caso estes foram previamente lavados abundantemente com acetonitrilo.

De acordo com os resultados obtidos por Gray [10], o processo aí descrito revela ser um método adequado para se remover água presente no acetonitrilo. Em contrapartida o procedimento alternativo de purificação do acetonitrilo, baseado no simples contacto do solvente com filtros moleculares, minimiza a extensão com que possíveis espécies iónicas provenientes no filtros moleculares possam contaminar o solvente. A principal desvantagem deste último processo é de que a eficiência de remoção de água atinja também valores mais modestos, comparativamente com o método desenvolvido por Gray [10].

Como experiência de controlo utilizou-se acetonitrilo conforme fornecido pelo fabricante. Este solvente, assim como as amostras que foram purificadas e para isso mantidas em contacto com filtros moleculares, foi acondicionado em frascos fechados e armazenados na câmara de luvas preparativa (câmara de luvas A) até serem utilizadas para preparar diferentes filmes por moldagem. O procedimento seguido na preparação dos filmes, por prensagem e por moldagem, está descrito na secção 3, do capítulo 2.

Tabela 3.1 Filmes obtidos utilizando PEO comercial.

Designação	Processo de preparação do filme
[CMC]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo conforme fornecido pelo fabricante (Aldrich, p/HPLC, 99.999 %, < 0.02% H ₂ O).
[CMR]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo refluxado durante 4 horas, utilizando um soxhlet contendo filtros moleculares tipo 4A, conforme o método descrito por Gray [10]
[CMS]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo mantido, durante 2 dias, em contacto com filtros moleculares 4A, previamente secos a 200 °C.
[CME]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo mantido, durante 2 dias, em contacto com filtros moleculares 4A, previamente lavados abundantemente com acetonitrilo e secos a 200 °C, sob vácuo.
[CPA]	Por prensagem. Com um período de aquecimento de 30 minutos, a uma temperatura de 100 °C.

2.2. Filmes obtidos utilizando PEO purificado por diálise

Na segunda fase deste estudo procurou-se avaliar a eficiência do processo de purificação do PEO, realizada por diálise de uma solução aquosa do polímero (1 g de PEO em 100 cm³ de água de elevada pureza, obtida utilizando-se o sistema de purificação Barnstead referido na secção 2.1, do capítulo 2). O processo decorreu durante cerca de 2 semanas, renovando-se diariamente a água (de igual pureza à utilizada na preparação da solução do polímero) contida no copo onde estavam imersos os tubos de diálise, contendo a solução de PEO. Este procedimento foi realizado conservando-se a montagem protegida da luz. Decorrido este tempo o conteúdo do tubo de diálise foi transferido para um balão e a água foi rapidamente removida por evaporação, sob vácuo, a uma temperatura de 80 °C. Após completa evaporação do solvente o polímero foi mantido, durante cerca de 1 semana, sob vácuo, a uma temperatura de 55 °C, protegido da luz.

O objectivo deste procedimento era tentar remover espécies de pequena massa molecular que existissem no produto comercial. Mantendo-se protegido da luz a solução e o polímero obtido após purificação, procurava-se minimizar a degradação do

material pela acção da luz, como consequência da possível remoção de espécies estabilizantes.

Procedeu-se posteriormente à preparação de filmes por moldagem, e por prensagem, de acordo com os procedimentos descritos na Tabela 3.2. Como se observa prepararam-se dois filmes por moldagem, utilizando o solvente comercial e o solvente purificado com filtros moleculares, e ainda dois filmes por prensagem, com diferentes tempos de aquecimento.

Tabela 3.2 Filmes obtidos utilizando PEO previamente sujeito a purificação por diálise.

Designação	Processo de preparação do filme
[DMC]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo conforme fornecido pelo fabricante (Aldrich, p/HPLC, 99.999 %, < 0.02 % de H ₂ O).
[DME]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo mantido, durante 2 dias, em contacto com filtros moleculares 4A, previamente lavados abundantemente com acetonitrilo e secos a 200 °C, sob vácuo.
[DPA]	Por prensagem. Com um período de aquecimento de 30 minutos, a 100 °C.
[DPB]	Por prensagem. Com um período de aquecimento de 10 minutos, a 100 °C.

Tabela 3.3 Filmes obtidos utilizando PEO previamente dissolvido em água isenta de O₂.

Designação	Processo de preparação do filme
[AMC]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo conforme fornecido pelo fabricante (Aldrich, p/HPLC, 99.999 %, < 0.02 % de H ₂ O).
[AME]	Por moldagem. Utilizou-se acetonitrilo mantido, durante 2 dias, em contacto com filtros moleculares 4A, previamente lavados abundantemente com acetonitrilo e secos a uma temperatura de 200 °C, sob vácuo.
[APA]	Por prensagem. Com um período de aquecimento de 30 minutos, a 100 °C.
[APB]	Por prensagem. Com um período de aquecimento de 10 minutos, a 100 °C.

2.3. Filmes obtidos utilizando PEO dissolvido em água isenta de O₂

Numa última série de ensaios estudaram-se quatro diferentes filmes utilizando-se PEO comercial previamente dissolvido em água de elevada pureza isenta de O₂ (cuja resistividade apresenta um valor superior a 18 MΩ cm). Cerca de 200 cm³ de água (com as características acima referidas) foi mantida, em ebulição, durante 2 horas. Posteriormente borbulhou-se árgon através da solução durante cerca de 30 minutos. Após a adição de PEO (1 g de polímero em 100 cm³ de água) a solução foi mantida sob agitação durante 24 horas, protegida da luz. O solvente foi rapidamente removido por evaporação, sob vácuo, a uma temperatura de 80 °C. O material recolhido foi mantido protegido da luz durante o processo de secagem e na armazenagem.

Conforme se descreve na Tabela 3.3 o procedimento seguido na preparação dos filmes, por prensagem e moldagem, é semelhante ao utilizado na preparação dos filmes utilizando PEO purificado por diálise.

3. Resultados experimentais

3.1. Determinações de condutividade

Nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, apresentam-se os diagramas de Arrhenius obtidos da determinação de condutividade para os diversos filmes, cuja composição e procedimento foram descritos na secção anterior.

Da primeira observação constata-se que a forma de variação da condutividade é comum a todos os filmes. Regista-se que no intervalo de temperatura estudado os valores de condutividade obtidos estão compreendidos entre 10⁻¹⁰ e 10⁻⁵ S cm⁻¹. A variação da condutividade, com temperatura, permite definir com clareza uma temperatura de transição de comportamento a um valor compreendido entre 50 e 70 °C, devido à fusão do PEO presente. Regista-se também que a temperaturas superiores à fusão do PEO, e independentemente dos antecedentes históricos do PEO utilizado, os valores de condutividade registados em filmes obtidos pelo mesmo método preparativo são comparáveis entre si, mas sistematicamente superiores nos filmes preparados por moldagem.

Estes resultados são esperados, pois a condutividade destes filmes é atribuída à presença de substâncias iónicas móveis, existentes no polímero. Observa-se, contudo, que os filmes obtidos por prensagem se revelam à escala macroscópica significativamente mais cristalinos e rígidos que os obtidos por moldagem.

Analizando-se os gráficos onde se apresentam os resultados obtidos do estudo dos filmes utilizando PEO comercial (representados na Figura 3.1) regista-se não só uma clara diferença entre os valores de condutividade exibidos por filmes preparados por moldagem e por prensagem, mas também uma influência do processo de purificação do solvente. O filme obtido por prensagem, [CPA], revela-se um material de reduzida condutividade a temperaturas inferiores a 40 °C. Este comportamento pode ser atribuído às características morfológicas, como resultado de este apresentar uma maior cristalinidade. A explicação proposta para o facto de os valores mais elevados de condutividade serem registados nos filmes preparados por moldagem (designados pelas duas primeiras letras [CM..]), comparativamente com o filme preparado por prensagem (designado por [CPA]), é de que o resíduo de acetonitrilo presente, apesar dos esforços postos na secagem do filme obtido, desempenha um papel importante no processo de condução iónica.

Como o procedimento preparativo foi o mesmo para todos os filmes preparados por moldagem pode-se concluir que a diferença de comportamento, entre os diversos filmes obtidos por moldagem é resultado, predominantemente, de contaminantes com carácter iónico. Um dos argumentos utilizados para apoiar esta última afirmação é o facto de o filme obtido utilizando acetonitrilo purificado por refluxo, [CMR], ser aquele que, deste conjunto, apresenta o valor mais elevado de condutividade.

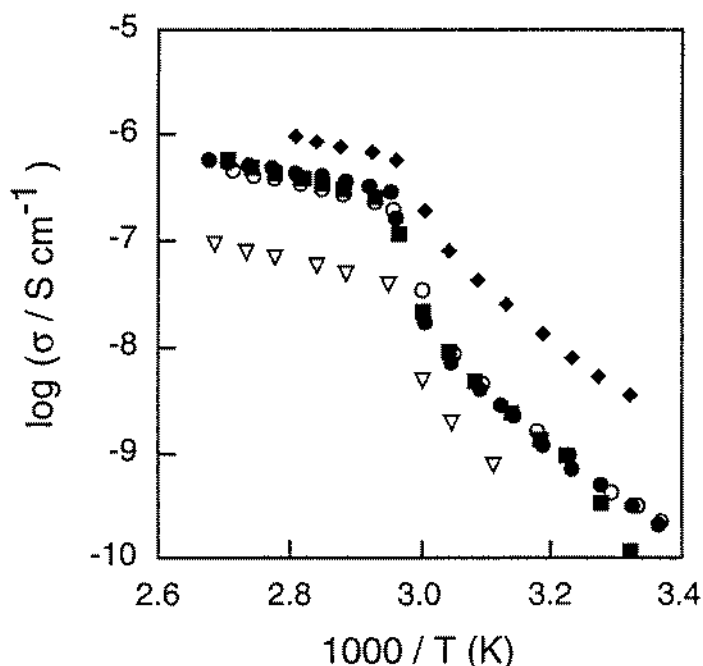


Figura 3.1 Comportamento de condutividade registado em filmes de PEO, utilizando o reagente conforme comercializado, obtidos por moldagem: (O) [CMC], (◆) [CMR], (■) [CMS], (●) [CME] e por prensagem (▽) [CPA], (representados segundo a designação da Tabela 3.1).

Observou-se que os filmes obtidos utilizando o solvente purificado por refluxo apresentavam uma ligeira coloração amarela, o que sugeria uma possível contaminação do solvente com resíduos dos filtros moleculares. Este processo de purificação do solvente origina aparentemente, uma transferência de espécies com carga para o solvente, que pode ser resultado da desagregação do material cerâmico.

No restante conjunto de filmes obtidos por moldagem, observa-se que o processo de tratamento prévio dos filtros moleculares não influencia significativamente a condutividade. As pequenas diferenças no valor de condutividade, são de reduzida amplitude e observadas somente a temperaturas superiores à fusão do PEO.

A principal conclusão deste conjunto de resultados é de que a adição de um solvente altera significativamente a condutividade do polímero, não só porque pode alterar as características morfológicas mas também porque pode contribuir para a adição de contaminantes. Por esta razão o processo utilizado na purificação do solvente deve ser cuidadosamente ponderado. Como se observou o processo que assegura uma eficiente remoção de água pode resultar na contaminação do solvente pela introdução de outras espécies.

Na escolha de entre os vários do processo de secagem do acetonitrilo, de qual o que deva ser utilizado, foi tomado em conta que o processo mais adequado deve minimizar a introdução de contaminantes iónicos e reduzir o conteúdo de água. A rejeição da utilização de solvente, sem qualquer purificação, foi justificada pelo facto de que apesar do nível de água presente no solvente, aquando da embalagem, ser bastante reduzida (inferior a 0.02 %, i.e. aproximadamente 200 ppm) a tendência é de que após abertura e durante o período de armazenagem esta quantidade poderá aumentar. Assim, e na continuidade deste raciocínio, a secagem com filtros moleculares (secos e previamente lavados com acetonitrilo) permitirá manter esse nível a valores constantes.

O facto de não se observar qualquer redução da condutividade dos filmes obtidos utilizando PEO purificado por diálise, comparativamente com os filmes obtidos utilizando PEO comercial, leva a concluir que as espécies que poderão ter sido removidas por este método não têm muita importância no processo de condução de carga. Pelo menos o efeito daí resultante não é suficiente para compensar o aumento de condutividade que possa ser atribuído à presença de solvente.

As espécies que possam ter sido removidas pelo processo de diálise deverão ser substâncias moleculares pouco polares, solúveis em água e que não interactuem fortemente com o polímero. Como as principais alterações se registam a temperaturas inferiores à fusão do PEO é muito provável que as espécies removidas desempenhem um papel relevante na cristalinidade do polímero.

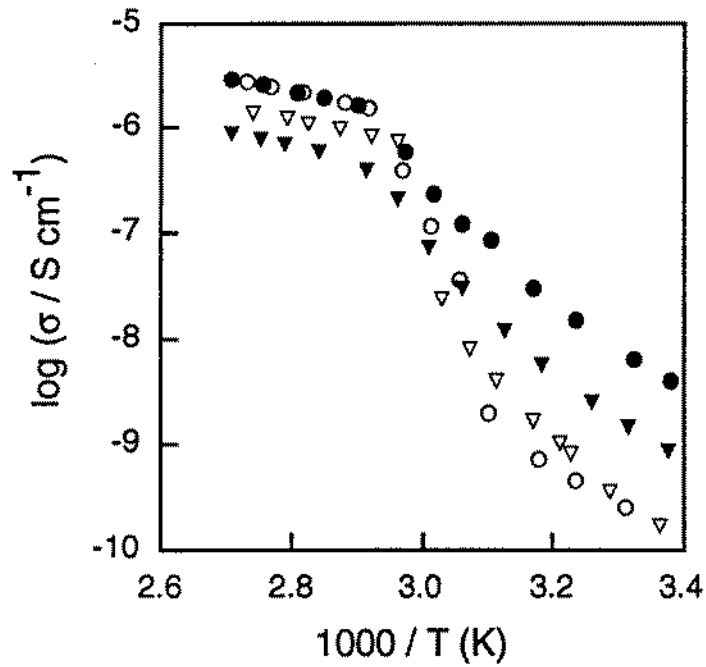


Figura 3.2 Comportamento de condutividade registrado em filmes de PEO, utilizando polímero previamente purificado por diálise. Filmes obtidos por moldagem: (●) [DME], (○) [DMC], e por prensagem: (▽) [DPA], (▼) [DPB], (conforme a designação da Tabela 3.2).

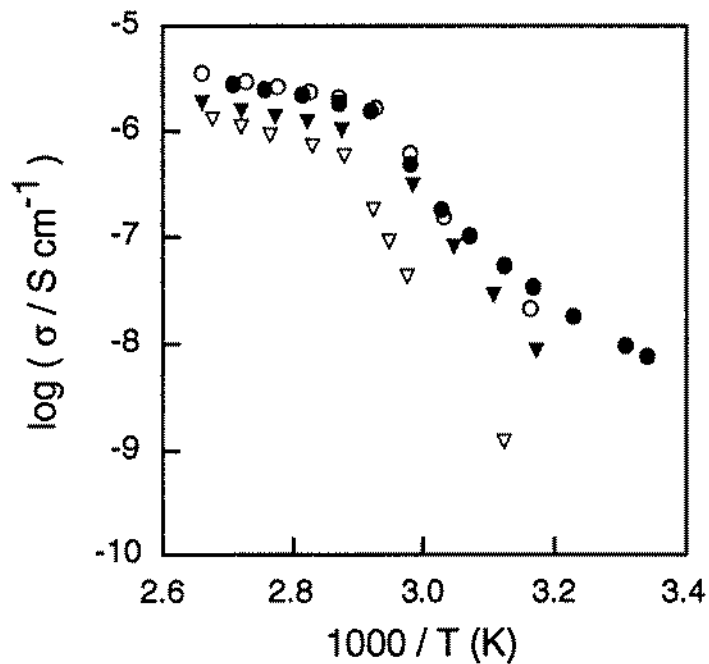


Figura 3.3 Comportamento de condutividade registrado em filmes de PEO, utilizando polímero previamente dissolvido em água isenta de O_2 . Filmes obtidos por moldagem: (●) [AME], (○) [AMC] e por prensagem: (▽) [APA], (▼) [APB], (conforme a designação da Tabela 3.3).

Da comparação dos dados representados nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, observa-se que os valores de condutividade registados nos filmes preparados com PEO comercial (à excepção do preparado com solvente refluxado) são, em todo o intervalo de temperaturas, inferiores aos exibidos pelos filmes obtidos utilizando PEO purificado por diálise (Figura 3.2) ou dissolvido em água isenta de O₂ (Figura 3.3).

Comparando os valores registados da condutividade dos filmes preparados com PEO que foi mantido em contacto com água (quer durante a diálise, ou quando foi somente dissolvido) observa-se que não há diferenças muitas significativas entre os filmes obtidos por prensagem e o mesmo se regista para os filmes preparados por moldagem.

Pode-se concluir que estes resultados permitem definir dois grupos de filmes. Os filmes obtidos utilizando-se o polímero que foi purificado por diálise ou dissolvido em água definem um grupo distinto dos filmes preparados com PEO comercial. Regista-se uma diferença de valores de condutividade entre estes dois grupos, que é sistemática em todo o intervalo de temperatura, e que provavelmente é atribuída a um factor experimental comum, por isso associado com as etapas de processamento do polímero e não com o método de preparação do filme.

Como no primeiro conjunto de filmes o polímero utilizado na preparação foi mantido em contacto com água durante uma parte do processo preparativo, estes resultados sugerem que a diferença de condutividade possa ser atribuída à presença de uma certa quantidade de água que pode contribuir também para um aumento da condutividade. A validade desta hipótese confirma a ineficiência do processo de secagem dos filmes obtidos em assegurar uma completa remoção da água.

3.2. Resultados do estudo por análise térmica diferencial

Como se observa nas Figuras 3.4 a 3.6, os registos dos estudos realizados por ATD, das propriedades térmicas entre 25 e 200 °C, das amostras dos filmes (anteriormente descritos nas Tabelas 3.1 a 3.3) revelam um pico endotérmico atribuído à fusão do PEO. A temperaturas superiores a 120 °C regista-se que, em todas as amostras analisadas, há a evidência de um processo exotérmico. Em algumas das amostras a forma registada é um pico de larga amplitude mas em certos filmes é observada somente uma variação da linha de base, no sentido exotérmico. Mesmo nos ensaios em que se realizou o estudo num intervalo de temperaturas mais amplo, desde -40 °C, não é identificado qualquer outro processo.

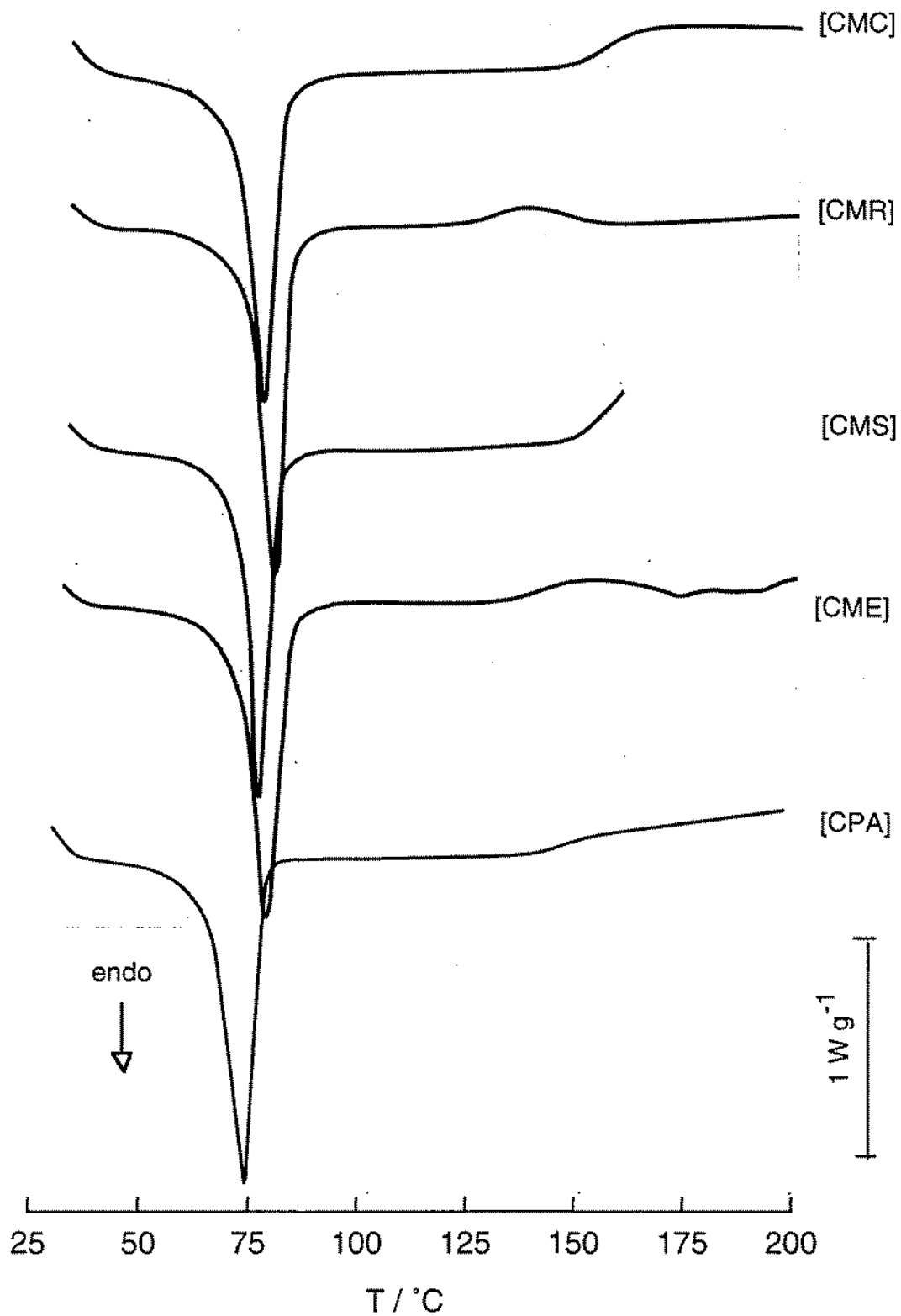


Figura 3.4 Termogramas de ATD obtidos para amostras de filmes obtidos a partir de PEO comercial, por moldagem e por prensagem (segundo a designação da Tabela 3.1).

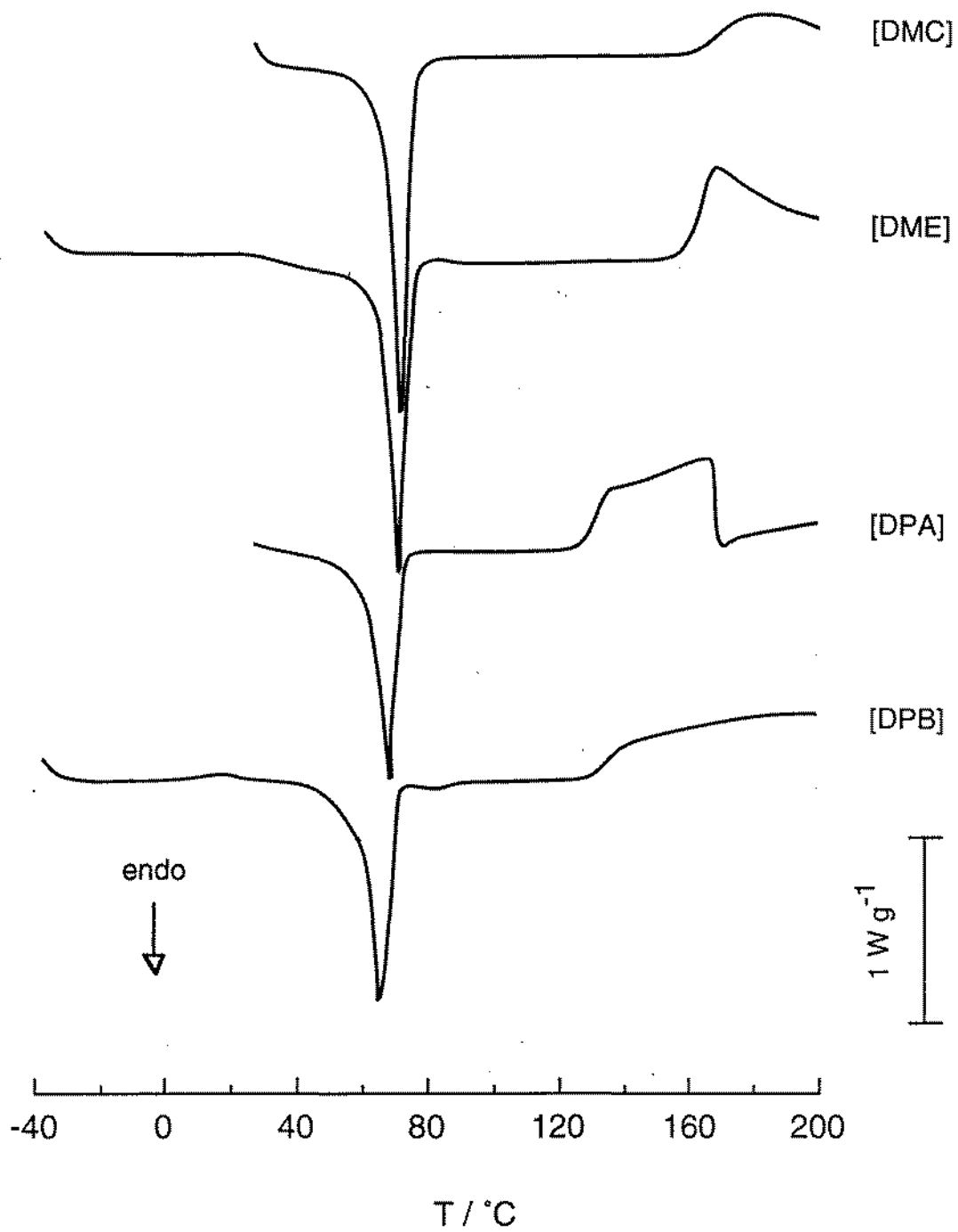


Figura 3.5 Termogramas de ATD obtidos para amostras de filmes obtidos a partir de PEO purificado por diálise, (segundo a designação da Tabela 3.2).

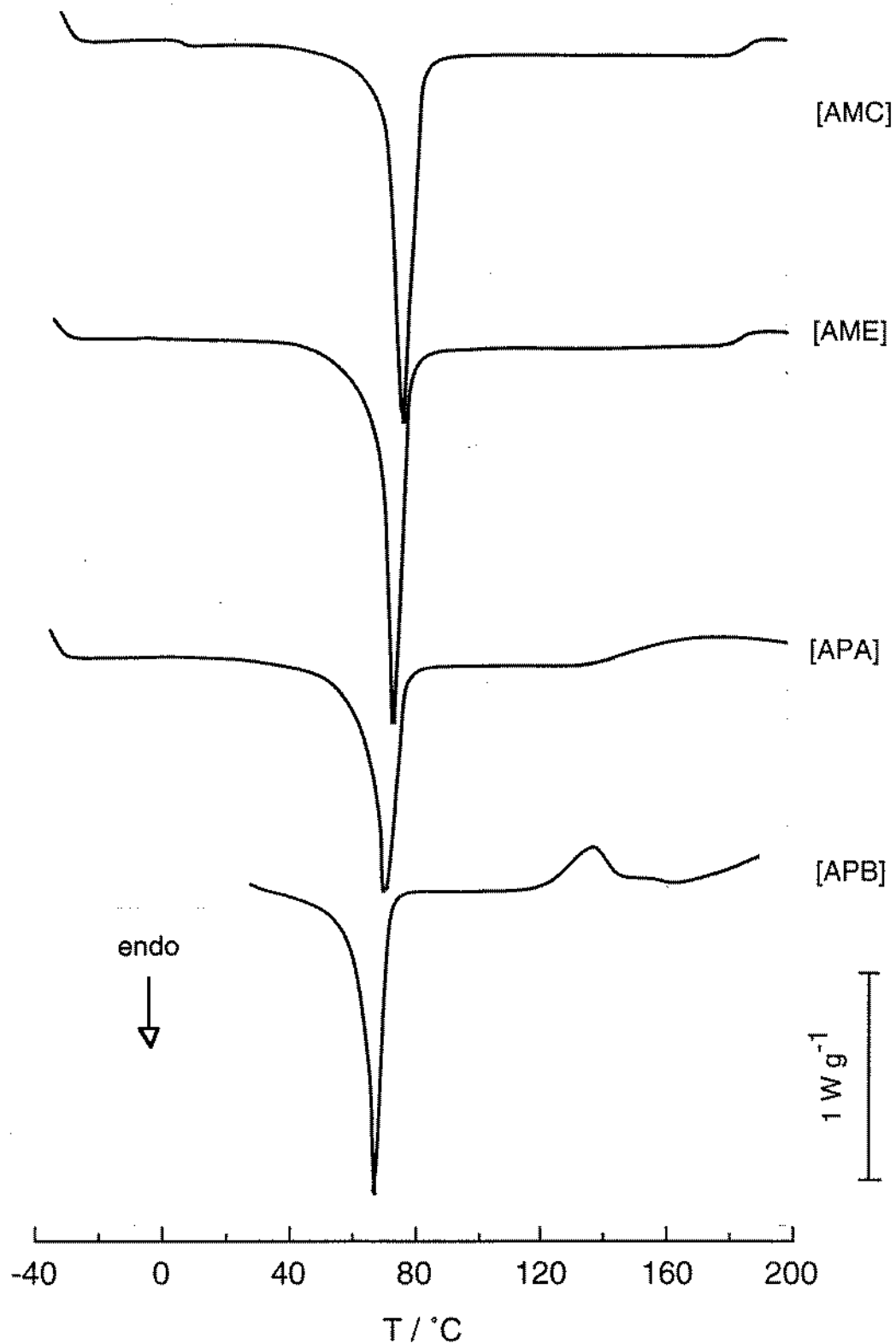


Figura 3.6 Termogramas de ATD obtidos para amostras de filmes obtidos a partir de PEO previamente dissolvido em água isenta de O_2 , (segundo a designação da Tabela 3.3).

Comparando os termogramas obtidos para os diversos filmes envolvendo cada uma das três diferentes amostras de PEO, observa-se, conforme se representa na Figura 3.7, uma variação da temperatura a que se inicia a fusão do PEO, designado por T_{onset} , dependendo do método preparativo. O facto mais saliente é registado nos filmes preparados com o polímero que foi purificado por diálise ou dissolvido em água isenta de oxigénio. Observa-se, neste caso, que os filmes obtidos pelo mesmo processo preparativo (i.e., que estiveram em contacto com água) apresentam valores muito semelhantes de T_{onset} , registando-se os valores mais baixos nos filmes preparados por prensagem. No conjunto dos resultados recolhidos do estudo dos filmes preparados com PEO comercial não só não se observa essa mesma tendência, como os valores se apresentam mais dispersos.

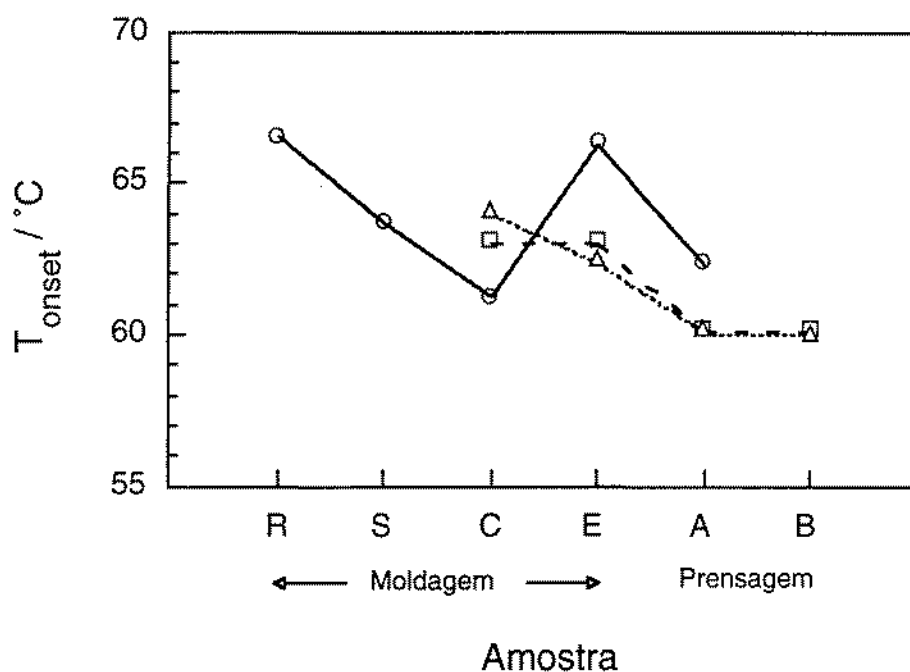


Figura 3.7 Valores de T_{onset} , recolhidos dos termogramas obtidos por ATD, relativos ao processo de fusão do PEO correspondentes aos vários filmes preparados pelos dois processos, utilizando: (○) PEO comercial; (□) PEO purificado por diálise e (Δ) PEO dissolvido em água isenta de O_2 .

Da área do pico endotérmico atribuído a este processo é possível calcular (cf. cap. 2, secção 5.1) a quantidade de calor que, por massa de amostra, é necessária para a completa fusão do polímero cristalino. Os resultados obtidos e que estão representados na Figura 3.8, traduzem por isso a extensão de cristalinidade da amostra. Observa-se que nos filmes preparados utilizando PEO comercial, não se regista uma variação significativa da respectiva cristalinidade com o método preparativo. Contudo nos filmes

preparados com PEO purificado por diálise ou com PEO dissolvido em água, regista-se que a cristalinidade é maior nos filmes obtidos por moldagem que por prensagem.

Os valores de temperatura a partir da qual se regista a ocorrência de um processo térmico são superiores a 120 °C, mas não se regista qualquer dependência sistemática entre este valor e a natureza do polímero utilizado ou o processo preparativo. As únicas observações são de que os filmes obtidos a partir de PEO dissolvido em água isenta de O₂ revelam uma estabilidade comparável à dos filmes preparados com PEO comercial, mas o processo inicia-se a uma temperatura ligeiramente superior. Um facto saliente é de que este tipo de fenómeno é significativamente mais intenso nos filmes obtidos utilizando PEO purificado por diálise. Esta diferença de comportamento pode estar associada com a possível remoção de espécies que asseguram a estabilidade do polímero e por isso seria mais um dado a reforçar a hipótese de que a diálise permite proceder à remoção deste tipo de substâncias.

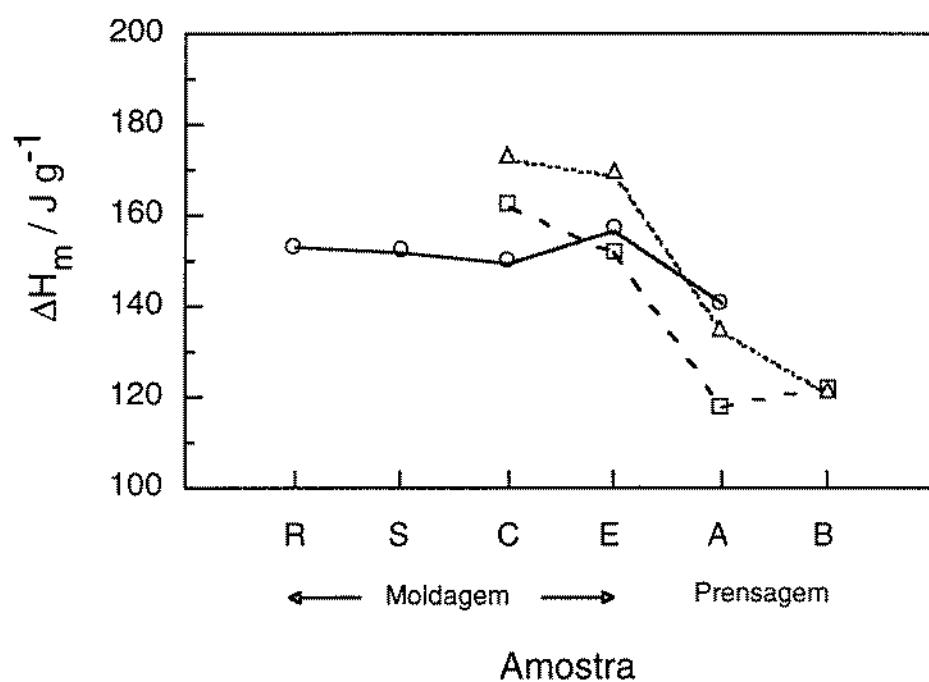


Figura 3.8 Valores calculados da entalpia de fusão, ΔH_m dos resultados obtidos por ATD, relativos ao processo de fusão do PEO nos filmes obtidos pelos dois processos, utilizando: (○) PEO comercial; (□) PEO purificado por diálise e (Δ) PEO dissolvido em água isenta de O₂.

4. Conclusões

O objectivo principal deste trabalho era reunir dados que permitissem a escolha das condições mais apropriadas para se proceder à purificação do acetonitrilo utilizado na preparação dos filmes de electrólito polimérico por moldagem e das condições de preparação dos filmes por prensagem.

Ficou inequivocamente demonstrado que o processo de purificação do solvente utilizado na preparação do filme de PEO, por moldagem, influencia a respectiva condutividade. Apesar de se verificar que filmes preparados utilizando acetonitrilo sem qualquer purificação revelarem uma reduzida condutividade, a opção pelo emprego do solvente que é previamente mantido em contacto com filtros moleculares, após terem sido lavados com acetonitrilo e secos, é baseada em duas razões. A primeira é de que os valores registados de condutividade situam-se próximos dos mínimos observados e a segunda é que por este processo de acondicionamento do solvente, em contacto com os filtros moleculares, é possível remover algum do conteúdo de água existente, ou que o solvente possa absorver durante o período que é mantido exposto à atmosfera da câmara de luvas.

A aplicabilidade do processo de prensagem, a quente, na preparação de filmes de electrólito polimérico apesar de estar já comprovada, não está tão generalizada quanto o processo de moldagem, mas permite minimizar a introdução de impurezas. Aspectos de ordem experimental, devidos não só a maiores exigências de equipamento, mas sobretudo às dificuldades em se assegurar a completa homogeneização da mistura dos reagentes, são as principais razões deste processo não estar ainda vulgarizado.

Observando-se o gráfico da Figura 3.8, constata-se que nos conjuntos dos filmes preparados com polímero que foi purificado por diálise ou dissolvido em água, os obtidos por prensagem apresentam menor cristalinidade. A cristalinidade pode ser explicada como consequência das diferentes condições do processo de preparação do filme. O processo de moldagem facilita uma lenta organização da matriz polimérica, permitindo mais facilmente às cadeias de polímero em se organizarem, o que introduz um ganho acrescido na coesão do material a nível estrutural, traduzida numa maior cristalinidade. Alternativamente o processo de prensagem, é caracterizado por um curto ciclo de aquecimento e sobretudo, de arrefecimento, o que explica a menor extensão das estruturas cristalinas formadas.

Comparando este tipo de comportamento com o facto de que são estes filmes (preparados por prensagem) que apresentam os valores mais baixos de condutividade, conclui-se que há, aparentemente, uma relação inversa entre cristalinidade e condutividade.

A explicação para esta aparente contradição é de que como o processo de transporte de carga ocorre exclusivamente na fase amorfa [11], significa que estes diferentes métodos preparativos influenciam a extensão e características das regiões amorfas. Poder-se-ão identificar dois tipos de causas. A primeira é de que em consequência do processo de cristalização do PEO ocorrer uma transferência das espécies iónicas e provavelmente do solvente (não só acetonitrilo, como água) para essas regiões. Esta hipótese vem por isso reforçar a ideia de que os vestígios de água presente são sem dúvida uma contribuição importante para a condutividade registada [12]. Uma outra hipótese é de que na preparação dos filmes por prensagem, a acção da pressão exercida sobre a mistura, pode provocar uma compressão do volume ocupado pelas moléculas do polímero. A consequência será uma redução dos graus de liberdade das cadeias do polímero, podendo provocar uma redução da extensão de cristalinidade e da mobilidade das cadeias para participar no transporte de carga (de acordo com a teoria do volume livre).

Uma questão final, relativa ao efeito do tratamento térmico revela que aparentemente a presença de oxigénio é uma das principais causas da alteração térmica do PEO, registada a temperaturas superiores a 120 °C. Como os filmes preparados com PEO purificado por diálise são dos três conjuntos os que mais tempo estiveram expostos ao oxigénio (que se encontra dissolvido na água), e de onde foram removidos prováveis agentes estabilizantes é por isso esperado que nesses filmes este tipo de processo ocorra com maior intensidade. Com a dissolução do polímero em água isenta de oxigénio é provável que algum do oxigénio retido no polímero possa ter sido removido. Assim se explicaria o facto de se ter observado, nestes filmes, os valores mais elevados da temperatura a que se inicia esse processo.

Os dados disponíveis não permitem formular qualquer relação entre as condições em que se realiza a preparação dos filmes por prensagem (temperatura e o tempo de aquecimento) e uma provável influência no processo degradativo, sendo exigido um estudo mais aprofundado.

As potencialidades e o interesse de um posterior estudo sobre a caracterização do PEO, o desenvolvimento de possíveis processos de purificação do polímero e a avaliação da influência das propriedades do solvente ou de outro parâmetro preparativo, talvez possam fornecer dados que melhor permitam compreender as propriedades dos electrólitos poliméricos baseados neste polímero. As potencialidades deste material são ainda limitadas pela sua cristalinidade e por isso se deva encarar com alguma importância a continuação dos estudos aqui descritos, mas sem nunca esquecer que é um trabalho com significativas dificuldades experimentais.

Referências bibliográficas

1. C. C. Lee, P. V. Wright, *Polymer*, **23** (1982) 681
2. D. R. Payne, P. V. Wright, *Polymer*, **23** (1982) 690
3. F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 242
4. J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7** (1982) 81
5. F. L. Tanzella, W. Bailey, D. Frydrych, G. C. Farrington, H. H. Story, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 681
6. R. D. Armstrong, M. D. Clarke, *Solid State Ionics*, **11** (1984) 305
7. M. D. Glass, R. G. Linford, W. S. Schlindwein, *Proc. of 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1990, pg. 203
8. L. Yang, A. Zhang, B. Qiu, J. Yin, Q. Liu, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 1029
9. F. M. Gray, *Solid Polymers Electrolytes: fundamentals and technological applications*, VCH, 1991, cap. 4, pg. 57
10. F. M. Gray, *European Polymer J.*, **24** (1988) 1009
11. ref. [9], pg. 39
11. A. Lauenstein, A. Johansson, J. Tegenfeldt, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1819

Capítulo 4

Electrólitos poliméricos baseados em PEO contendo catiões de lantanídeos

1. Introdução

1.1. Principais propriedades dos elementos da série dos lantanídeos

O conjunto de elementos químicos que constituem a série dos lantanídeos representam 0.08 % dos elementos da crosta terrestre. Estes elementos apresentam uma abundância relativa comparável a elementos como o chumbo ou a prata. A explicação para o termo vulgarmente utilizado, terras raras, é de que até muito recentemente os métodos experimentais conhecidos não permitiam a separação e recolha destes elementos [1].

Como consequência da configuração electrónica destes átomos apresentar os níveis de valência em orbitais atómicas 4f interiores (relativamente às orbitais 5s e 6s), e com pouco poder de blindagem electrónica, os catiões exibem propriedades semelhantes ao longo da série. O raio iónico varia monotonamente desde o La^{3+} ao Lu^{3+} (entre 1.03 e 0.87 Å), sendo estes catiões espécies de reduzido tamanho e de pouca polarizabilidade [1]. O estado de oxidação mais comum é na forma de catiões trivalentes, mas é possível observar-se outros estados de oxidação, como por exemplo, Ce^{4+} e Eu^{2+} .

As invulgares propriedades físicas, químicas, magnéticas e espectroscópicas destes elementos têm origem na sua estrutura electrónica. Na Figura 4.1, ilustram-se as

principais aplicações tecnológicas destes elementos. A utilização nos cinescópios dos televisores a cores é o exemplo mais importante de aplicação prática destes elementos em bens de grande consumo.

Recentemente a principal produtora mundial destes elementos (Rhône-Poulenc) anunciou o lançamento, para o próximo ano, de um corante baseado em cério destinado a materiais plásticos [2]. A utilização de pigmentos baseados em lantanídeos revela-se concorrencial pois estes apresentam baixa toxicidade ambiental, ao contrário dos actualmente usados, baseados predominantemente em metais pesados, que face às limitações legislativas, têm vindo a ser progressivamente substituídos.

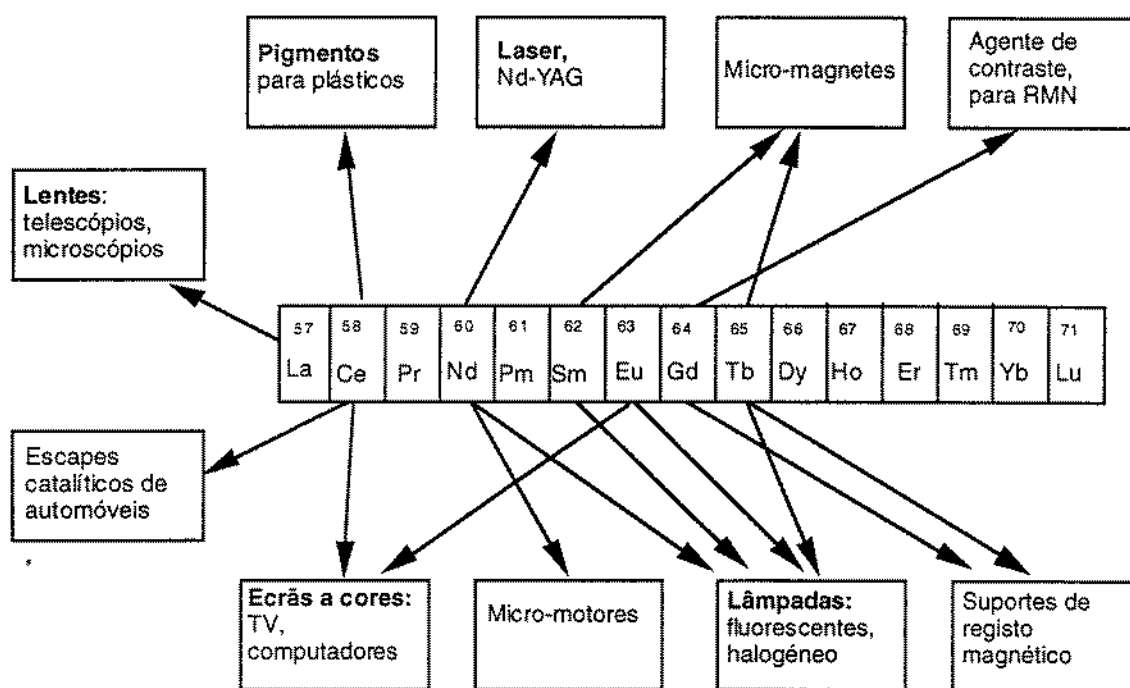


Figura 4.1 Exemplos de algumas aplicações tecnológicas de lantanídeos [2].

1.2. Propriedades químicas e espectroscópicas dos lantanídeos

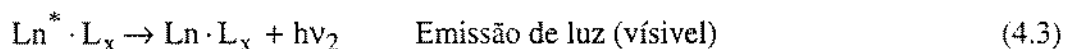
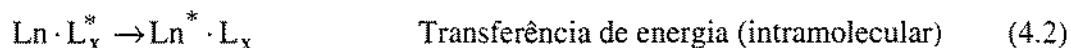
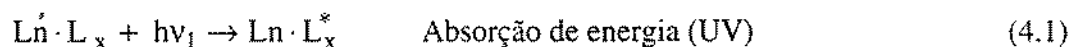
Devido ainda ao facto de as orbitais d serem interiores e estarem completamente preenchidas, as propriedades químicas destes catiões apresentam mais semelhanças com as exibidas pelos catiões alcalino-terrosos do que pelos catiões dos metais de transição. Assim estes catiões interactivam preferencialmente com átomos que sejam bases duras, ou com ligandos que apresentem átomos com tais propriedades. As ligações são por isso predominantemente iónicas, perdendo gradualmente este carácter ao longo da série.

O oxigénio é o átomo dador que conduz à formação de ligações mais fortes, diminuindo de intensidade segundo a ordem N, S, F e Cl.

Este conjunto de características produz alterações significativas na estrutura e propriedades dos complexos formados. Uma das consequências deste tipo de comportamento é de que é difícil evitar a forte solvatação, por moléculas de água, quando os complexos são preparados em meio aquoso.

Nos complexos envolvendo estes catiões observa-se uma reduzida deformação da simetria das orbitais atómicas, quando comparada com o idêntico efeito nos complexos de catiões de metais de transição. A contribuição da estrutura destes complexos para as propriedades espectroscópicas é por estas razões bastante significativa [3] influenciando, em particular, as transições electrónicas intramoleculares. Como consequência disso as transições electrónicas internas (envolvendo orbitais 4f) não são significativamente afectadas pela natureza do ligando ou pela vibração térmica. As bandas de absorção, são discretas, bem definidas, mas pouco intensas, explicando a palidez da coloração dos compostos destes catiões.

As transições mais prováveis são resultado de transições não proibidas 4f->5d, sendo apreciavelmente intensas e observáveis no ultravioleta [4]. Como resultado destas características as principais propriedades espectroscópicas destes elementos são atribuídas à luminescência destes catiões, observada mesmo em solução aquosa. Esta propriedade é resultante de uma conjugação de vários efeitos, conforme se esquematiza no seguinte mecanismo [5], em que Ln representa o catião lantanídeo e L o ligando.



O processo é inicialmente estimulado pela presença de ligandos cromóforos, com forte capacidade de absorver radiação ultra-violeta, o que origina uma excitação dos electrões das orbitais moleculares desta espécie. Num passo intermédio, e por um mecanismo de transferência electrónica intramolecular, a energia absorvida é transmitida ao catião promovendo a respectiva excitação electrónica. No último passo a energia é emitida, espontaneamente, na forma de radiação no espectro visível. Este processo, designado por "efeito de antena", conduz a que um complexo deste tipo seja um eficiente dispositivo molecular de conversão, da radiação ultra-violeta absorvida, numa emissão de radiação visível pelo catião metálico.

A intensidade de luminescência depende de factores como a quantidade de energia captada pelo ligando, a eficiência da transferência ligando->metal e a probabilidade da emissão de radiação pelo catião. O fenómeno de luminescência é particularmente intenso em compostos sólidos, em que o catião é completamente envolvido pelo ligando, por exemplo em complexos do tipo "gaiola", reduzindo-se assim algumas vias de dissipação de energia por processos não emissivos de radiação, resultantes, em particular, da presença de moléculas de água ou de outros solventes [6].

Do conjunto dos elementos lantanídeos, os catiões Eu^{3+} e Tb^{3+} , foram já identificados como exibindo as maiores potencialidades de luminescência [7, 8]. Estes são os elementos cuja distribuição electrónica se apresenta mais favorável para a transferência intramolecular de energia e onde este processo ocorre com uma elevada eficiência. Os restantes lantanídeos ou apresentam estados excitados com níveis energéticos não acessíveis aos electrões excitados dos ligandos, ou a diferença entre os níveis energéticos do catião (excitado e fundamental) é demasiado pequena. A principal consequência é a intensidade deste fenómeno ser pouco intensa ou ocorrer fora do espectro visível

A preparação de electrólitos poliméricos baseados em PEO, envolvendo catiões lantanídeos, poderá permitir o desenvolvimento de materiais sólidos em que seja possível aproveitar, com maior eficiência, as potenciais propriedades de luminescência destes elementos. A eliminação de moléculas de água e a utilização de ligandos com propriedades apropriadas, para que o catião seja incorporado num dispositivo onde se aproveite o referido efeito de antena, são algumas das possíveis vias de aplicação prática deste tipo de materiais. As principais propostas são o desenvolvimento de materiais plásticos que possam ser empregues como substituintes dos actualmente utilizados, com redução de custos e ganhos acrescidos de eficiência e inovação.

1.3. Electrólitos poliméricos envolvendo catiões lantanídeos

A preparação e estudo de electrólitos poliméricos envolvendo catiões multivalentes, em particular trivalentes, é relativamente recente baseando-se principalmente, em sais de catiões lantanídeos envolvendo halogenetos [9,12,17], trifluorometanosulfonatos (usualmente designados por triflatos) [10, 14-16] e percloratos [11].

As propriedades morfológicas, eléctricas e estruturais dos electrólitos poliméricos baseados em sais de lantanídeos estão ainda pouco esclarecidas, comparativamente com o que se conhece sobre outros catiões. Apesar de inicialmente este tipo de electrólitos poliméricos não ter despertado grande interesse, assistiu-se nos tempos mais recentes, a

algumas propostas de potencial aplicação destes materiais em dispositivos fotoquímicos e em lasers [6]. Algumas dificuldades de natureza experimental, associadas com a obtenção de sais com as propriedades apropriadas também contribuíram para este menor desenvolvimento.

Os estudos realizados por Farrington *et al* [9] em electrólitos baseados em PEO contendo cloreto e brometo de európio, revelaram que estes materiais apresentavam uma condutividade relativamente elevada, da ordem de 10^{-4} S cm^{-1} . Observaram que o anião se revelava particularmente influente na morfologia das estruturas cristalinas formadas, registando, por exemplo, que as esferulites de PEO, obtidas para electrólitos de composição $\text{PEO}_{16}\text{EuX}_3$ (X^- : Br^- ou Cl^-) apresentavam maiores dimensões no caso do electrólito envolvendo o brometo. Observaram ainda que a estabilidade térmica dos electrólitos poliméricos se estendia até a uma temperatura da ordem de 240°C (sob atmosfera de azoto). A observada luminescência destes materiais, amarelo-laranja no caso do cloreto e amarelo-esverdeada no caso de brometo, era aparentemente independente da morfologia do material (amorfo ou semicristalino) e da presença de moléculas de água de solvatação.

O estudo das propriedades do espectro de emissão de Eu^{3+} em electrólitos de PEO, envolvendo sais de brometo, foram realizados por Carlos *et al* [12] e Alcácer *et al* [13]. Concluíram que a geometria da esfera de coordenação do catião apresenta um número de coordenação de oito, independentemente do catião se situar numa fase cristalina, ou amorfa.

Os estudos realizados por Alcácer *et al* [10], em electrólitos poliméricos baseados em PEO contendo triflato de neodímio incidiram sobre o efeito da composição e da temperatura na condutividade, estabilidade térmica e electroquímica. O valor máximo de condutividade registado neste electrólito situava-se na mesma ordem de grandeza que fora registada por outros autores [9]. No intervalo de composição estudado identificaram a existência de um complexo cristalino envolvendo o sal e o polímero cuja composição é $\text{PEO}_{36}\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Os resultados obtidos levaram estes autores a sugerir a existência de um eutético a um valor de n igual 23. Os estudos sobre a estabilidade electroquímica revelaram que os limites catódicos e anódicos deste material, em eléctrodos de platina, diminuem com o aumento da concentração de sal.

Os trabalhos realizados por Gray *et al* [11], consistiram no estudo de electrólitos baseados em perclorato de lantânio e incidiram, em particular, sobre a avaliação do efeito da concentração na morfologia e na condutividade. Identificaram, provisoriamente, um eutético para uma razão O/La próxima de 10 (n igual a 10), a uma temperatura de 50°C . As determinações de condutividade revelaram que o electrólito era predominantemente amorfo para valores de n inferiores a 12 e que os electrólitos com menor concentração de sal eram semi-cristalinos a temperaturas inferiores a 60°C .

A reduzida condutividade dos electrólitos com propriedades amorfas (registado no intervalo de composição correspondente a n inferior a 12) foi atribuída à reduzida mobilidade do catião La^{3+} , resultante da elevada razão carga/raio.

Os trabalhos de Mehta [16] consistiram no estudo das propriedades electroquímicas do par $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, (na forma de triflato) em electrólitos poliméricos baseados em PEO. As principais contribuições resultaram dos estudos por voltametria cíclica a uma temperatura próxima de 75 °C. Utilizou uma célula de três eléctrodos (de referência de lítio, e contra-eléctrodo e um eléctrodo de trabalho de níquel) em que era empregue como electrólito de suporte LiClO_4 ou LiCF_3SO_3 . Estes estudos evidenciaram a elevada contribuição da queda óhmica, resultado da baixa condutividade do electrólito polimérico. Das características dos picos correspondentes à redução de Eu^{3+} e à oxidação de Eu^{2+} , a autora deste trabalho concluiu que estes se situavam a valores de potencial eléctrico próximos dos teóricos, respectivamente 2.81 e 3.11 V (vs Li^+/Li), mas os processos não se mostravam reversíveis. Os estudos por impedância, realizados a um potencial de 2.98 V (vs Li^+/Li) revelaram que o comportamento do sistema era controlado pelo processo de transporte de massa. Atribuíram ao Eu^{3+} , o principal papel nesse processo obtendo o valor de $3.66 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para o respectivo coeficiente de difusão.

Torrel *et al* [14] e Bernson *et al* [15] utilizando respectivamente, espectroscopia Raman e FTIR, demonstraram a influência do catião na organização estrutural e nas propriedades dos electrólitos poliméricos. Nestes estudos procuraram correlacionar as características das possíveis interacções do catião com o átomo de oxigénio (do polímero) e os grupos CF_3 e SO_3 (do anião), com o observado efeito na intensidade e posição, das bandas de vibração internas devidos aos grupos C-O-C, do poliéter e dos grupos CF_3 e SO_3 do anião [18].

O primeiro estudo [14], realizado, num electrólito envolvendo Nd^{3+} e uma matriz constituída por um poliéter de baixa massa molecular (PEO, cuja massa molecular é próxima de 400 g mol^{-1}) permitiram observar que o aumento da solubilidade do sal com a temperatura depende da natureza dos grupos terminais do polímero.

O trabalho de Bernson *et al* [15] foi realizado em electrólitos baseados em PEO e envolvendo o estudo de parâmetros como a temperatura e a natureza do catião (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} e Yb^{3+}), avaliando o efeito das possíveis interacções do catião com os diferentes grupos do anião triflato. Este estudo permitiu verificar que à excepção do itérbio, as características das interacções entre o anião (CF_3SO_3^-) e os catiões se revelavam semelhantes em todos os sais estudados. Observaram que o catião Yb^{3+} , participa num complexo envolvendo quase exclusivamente o anião e onde o polímero está aparentemente excluído. Esta diferença de comportamento foi atribuída à estrutura electrónica deste catião. Os resultados obtidos para os electrólitos baseados no catião

La³⁺ revelaram que para uma composição de *n* igual a 9 se formava um complexo com estequiometria bem definida. Neste complexo o catião apresenta-se coordenado por 9 átomos de oxigénio e pelos três aniões orientados segundo o grupo SO₃. Observaram ainda que num intervalo de composição correspondente a *n* compreendido entre 9 e 16, os electrólitos apresentavam-se totalmente amorfos, independentemente do catião .

1.4. Descrição dos sistemas estudados

Neste estudo prepararam-se por dois diferentes métodos (moldagem e prensagem), filmes de electrólitos poliméricos baseados em PEO e contendo triflatos de catiões lantanídeos, La³⁺, Nd³⁺ e Eu³⁺. Quanto ao sistema baseado em triflato de Ce³⁺ só foram estudados electrólitos obtidos por prensagem. O intuito deste trabalho era caracterizar no mais amplo intervalo de composição possível o efeito da concentração e da temperatura, na condutividade e nas propriedades morfológicas dos electrólitos poliméricos obtidos pelos dois métodos preparativos. O objectivo da caracterização morfológica dos sistemas PEO_{*n*}Ln(CF₃SO₃)₃, era obter-se o diagrama de fases de cada sistema e avaliar-se o possível efeito do método preparativo nas propriedades destes materiais.

Tabela 4.1 Descrição e extensão dos sistemas estudados.

	Moldagem				Prensagem			
	número de ensaios	<i>n</i>	C _{Ln} ^a (mol kg ⁻¹)	χ _{sal}	número de ensaios	<i>n</i>	C _{Ln} (mol kg ⁻¹)	χ _{sal}
La	30	4	5.812	0.2038	12	5	4.250	0.1577
		≈5000	≈0.050	≈2x10 ⁻⁵		299	0.076	0.0033
Ce					12	5	4.426	0.1631
					322	0.071	0.0031	
Nd	32	4	5.603	0.1979	12	5	4.551	0.1670
		≈5000	≈0.050	≈2x10 ⁻⁵		294	0.116	0.0034
Eu	30	4	5.752	0.2021	13	5	4.328	0.1601
		≈5000	≈0.050	≈2x10 ⁻⁵		341	0.066	0.0029

Nota : a) Expressa como a quantidade de Ln por massa de PEO

Na Tabela 4.1 apresenta-se, sucintamente, para cada um dos quatro diferentes sistemas químicos estudados, o intervalo de concentração e o número de composições estudadas. O limite inferior de concentração do sal no electrólito foi condicionado pela sensibilidade da balança disponível. A solubilidade do sal no polímero impôs o valor do limite superior da concentração dos electrólitos preparados. A partir de uma dada concentração os filmes obtidos por moldagem ou por prensagem revelava-se um material rígido e cuja condutividade não pode ser determinada pelo processo utilizado.

2. Determinação de condutividade

2.1. Optimização das condições experimentais

Em ensaios preliminares realizados com electrólitos preparados por moldagem, baseados no sal de európio, pretendeu-se avaliar as características do suporte da célula utilizado nas determinações e identificar alguns dos prováveis parâmetros que influenciavam o comportamento de condutividade do electrólito.

Como se observa na Figura 4.2, nos ensaios realizados num filme com características amorfas registam-se pequenas variações nas curvas de variação de condutividade após repetidos ciclos aquecimento-arrefecimento. Estas pequenas variações são resultantes da variação das dimensões da célula, diminuindo esse efeito após um primeiro aquecimento da célula.

O decréscimo do valor da condutividade resulta de um aumento da resistência do electrólito, provocada por um aumento da espessura do electrólito ou redução da área da secção do electrólito, pois não se evidencia qualquer alteração significativa das propriedades do electrólito, neste intervalo de temperatura. Este efeito resulta, fundamentalmente, do ajuste da distância de separação dos eléctrodos ao volume compreendido entre os contactos de aço inox da célula, pois a área da secção do electrólito é controlada pelos eléctrodos de ouro, que se encontram fixados.

Concluiu-se que o prévio aquecimento da célula, até uma temperatura da ordem de 100 °C, permitiria ajustar as dimensões do conjunto do electrólito e dos eléctrodos ao suporte da célula. Este assegura que o conjunto dos eléctrodos e o electrólito ocupa um volume constante e conhecido com rigor, assim como a reprodutibilidade das condições durante a determinação experimental.

Idêntico tipo de estudos foram realizados num electrólito com características semi-cristalinas, após se ter mantido a célula durante cerca de 6 horas à temperatura de 90 °C (procedimento este destinado a se ajustar as dimensões da célula).

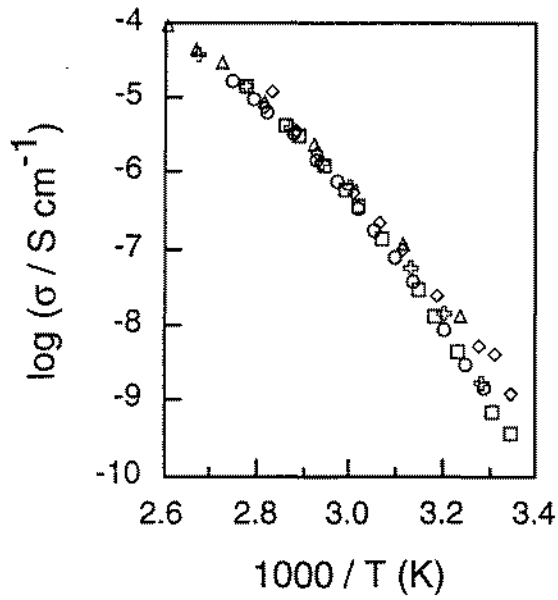


Figura 4.2 Comportamento registado para o electrólito $\text{PEO}_{12}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, obtido por moldagem. Legenda: (Δ) determinação inicial, após a montagem inicial da célula, (\oplus) realizada no dia seguinte (\diamond) dez dias após o primeiro ensaio, por arrefecimento, (\square) quinze dias após o ensaio inicial, por aquecimento e (\circ) por arrefecimento.

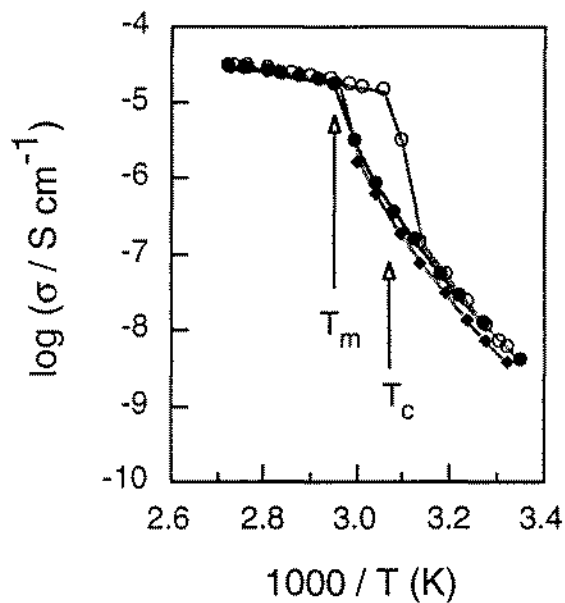


Figura 4.3 Comportamento registado para o electrólito $\text{PEO}_{92}\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, obtido por moldagem. Legenda: (\bullet) perfil obtido, por aquecimento após a preparação da célula, (\circ) durante o arrefecimento e (\blacklozenge) perfil obtido, por aquecimento, três dias após a célula ter sido mantida à temperatura ambiente.

Verificou-se que conforme o sentido de variação de temperatura a que se procedia à determinação, se obtinham diferentes formas de variação da condutividade, como se observa na Figura 4.3.

As determinações no sentido crescente da temperatura foram efectuadas por saltos de aproximadamente 7 °C, aguardando-se 45 minutos até se proceder à determinação da condutividade. As determinações no sentido decrescente consistiram em se acompanhar o arrefecimento do electrólito, registando-se a respectiva condutividade a iguais intervalos de temperatura.

O observado aumento do valor da condutividade com o aumento de temperatura é resultante da conjugação de dois factores. Um aumento progressivo da quantidade de regiões amorfas e das espécies móveis com carga que, distribuídas pelas regiões amorfas, podem contribuir para a condutividade. A temperatura de transição (T_m), situada a um valor próximo de 65 °C, corresponde ao ponto em que todo o material, inicialmente semi-cristalino, se encontra totalmente fundido.

O registo obtido quando o electrólito é arrefecido permite verificar que a temperatura onde ocorre essa transição de comportamento (T_c) se situa a um valor inferior ao registado durante o aquecimento. Essa temperatura corresponde ao estado em que ocorre a cristalização do material. A diferença de comportamento registada segundo os dois sentidos de variação de temperatura é indício de que o processo de cristalização do PEO é, em certas gamas de temperaturas, bastante lento. A escolha de entre estas duas opções, de qual a mais adequada para ser utilizada como método de determinação foi decidida após se ter ponderado as vantagens e desvantagens de cada método. O principal objectivo era assegurar que o método pudesse garantir a reprodutibilidade das condições experimentais. Como exigências adicionais este deveria permitir otimizar outros parâmetros, como o tempo total necessário para a determinação e poder-se controlar, e reproduzir, o perfil de variação de temperatura no tempo.

A determinação no sentido decrescente de temperaturas permitiria assegurar que no início da determinação o electrólito estaria totalmente amorfo. Como a velocidade de arrefecimento não apresenta o mesmo valor ao longo de todo o intervalo seria necessário um acompanhamento contínuo do valor da temperatura nos instantes iniciais e exigido um tempo relativamente longo para se atingir o limite inferior do intervalo de temperatura (≈ 25 °C). A escolha da realização das determinações segundo um varrimento crescente de temperaturas é um método mais expedito e os valores obtidos da condutividade correspondem aos valores mínimos a essa temperatura. A principal limitação deste método de determinação da condutividade é de que os resultados obtidos são, até à temperatura a que ocorre a completa fusão do material cristalino, influenciados pelos antecedentes históricos do electrólito polimérico. Os principais

parâmetros que podem afectar significativamente as características iniciais do filme são a temperatura e o intervalo de tempo de aquecimento prévio da célula.

Se em consequência deste tratamento se produzir a completa fusão do material, reproduzindo-se não só o tempo que decorre entre o fim deste tratamento e o início da determinação e a temperatura a que este se inicia, assegurava-se que a história térmica do filme, quando analisado, é idêntica em todos os estudos. Se o processo de determinação ocorrer segundo um perfil de temperatura reproduzível e controlado, assegurando-se o tempo suficiente para que se estabeleça o equilíbrio térmico, pode-se recolher, num dia de trabalho, um número de dados suficiente (de 10 a 13 diferentes temperaturas) para uma boa descrição da forma como a condutividade de um dado electrólito varia entre 25 e 100 °C.

O passo imediato consistiu na optimização dos vários parâmetros a ser controlados. Realizou-se, para o efeito, um breve estudo sistemático, para se escolher quais as condições apropriadas. Na avaliação do método de preparação da célula, contendo o filme de electrólito polimérico, incluindo o prévio tratamento térmico, procurou-se que no mais breve intervalo de tempo possível este se adaptasse às dimensões do suporte. Para tal era necessário assegurar a completa fusão do material, prevenindo-se qualquer transformação irreversível do material, como por exemplo a sua degradação, e quaisquer modificações da forma e da posição dos discos de ouro, que deste modo alterariam a geometria da célula.

Para este efeito o aquecimento da célula teve que ser realizado lentamente (até cerca de 70 °C), para se moldar gradualmente, o filme de electrólito aos eléctrodos, tendo-se para tal apertado progressivamente o conjunto (conforme se descreve na secção 4.2, do capítulo 2). Assegurando-se que o filme de electrólito e os eléctrodos estão fixados nas posições desejadas, a célula foi mantida a uma temperatura de 100 °C, durante cerca de 5 horas, para se conseguir a completa fusão do material. O tempo de arrefecimento da amostra correspondeu ao intervalo de tempo de cerca de 17 horas (isto é durante a noite) até um valor mínimo da temperatura de 20 °C.

As condições de determinação da condutividade, em particular o valor do salto de temperatura e o tempo a aguardar até se proceder à determinação foram optimizadas de modo a se assegurar que a temperatura, atingido esse tempo, se mantivesse constante (± 0.2 °C), e que se pudesse realizar o completo varrimento do intervalo desejado (25 a 100 °C) num máximo de 8 horas. Os detalhes destes procedimentos estão descritos na secção 4.2, do capítulo 2.

2.2. Resultados obtidos da variação da condutividade com a temperatura

Como foi referido no capítulo 1, a forma como a condutividade de um dado electrólito polimérico varia com a temperatura é influenciada pela morfologia do material e por isso depende de factores como a composição e a história térmica da amostra, o que se estende, obviamente, ao método preparativo.

Nas Figuras 4.4 a 4.7, apresentam-se algumas das curvas de condutividade obtidas para os diversos sistemas preparados pelos dois métodos preparativos, representados na forma de gráficos de Arrhenius.

No conjunto de electrólitos poliméricos estudados identificaram-se para cada um dos sistemas, $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, intervalos de concentração onde os materiais se apresentavam, à temperatura ambiente, com características amorfas e outras onde estes revelavam alguma cristalinidade. Este estudos permitiram ainda observar que os electrólitos preparados por moldagem apresentam num reduzido intervalo, da gama de composição estudada, um valor de condutividade inferior ao valor mínimo possível que podia ser determinado pela técnica experimental utilizada. Este comportamento foi observado em electrólitos de maior concentração de sal, a valores de n inferior a 5, para os electrólitos baseados em Nd^{3+} e Eu^{3+} e de n inferior a 6 nos electrólitos baseados em La^{3+} .

Num intervalo de concentração imediatamente inferior (n superior 6), cuja extensão depende da natureza de sal e do processo preparativo, observa-se que os electrólitos apresentam um comportamento amorfo, apresentando o gráfico de Arrhenius um comportamento tipo VTF (como se descreve no capítulo 1).

A partir de um valor de concentração correspondente a um valor de n superior a 20 observa-se que os electrólitos poliméricos são parcialmente cristalinos até uma temperatura da ordem de 60 °C, conforme é visível pela forma e extensão da variação da condutividade ao longo da temperatura. A partir de esse valor de temperatura a condutividade varia então de modo monótono. As razões desta alteração de comportamento com a temperatura foram anteriormente enumeradas, sendo a principal causa a fusão de PEO. Como foi também já evidenciado por outros autores [9-11] pode ocorrer a dissolução de outros complexos cristalinos envolvendo o polímero e os iões. Uma das consequências é de que, com o aumento da temperatura, ocorre um acréscimo da quantidade relativa de material amorfo e do número de espécies com carga que se possam mover e assim contribuir para o registado aumento da condutividade.

Este fenómeno pode ter alguma intensidade a valores de temperatura inferiores à fusão do PEO, estimando-se ser mais significativo na região de concentrações mais elevadas, mas situada ainda nos limites de solubilidade do sal no polímero.

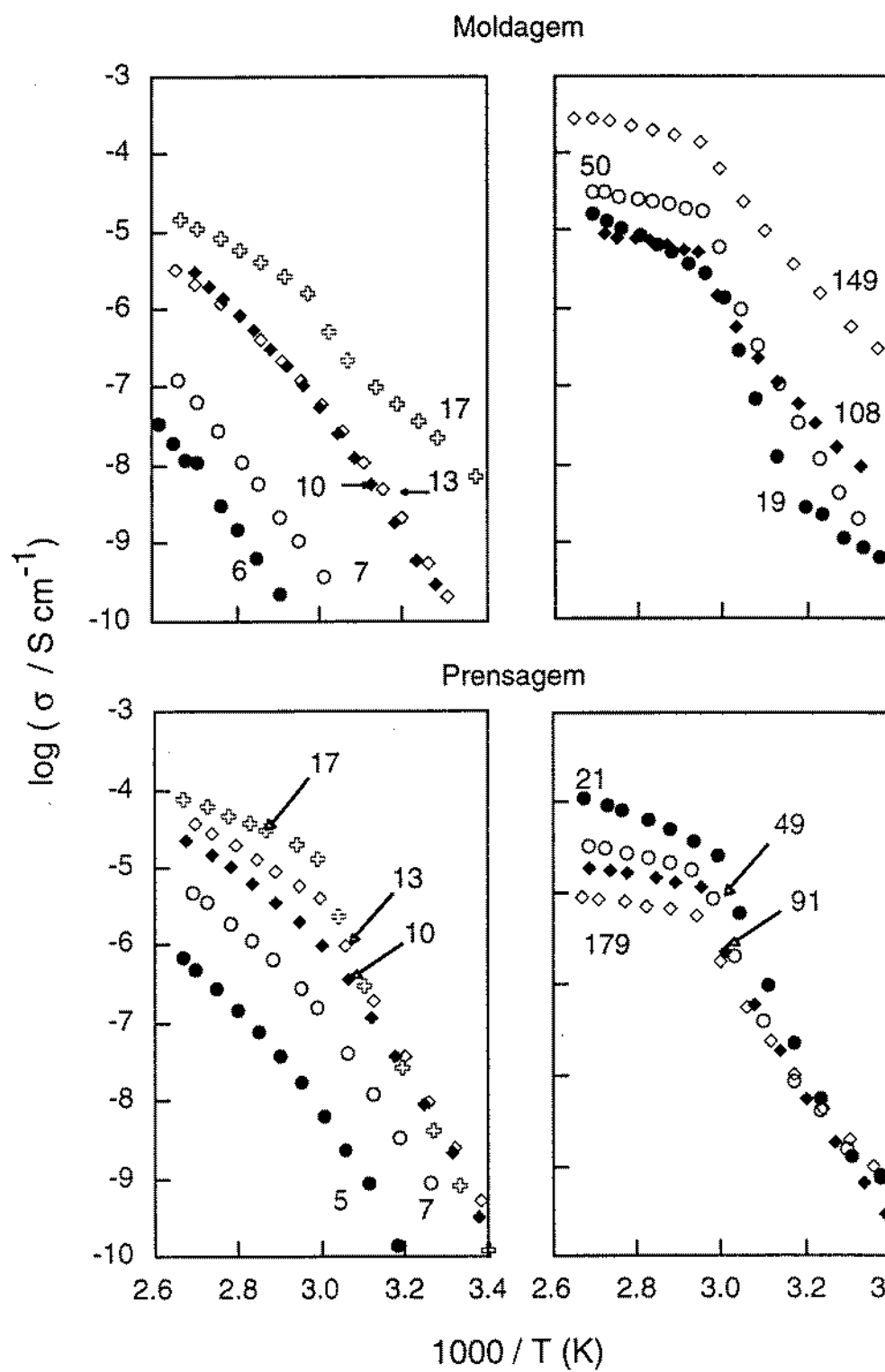


Figura 4.4 Variação da condutividade com a temperatura, registada em electrólitos baseados no lantânio, cuja composição é descrita por $\text{PEO}_n\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

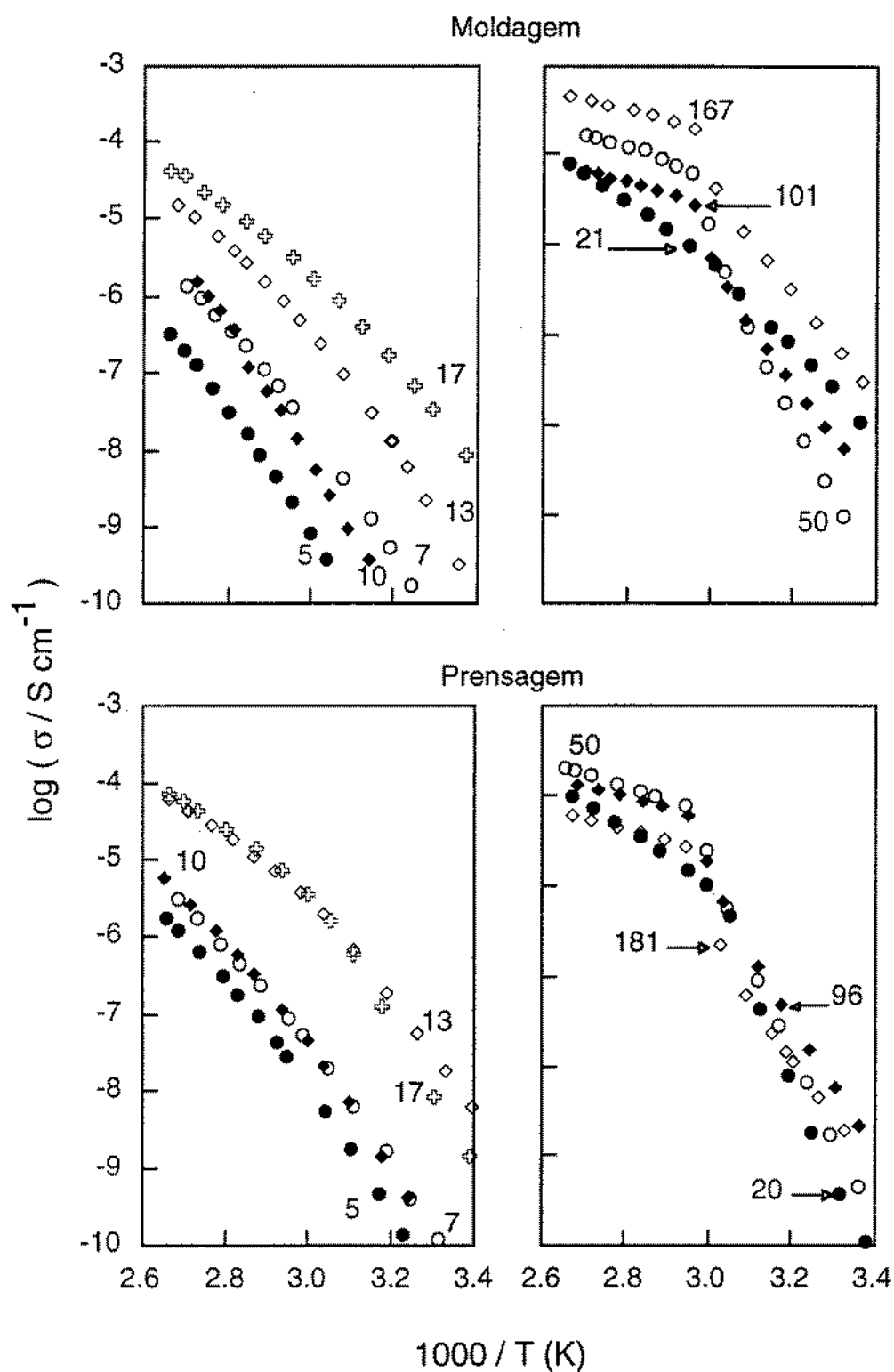


Figura 4.5 Variação da condutividade com a temperatura, registada em electrólitos baseados no triflato de neodímio, cuja composição é descrita por $\text{PEO}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

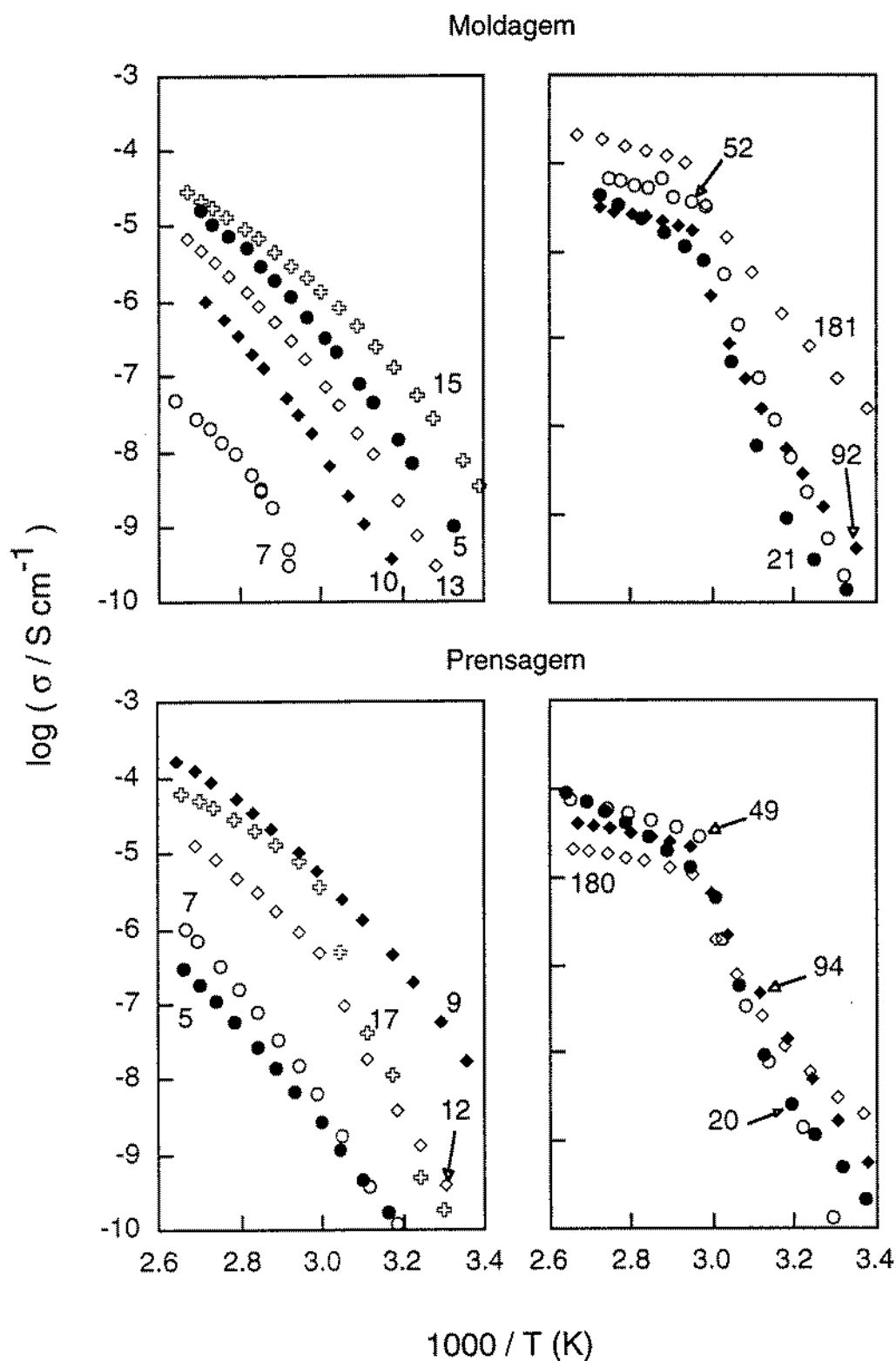


Figura 4.6 Variação da condutividade com a temperatura, registada em electrolitos baseados no triflato de európio, cuja composição é descrita por $\text{PEO}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

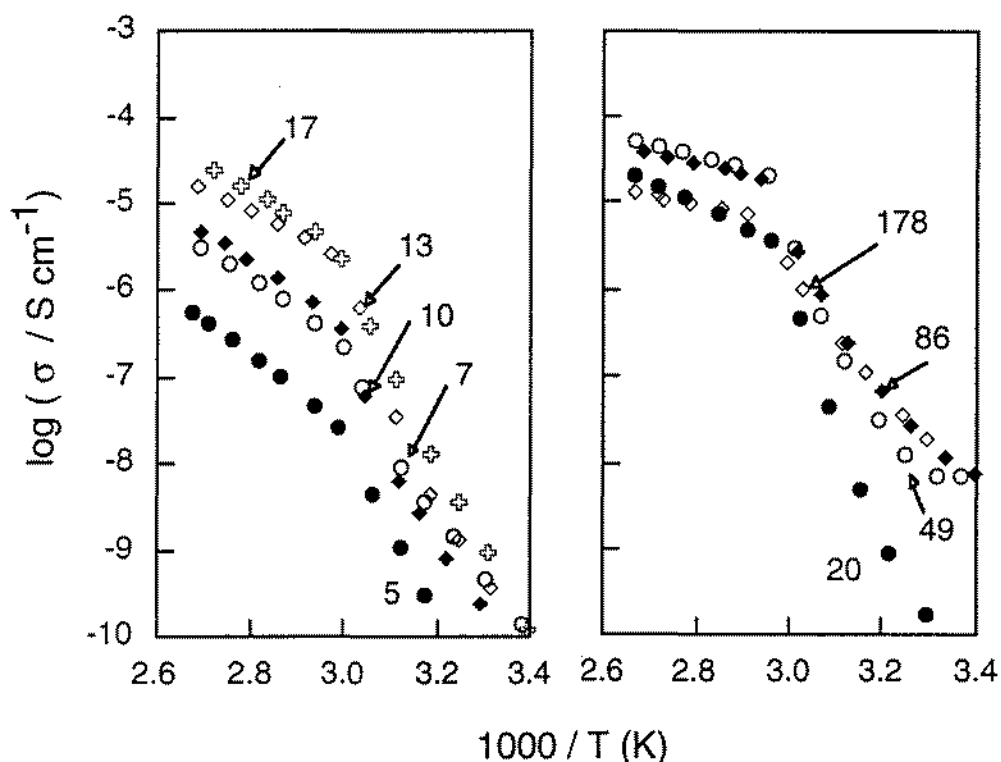


Figura 4.7 Variação da condutividade com a temperatura, registada em electrólitos, preparados por prensagem, baseados no triflato de cério, cuja composição é descrita por $\text{PEO}_n\text{Ce}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Foram ainda realizados alguns estudos sobre o efeito da composição relativa do electrólito polimérico e o método preparativo na forma como a condutividade varia no tempo, sendo os resultados obtidos apresentados Figura 4.8. Estes foram registados para electrólitos com três diferentes composições de sal de európio, correspondendo ao registo da variação da condutividade do electrólito imediatamente após a montagem da célula e decorridos catorze dias após esta primeira determinação. Observa-se que a forma como a condutividade varia com o tempo depende principalmente da concentração presente de sal.

Na região correspondente à mais elevada concentração de sal o electrólito polimérico revela-se amorfo. No extremo oposto de concentração (correspondendo a valores mais elevados de n) o electrólito apresenta características cristalinas. Nestes dois intervalos de composição o método utilizado na preparação do electrólito não influencia de modo significativo este comportamento.

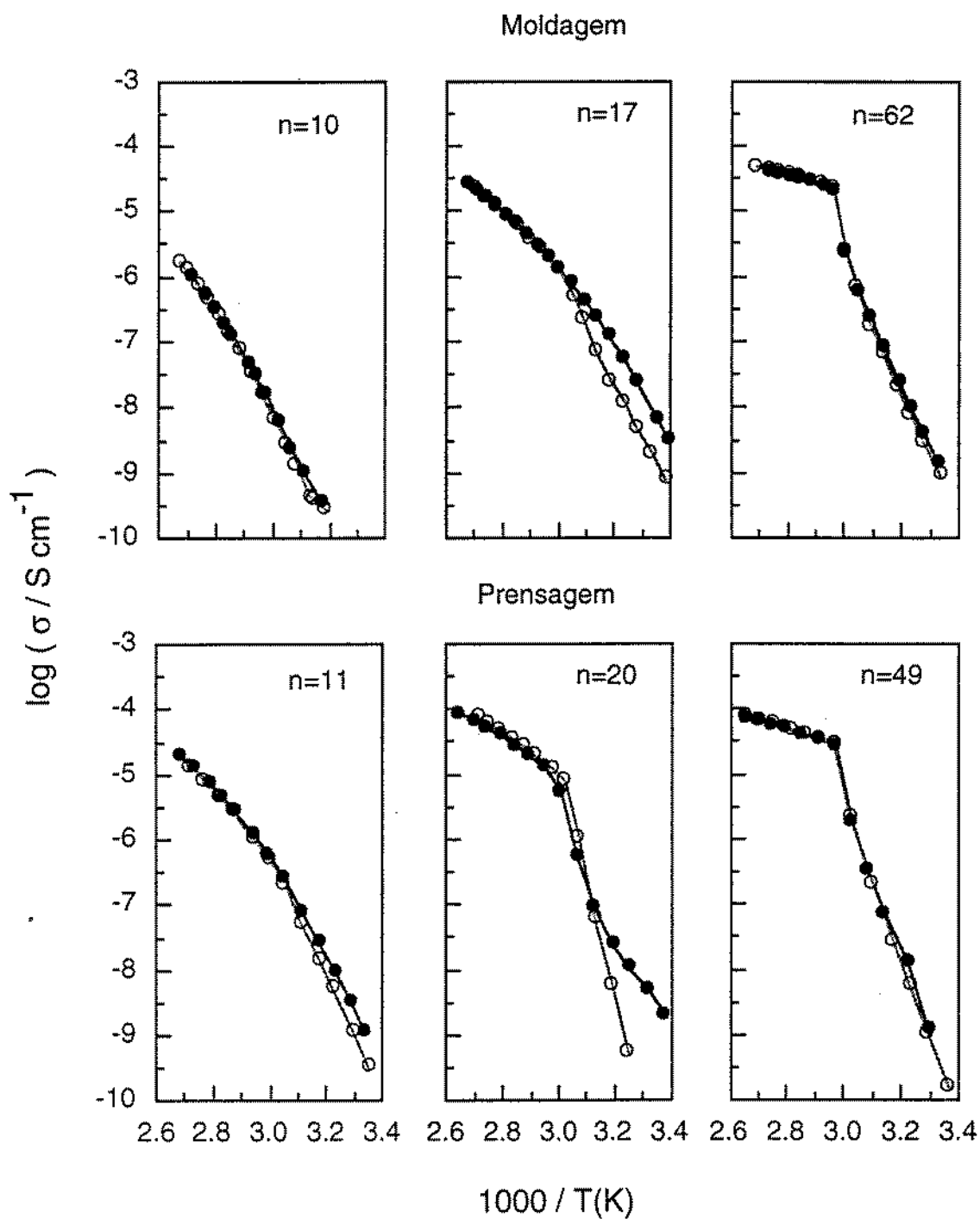


Figura 4.8 Evolução do perfil de condutividade com o tempo registado para electrólitos poliméricos, $\text{PEO}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, obtidos por moldagem (parte superior) e prensagem (parte inferior).

Legenda: (●) 1ª determinação (após a preparação da célula), (○) 2ª determinação (14 dias após a 1ª determinação).

Num intervalo intermédio de concentração, correspondente a um valor de n compreendido entre 17 e 20, regista-se que, dependendo do processo preparativo do electrólito polimérico, a forma da variação da condutividade, com a temperatura, regista alterações ao longo de tempo. Observa-se que estes passam a apresentar uma menor condutividade, particularmente a temperaturas inferiores à fusão do PEO, resultante do aumento da quantidade de material cristalino. Os resultados indicam que a cinética de cristalização é particularmente afectada pela concentração do sal, sendo este efeito mais notável neste intervalo de composição (n compreendido entre 17 e 20).

Resultados de estudos semelhantes, realizados em electrólitos obtidos pelos dois métodos preparativos envolvendo os restantes sais, permitiram observar que esta diferença de comportamentos era comum a todos eles. Apesar da quantidade de dados recolhidos não ser idêntica para os dois métodos preparativos, estes permitem contudo delimitar, para os diversos sistemas, quais as coordenadas dos intervalos de composição onde este tipo de comportamento tem lugar.

Nos gráficos da Figura 4.9, procura-se sintetizar de que modo a composição do electrólito condiciona o comportamento de condutividade exibido pelo electrólito polimérico e como este varia no tempo. Como se observa os limites de cada uma das regiões revelam-se, para os diversos sais, dependentes do processo preparativo. As principais diferenças entre os electrólitos obtidos pelos dois métodos preparativos são observadas no limite superior de concentrações. Regista-se que somente no caso dos electrólitos obtidos por moldagem se obtêm materiais caracterizados por uma clara separação de fases, cuja condutividade é inferior a 10^{-10} S cm^{-1} (correspondendo à zona indicada por NC).

O intervalo de composição em que os electrólitos se revelam amorfos (A) é significativamente afectado pelo método preparativo utilizado. A gama de concentração onde os electrólitos apresentam tais propriedades é mais extensa nos electrólitos obtidos por moldagem e para os electrólitos baseados em neodímio. Como se observa, nos electrólitos baseados em európio e lantânio, o intervalo de composição em que estes se apresentam amorfos depende do método preparativo. Estes factos sugerem que as propriedades do catião têm menor influência que o solvente, nas características do material.

No intervalo de concentrações imediatamente inferior, correspondente a valores de n superiores (a zona TC dos referidos gráficos) observa-se uma transformação temporal da forma como a condutividade do electrólito polimérico varia com a temperatura, resultado do aumento da extensão de material cristalino presente. Como se observa, este efeito estende-se até um limite de concentração correspondente a um valor de n próximo de 17, no caso dos electrólitos baseados em sais de Eu e La, e entre 20 e 25 no caso de sais de Nd, dependendo, neste caso, do processo preparativo. Nos

electrólitos baseados em cério, obtidos por prensagem, o intervalo de concentração onde este comportamento é observado é extremamente reduzido (correspondendo a valores de n compreendidos entre 5 e 7).

Quando a concentração de sal presente nos electrólitos poliméricos é inferior (correspondendo a valores mais elevados de n) os estudos de condutividade revelam que à temperatura ambiente, estes apresentam característica cristalinas (C).

A principal conclusão destes resultados é que o processo preparativo influencia as propriedades morfológicas do electrólito polimérico. O intervalo de composição em que o electrólito se apresenta amorfo é comparativamente mais amplo quando este é preparado por moldagem, estando este facto provavelmente associado à presença de resíduos do solvente. Interpreta-se o comportamento dos electrólitos baseados em neodímio, que apresentam propriedades amorfas na maior gama de concentrações, como sendo devidas à natureza do sal.

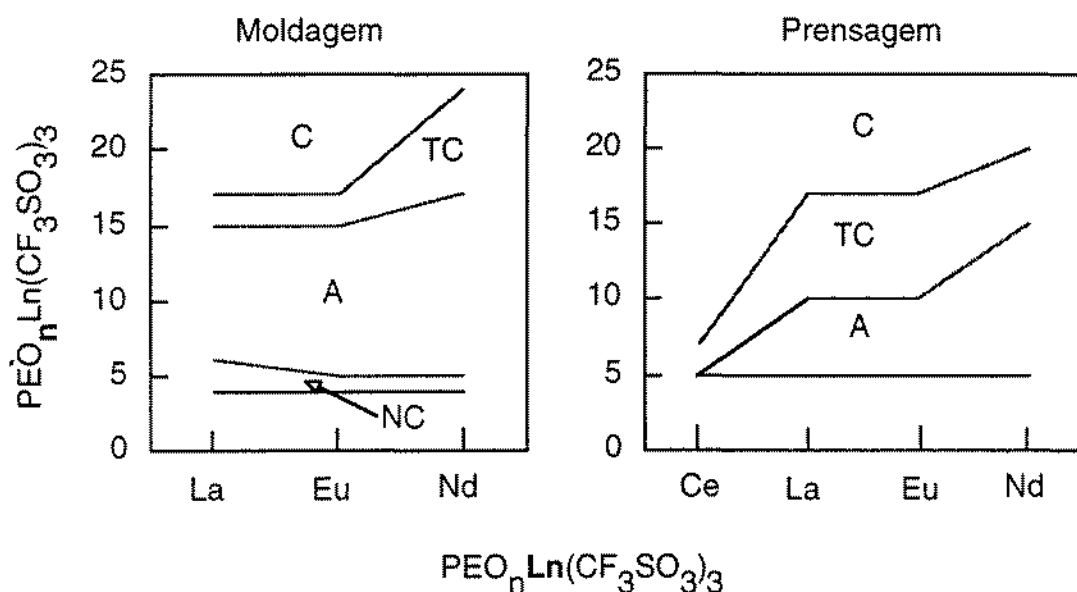


Figura 4.9 Intervalo de concentração onde os diversos electrólitos: $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ revelam: (NC) pouco condutores, (A) comportamento amorfo, (TC) transição de comportamento com o tempo ou (C) predominantemente cristalinos. Nota: a linha horizontal inferior representa o limite superior de concentração dos electrólitos poliméricos estudados.

2.3. Análise dos gráficos de Arrhenius

A existência de fases cristalinas no electrólito polimérico é, como se observou, responsável pelas principais diferenças entre as duas formas características de como a condutividade varia com a temperatura. Os gráficos de condutividade registados em electrólitos semi-cristalinos, conforme representados nas Figuras 4.4 a 4.7, evidenciam claramente um ponto de transição, a uma temperatura T_m , próxima do ponto de fusão do polímero (PEO). Em certos casos regista-se, a um temperatura inferior a esta, um segundo ponto de transição, T_e , que não é tão claramente definido. Na Figura 4.10 esquematizam-se esses dois tipos de comportamento, representando-se as respectivas formas de variação da condutividade de electrólito polimérico no intervalo compreendido entre 25 a 100 °C.

No intervalo de temperatura superior a T_m , o electrólito é um material amorfo. No intervalo de temperaturas inferiores este caracteriza-se pela presença de fases amorfas e cristalinas, ocorrendo um progressivo aumento da quantidade de material amorfo quanto mais a temperatura se aproxima do valor de T_m . A transição registada à temperatura T_e é mais intensa quanto mais elevada é a concentração de sal nos electrólitos.

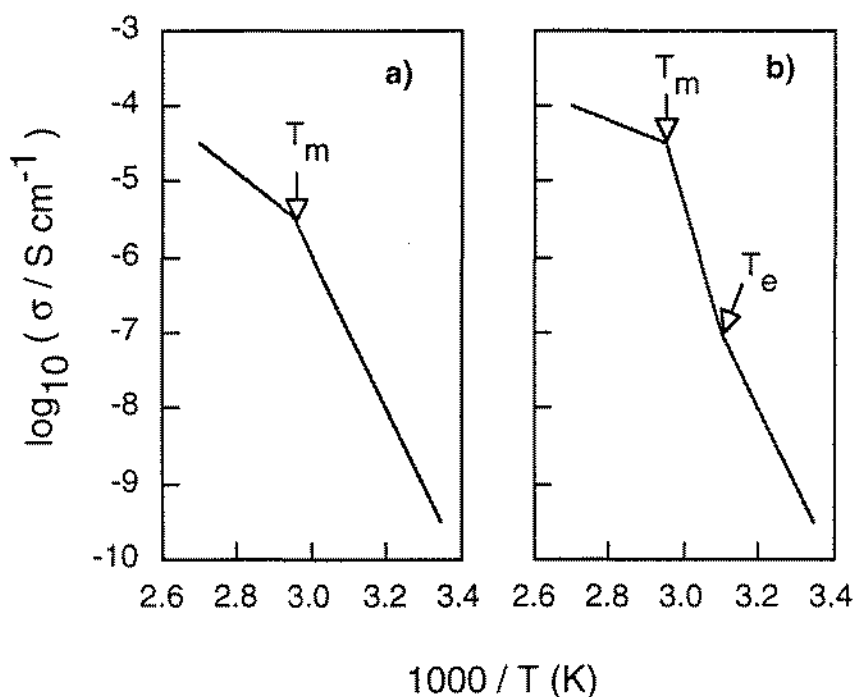


Figura 4.10 Representação esquemática das formas registadas para os gráficos de Arrhenius de electrólitos que apresentam características semi-cristalinas, à temperatura ambiente.

Da análise das curvas de condutividade dos electrólitos que apresentam estas características de comportamento (i.e. são materiais semi-cristalinos à temperatura ambiente) poder-se-à obter-se dois tipos de informações sobre o respectivo comportamento térmico. Estes dados são as coordenadas desses pontos de transição (T_m e T_e) e a energia de activação térmica do processo de condução de carga iónica (E_a) no intervalos de temperatura superior a T_m e no intervalo inferior a T_m (ou T_e , quando observado), de acordo com o modelo de Arrhenius, referido no capítulo 1.

O primeiro conjunto de resultados, representados na Figura 4.11 traduzem a temperatura a que ocorre uma clara transição das características morfológicas do material (correspondendo aos valores de T_m), podendo por isso fornecer dados para a definição do diagrama de fases do respectivo sistema. Os valores apresentados foram determinados por interpolação nos gráfico de Arrhenius, a partir da intercepção das duas rectas e por isso afectados por uma dada incerteza, que se estima inferior a 5 °C.

Os gráficos da referida Figura 4.11 sugerem que, aparentemente, a temperatura de transição não é muito influenciada pelo método preparativo. Observa-se em todos os sistemas, que a forma de variação de T_m com a composição, apresenta-se convergente para o mesmo valor de temperatura, em resultado da diminuição da concentração de sal. O valor obtido a uma concentração nula de sal, corresponde aproximadamente à temperatura de fusão do PEO cristalino, PEO(c), e que se estima em cerca de 70 °C.

A linha definida por esses pontos é uma aproximação da linha de equilíbrio sólido/líquido. Tratando-se de uma situação experimental de pseudo-equilíbrio esta representa somente a forma como a temperatura a que ocorre a completa fusão do meio varia com a composição. A variação de T_m com o aumento da composição é semelhante para os electrólitos baseados em La e Eu. A extensão do intervalo de composição a que o electrólito se apresenta semi-cristalino está concordante com os dados expostos na Figura 4.4 a 4.6, estimando-se que o limite superior de concentração a que este se apresenta com tais características corresponde a um valor limite de n de 11, 13 e 17, para os electrólitos baseados, respectivamente, em sais de Eu, La e Nd. Os electrólitos baseados no sal de cério exibem este comportamento em todo o intervalo de composição estudado.

Conforme foi descrito no capítulo 1, o declive da representação de $\log \sigma$ em função de $1/T$, é, segundo o modelo de Arrhenius, uma medida da energia de activação térmica E_a . Esta grandeza representa o efeito da temperatura na mobilidade iónica total do electrólito polimérico. Observa-se nos referidos diagramas de Arrhenius (Figura 4.4 a 4.7) que a temperaturas superiores a T_m a representação gráfica apresenta a linearidade característica deste comportamento.

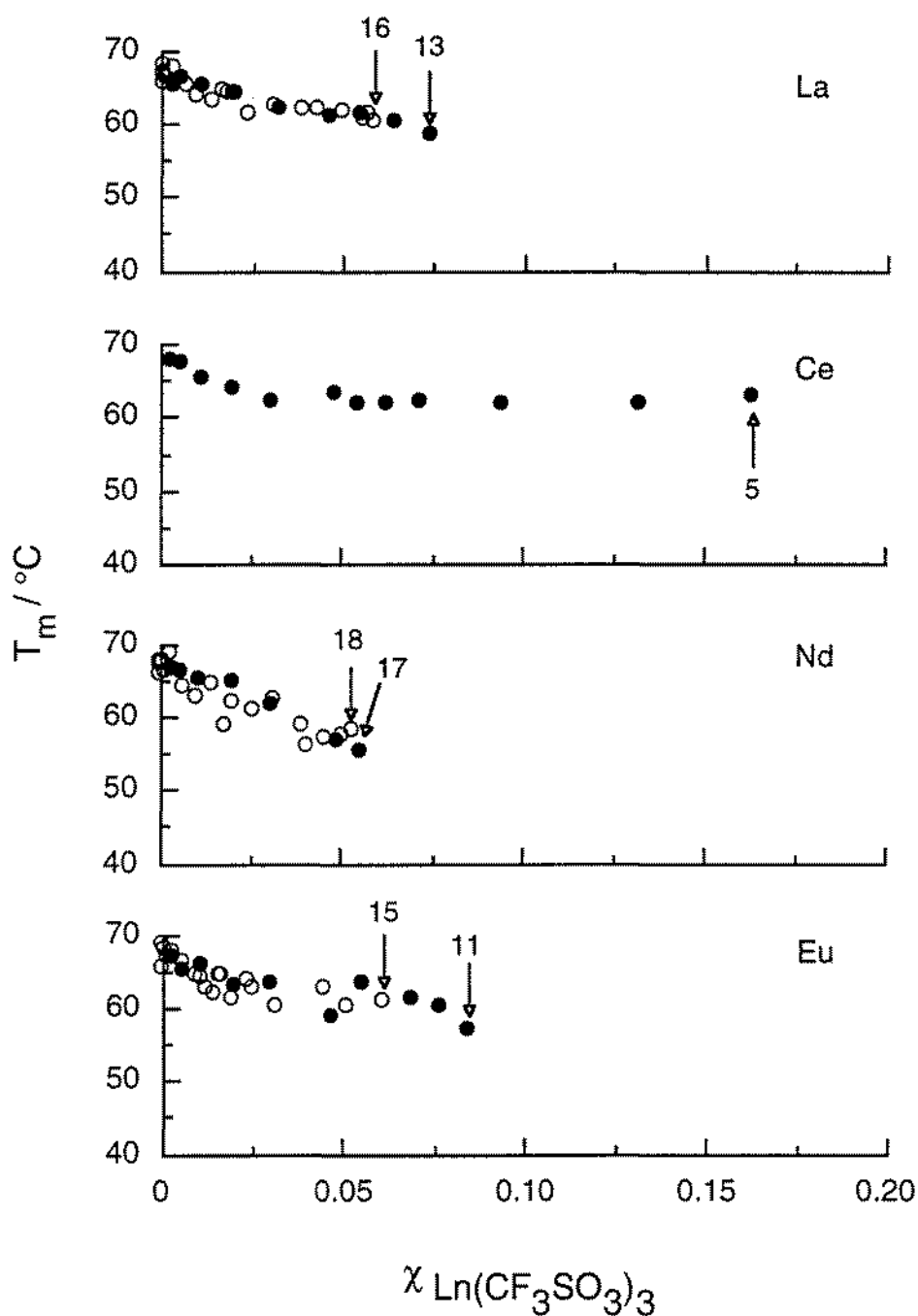


Figura 4.11 Variação do valor de T_m com a composição (fracção molar de sal) obtidos dos diagramas de condutividade (gráficos de Arrhenius) correspondentes a electrólitos poliméricos preparados por moldagem (O) e por prensagem (●), indicando-se o valor de n correspondente ao electrólito com a concentração mais elevada.

O mesmo se regista a temperaturas inferiores a T_e , mas não tão claramente quanto no intervalo correspondente a valores de temperaturas superiores a T_m . Por estas razões é possível determinar-se facilmente e com rigor, utilizando um método de ajuste linear, o valor de E_a para o intervalo de temperaturas superiores a T_m , mas o mesmo não é possível no intervalo de temperaturas inferiores a T_e . Como se observa no gráfico a) da Figura 4.12, os valores obtidos para a energia de activação E_a , para o intervalo de temperaturas situado a valores superiores a T_m , apresentam uma menor dispersão do que os obtidos para o intervalo de temperaturas inferior a T_m (ou T_e). A análise desta figura permite registar que só no intervalo inferior de concentração (correspondendo a um valor de n superior a 50, i.e. uma concentração de sal inferior a 0.5 mol kg^{-1}) a energia de activação é praticamente independente da concentração de sal presente no electrólito mesmo quando, como neste caso, o meio é assumidamente homogéneo e amorfo. Conforme fora já observado por Fauteux *et al* [19], em electrólitos baseados em PEO contendo sais de lítio, na forma de percloratos e triflatos, a energia de activação apresenta valores inferiores a 1 eV (i.e. $\approx 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$).

O aumento progressivo do valor da energia de activação com a crescente concentração de sal é aparentemente idêntico em todos os sistemas, independentemente da natureza do catião e do processo preparativo utilizado. Estes resultados transmitem, por isso, a influência do número crescente das interacções não só interiónicas, mas também possíveis interacções ião-polímero, na mobilidade iónica total. Conforme foi já observado por Farrington *et al* [20], a contribuição da activação térmica para a mobilidade iónica é o principal factor que influencia a condutividade. Apesar de a temperaturas superiores a T_m o aumento de temperatura não provocar qualquer aumento da concentração de carga, presente na fase amorfa, este efeito não apresenta igual intensidade em todo o intervalo de composição. Pode-se concluir que o aumento da condutividade, como resultado do efeito da temperatura, não é controlado exclusivamente por um factor entálpico. Com o aumento de concentração de sal acontece um aumento da importância de um termo entrópico que traduz a influência da microestrutura do meio na mobilidade das espécies. Este efeito é aparentemente independente da natureza do catião e do processo preparativo. No gráfico b) da Figura 4.12, representa-se o modo como a energia de activação varia com a composição no intervalo de temperaturas onde coexistem diversas fases (temperatura inferior a T_m , ou T_e). Observa-se neste caso que a região de concentração onde o valor de E_a se revela independente da concentração resume-se a um intervalo extremamente reduzido, limitando-se a uma concentração de sal inferior a 0.2 mol kg^{-1} , (correspondente a um valor de n superior a 150). A dispersão e a reduzida quantidade de resultados não

permite mais do que constatar a influência do aumento da concentração de sal presente na condutividade iónica total.

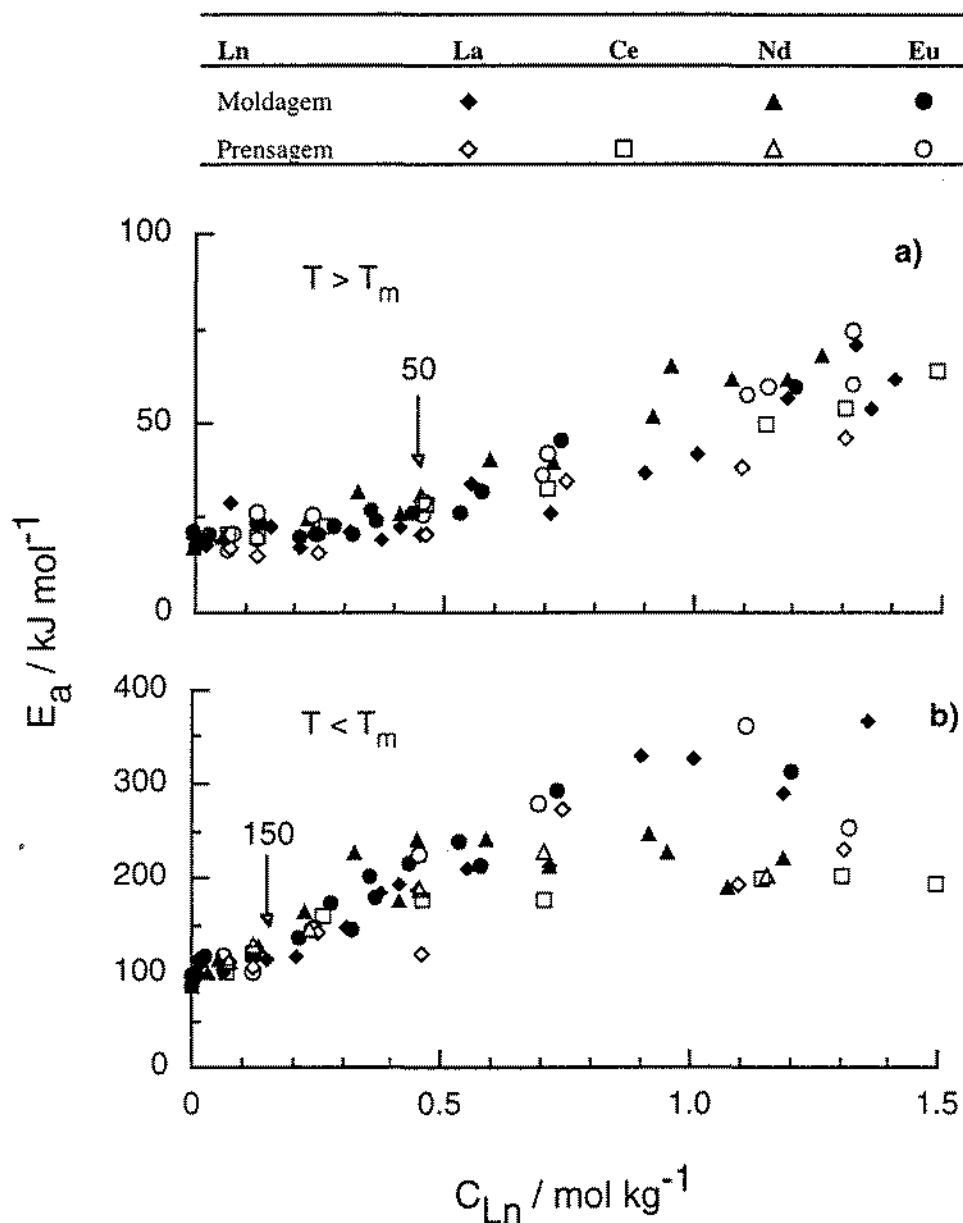


Figura 4.12 Variação da energia de activação (segundo o modelo de Arrhenius) com a concentração de sal registada em electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por moldagem e prensagem; a) T superiores a T_m . b) T inferiores a T_m (ou T_e , no caso de se registarem duas temperaturas de transição).

2.4. Análise das isotérmicas de condutividade

O efeito da concentração de sal presente no electrólito, na condutividade, pode ser avaliada pela análise comparativa da forma da variação isotérmica desta grandeza a diferentes temperaturas. Os resultados utilizados nesta forma de representação foram obtidos por interpolação gráfica, a um conjunto discreto de valores de temperatura (25, 40, 50, 60 e 100 °C), dos dados representados nos gráficos de Arrhenius. Na escolha destes valores foi ponderado o facto de que é na região compreendida entre 40 e 60 °C onde se registam, para a gama de concentrações estudadas, as variações mais significativas do valor de condutividade. Dispôs-se assim de um conjunto de valores de condutividade ($\log \sigma$) que são função de parâmetros experimentais, como a composição (n) e a temperatura (T), mas também da natureza do catião e do método preparativo utilizado na obtenção do electrólito. Esta forma de sistematização permite por isso a análise comparativa do efeito destes dois factores (composição e método preparativo) na condutividade dos electrólitos poliméricos. Os gráficos obtidos estão representados nas Figuras 4.13 a 4.16, observando-se claras diferenças na forma das isotérmicas, conforme estas se referem a temperaturas superiores a 60 °C, ou inferiores a este valor. As isotérmicas registadas às temperaturas de 60 e 100 °C revelam, independentemente da temperatura e do sal que constitui o sistema, um valor máximo de condutividade a uma composição situada num intervalo correspondente a um valor de n compreendido entre 20 e 40. Com o aumento da concentração de sal (valores de n inferiores a 20) regista-se que a condutividade reduz-se drasticamente, até atingir no limite superior de concentração (n igual a 5) valores inferiores a 10^{-11} S cm⁻¹.

Este comportamento é devido essencialmente, à crescente importância das interacções ião-ião e ião-polímero, que actuam assim como factores inibidores do livre movimento das espécies com carga. Neste intervalo de composição, a elevada concentração de sal (conjugada com o baixo valor da constante dieléctrica do meio) propicia a formação de agregados de iões. Estas espécies poderão participar no processo de condução, mas a respectiva mobilidade é esperada ser significativamente inferior à dos iões constituintes.

Com a diminuição da concentração de sal (correspondente a um valor de n superior a 40) regista-se que a condutividade decresce de um modo monótono mas menos intensamente quanto o observado no outro intervalo de concentração. A redução do valor da condutividade é, neste intervalo, de aproximadamente uma década. Este comportamento é resultado da diminuição da concentração conduzir a um aumento da extensão com que o sal está dissociado e a uma diminuição das possíveis interacções envolvendo os iões.

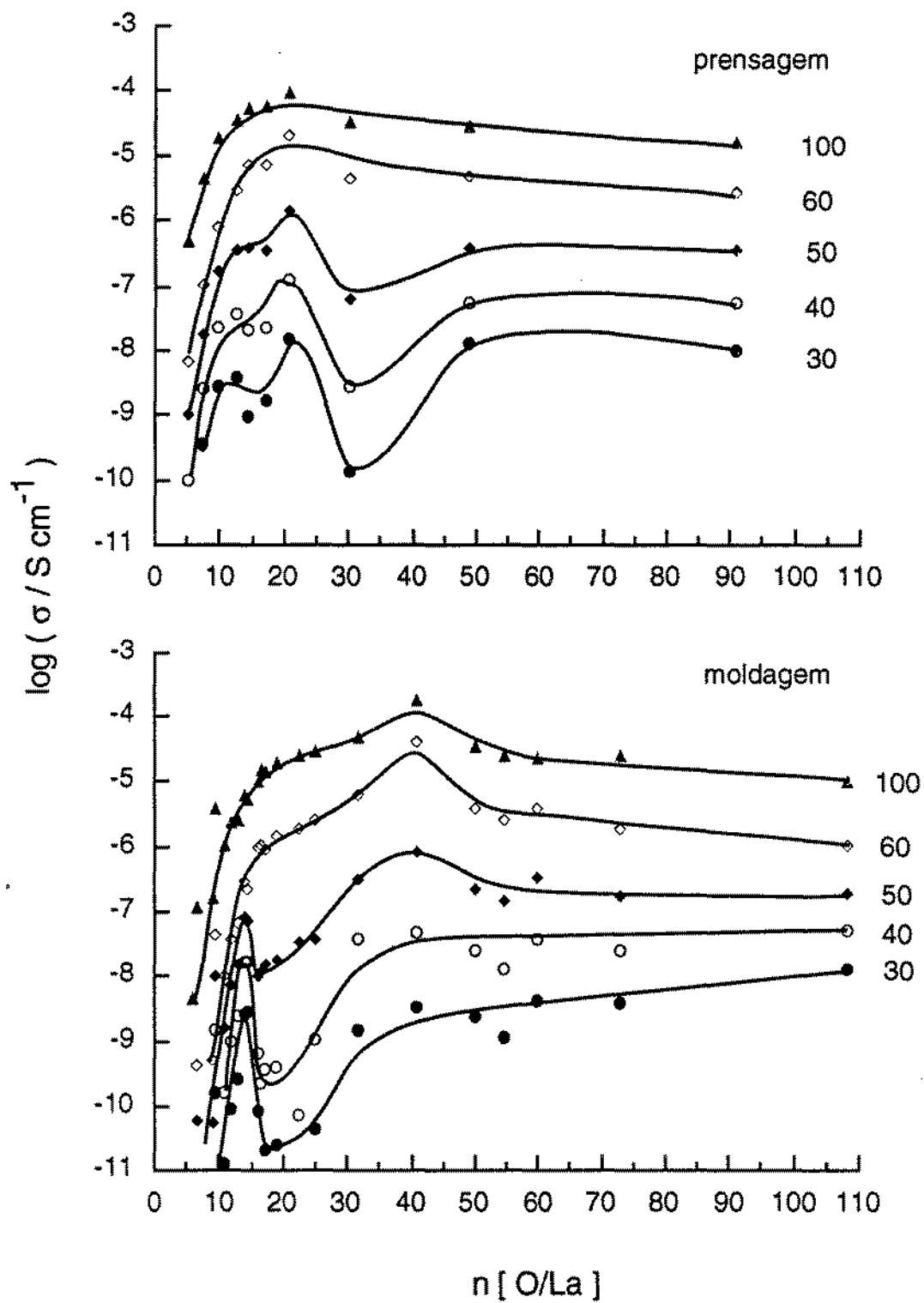


Figura 4.13 Registos da variação isotérmica de condutividade obtidos para os electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por moldagem e por prensagem (temperaturas em °C).

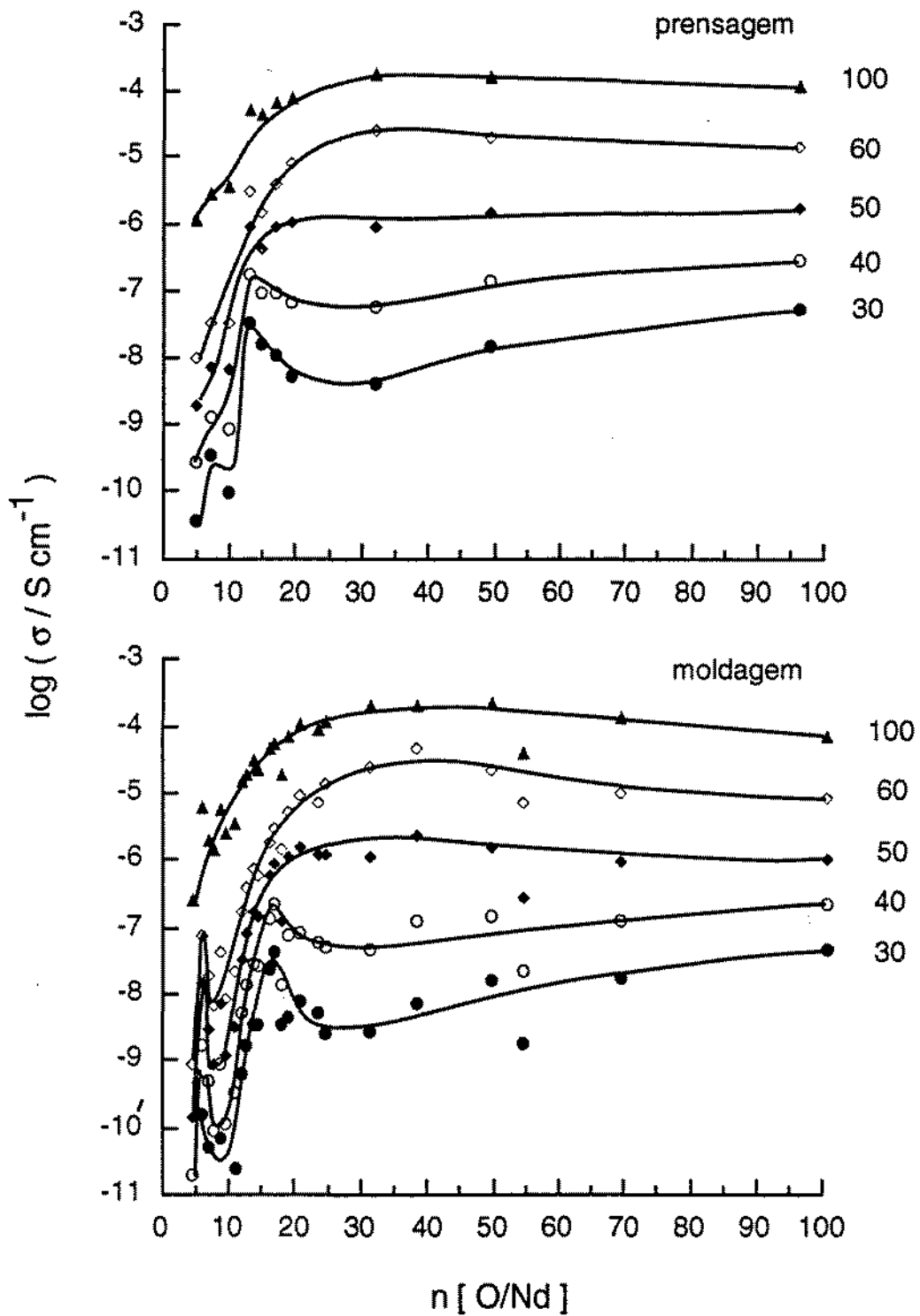


Figura 4.14 Registos da variação isotérmica de condutividade obtidos para os electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por moldagem e por prensagem (temperaturas em °C).

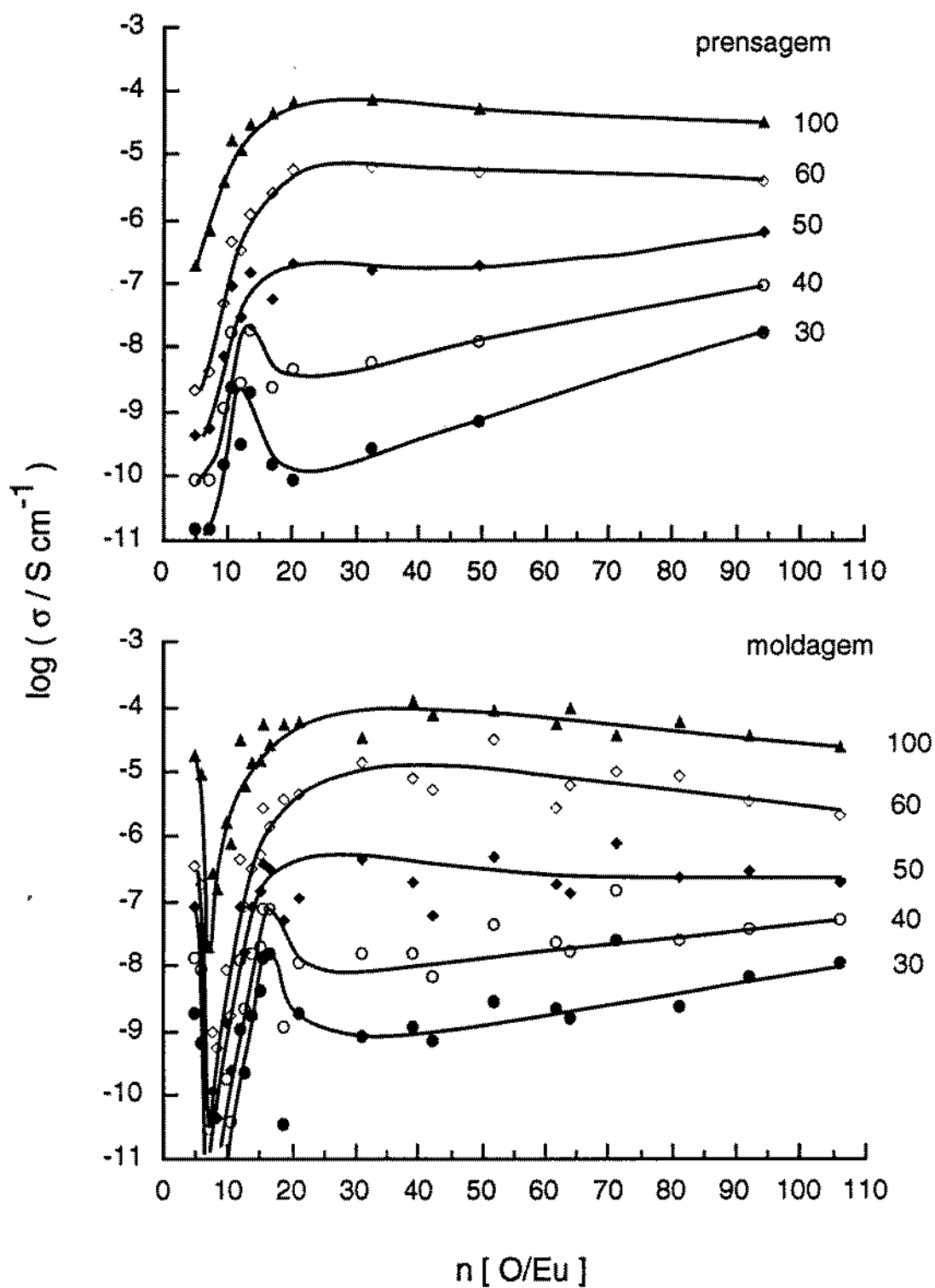


Figura 4.15 Registos da variação isotérmica de condutividade obtidos para os electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem e moldagem (temperaturas em °C).

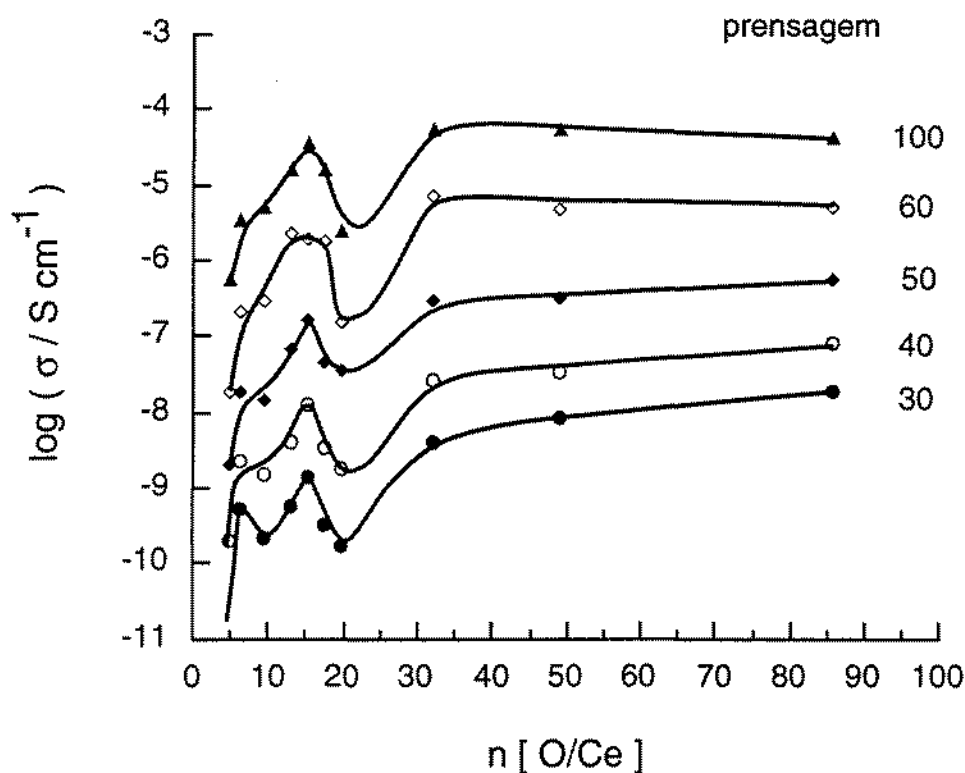


Figura 4.16 Registos da variação isotérmica de condutividade obtidos para os electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Ce}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem (temperaturas em °C).

Os valores apresentados na Tabela 4.2 correspondem à composição do electrólito onde se regista o valor máximo de condutividade a uma temperatura de 100 °C. Este máximo situa-se a uma composição próxima de um valor de n igual a 30, registando-se que os electrólitos baseados em neodímio apresentam os valores mais elevados de condutividade. Os electrólitos cuja composição se situa nesta estreita gama de concentração (correspondente a um valor de n compreendido entre 20 e 40) apresentam algumas particularidades, pois assiste-se à conjugação das condições mais favoráveis de concentração de sal, tais que se minimizam as interacções envolvendo os constituintes do sal e se maximiza a extensão da dissociação e a mobilidade das espécies envolvidas no processo de transporte de carga.

As isotérmicas obtidas a temperaturas inferiores a 60 °C revelam quanto importante é a influência da natureza do sal e do método preparativo nas propriedades de condução do material. Neste intervalo de temperatura regista-se que a condutividade do material é caracterizada por marcadas diferenças, dependendo da concentração de sal presente. Observa-se também que a variação da temperatura não se reflecte de modo sistemático no valor da condutividade do electrólito polimérico.

Tabela 4.2 Composição dos electrólitos (valores de n) que apresentam os valores máximos de condutividade($\log \sigma$, entre parentesis) a 100 °C.

Ln	Moldagem	Prensagem
La	20 (-4.2)	30 (-4.2)
Ce	-	30 (-4.3)
Nd	30 (-3.6)	30 (-3.8)
Eu	30 (-3.9)	25 (-4.2)

O facto mais saliente é observar-se a existência, numa região restrita de concentração (num valor de n compreendido entre 10 e 20), de um pico na linha de isotérmica. Este facto indica que nestas condições experimentais o electrólito polimérico é um meio não só amorfo assim como em que se conjuga o valor máximo de mobilidade e do número das espécies envolvidas no processo de condução de carga.

Como se observa na Tabela 4.3, constata-se que a composição a que se registam os valores máximos de condutividade (à temperatura de 30° C) é praticamente independente do método preparativo, mas os filmes preparados por prensagem apresentam, geralmente, valores inferiores de condutividade. O sistema baseado no sal de cério revela nesta região de concentração um comportamento distinto dos restantes sistemas, pois este máximo de condutividade é visível em todo o intervalo de temperatura. Verifica-se que a composição dos electrólitos onde se observam estes máximos de condutividade coincidem com os limites inferiores de concentração onde os electrólitos poliméricos se apresentam amorfos, como se observa na Figura 4.9. Com o aumento da concentração do sal, e à semelhança do registado a temperaturas superiores, neste mesmo no intervalo de composição, observa-se que a condutividade diminui drasticamente até que no limite superior (a n igual a 5) o respectivo valor é inferior a 10^{-11} S cm⁻¹.

Tabela 4.3 Composição dos electrólitos (valores de n) que apresentam os valores máximos de condutividade ($\log \sigma$, entre parentesis) a 30 °C.

Ln	Moldagem	Prensagem
La	13 (-8.5)	13 (-8.4)
Ce	-	15 (-8.9)
Nd	15 (-7.3)	15 (-7.5)
Eu	13 (-7.8)	13 (-8.7)

Com a diminuição da concentração de sal (correspondendo a valores de n superiores a 20) regista-se que a condutividade aumenta ligeiramente, convergindo para os valores registados pelas isotérmicas relativas a valores de temperatura superiores a 50 °C. Este comportamento é resultado, principalmente, da presença de contaminantes no polímero.

Ao analisar-se as formas das isotérmicas de condutividade dos electrólitos poliméricos com uma concentração de sal inferior a 0.150 mol kg⁻¹ (correspondente a um valor de n superior a 150) coloca-se a questão sobre qual a contribuição relativa das impurezas de natureza inorgânica que possam já existir no polímero. Com a diminuição da concentração até ao limite correspondente a n igual a 5000 (aproximadamente 0.040 mol kg⁻¹) os dados obtidos, que se apresentam na Figura 4.17, reproduzem a condutividade residual do polímero. Esta é devida à presença de iões que poderão apresentar uma mobilidade superior à dos iões provenientes do sal, e a níveis de concentração comparáveis. O facto mais relevante da forma destas isotérmicas é estas indicarem que os electrólitos preparados por moldagem apresentam, num intervalo de composição correspondente a um valor de n compreendido entre 150 e 500, valores de condutividade comparáveis à de electrólitos cuja composição corresponde a valores de n próximos de 30, isto é os valores máximos registados nos electrólitos com características amorfas. O facto deste comportamento ser comum aos três sistemas, e somente observado nos electrólitos preparados por moldagem sugere que estejam relacionados com as condições preparativas, mas a explicação deste comportamento envolve um estudo mais detalhado. No restante intervalo de concentração regista-se o esperado lento decréscimo da condutividade com a redução da concentração de sal presente. Os valores obtidos ajustam-se à tendência seguida pelos electrólitos cuja composição se situa num de valores de n compreendido entre 50 e 100.

Regista-se ainda, em zonas bem definidas do intervalo de composição, que alguns dos sistemas apresentam pequenos desvios ao comportamento típico, anteriormente descrito. As diferenças mais significativas registam-se nos electrólitos preparados por moldagem envolvendo o sal de európio. Numa gama de composição situada próxima do limite superior de concentração (correspondente a um valor de n próximo 6) a condutividade apresenta um valor significativamente superior à tendência registada nesse intervalo de composição. Os electrólitos baseados em neodímio, e obtidos pelo mesmo processo preparativo, revelam indícios do mesmo tipo de comportamento, mas não tão intenso, localizando-se numa concentração correspondente a n igual a 6. Este comportamento, poderá ser atribuído a uma possível degradação do polímero, resultante da presença dos catiões trivalentes [21], conforme foi evidenciado por vários autores.

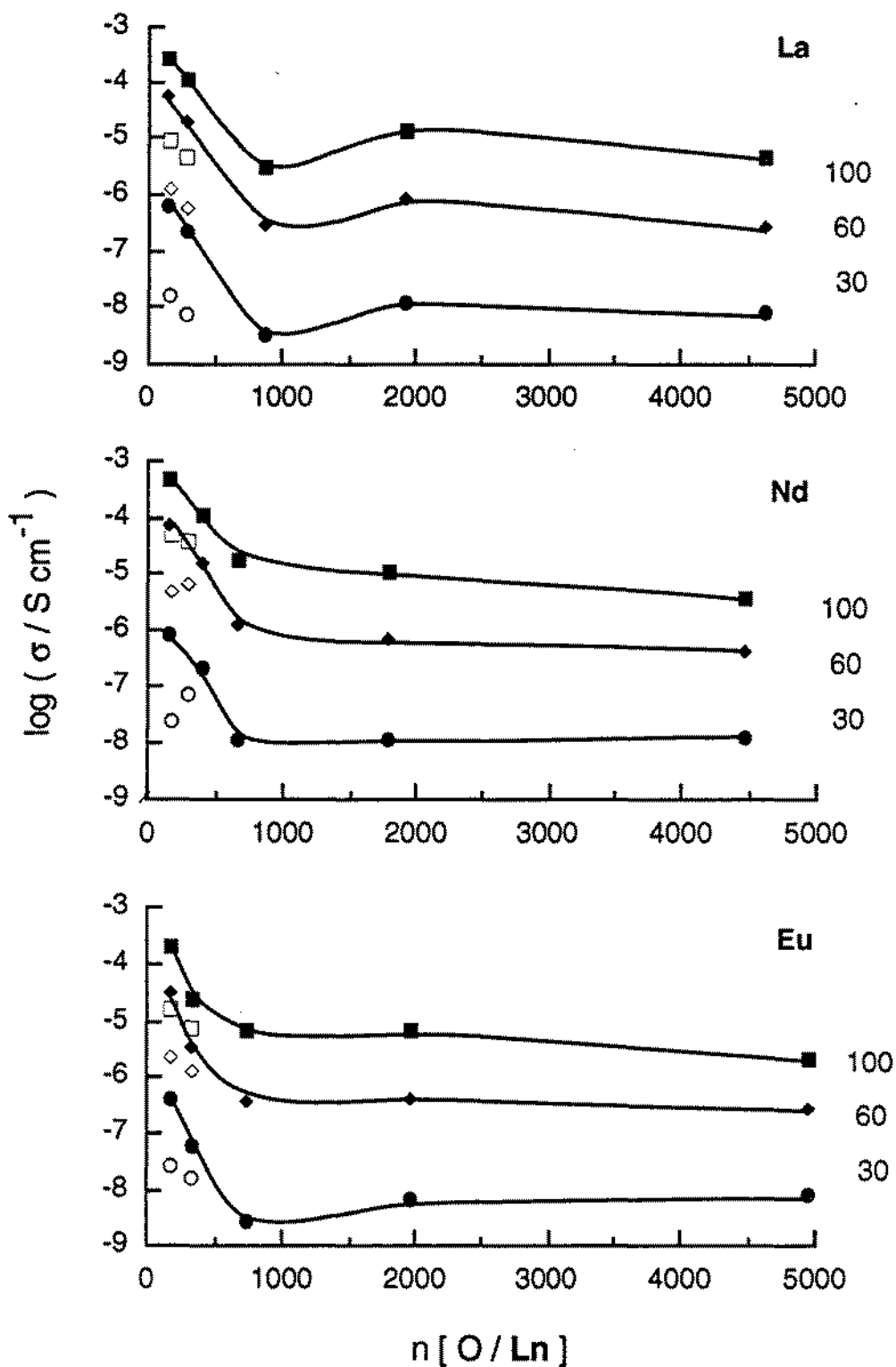


Figura 4.17 Registos de variação isotérmica de condutividade obtidos para electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem (○, ◇ e □) e por moldagem (●, ◆ e ■) a três diferentes temperaturas (em °C).

2.5. Conclusões

Para o conjunto dos três sistemas em que se avaliou quais as consequências do processo preparativo na respectiva condutividade verifica-se que as diferenças de comportamento são mais claras em regiões bem localizadas do intervalo de composição, em particular a temperaturas inferiores à fusão do PEO.

As diferenças de valores da condutividade e do referido perfil são mais intensas no La^{3+} , diminuindo progressivamente no Eu^{3+} e Nd^{3+} . Para estes dois últimos sistemas observa-se que independentemente da temperatura, o comportamento dos filmes preparados pelos dois métodos preparativos é semelhante num intervalo de composição correspondente a valores de n compreendidos entre 20 e 100. No restante intervalo de concentrações observa-se que os filmes obtidos por moldagem apresentam, regra geral, valores inferiores de condutividade na gama de maior concentração de sal (n inferior a 20). Nos electrólitos de menor concentração de sal (n superior a 40) não se observa praticamente nenhum efeito.

A interpretação do modo como a condutividade varia com a concentração de sal é uma consequência do efeito da intensidade das interacções ião-ião, ião-polímero e muito provavelmente ião-solvente (no caso dos electrólitos preparados por moldagem), assim como das propriedades estruturais do polímero e da morfologia do material. Estes resultados sugerem que na região de menor concentração de sal as interacções envolvendo as espécies iónicas são minimizadas. No outro extremo do intervalo de concentrações assiste-se à influência das interacções envolvendo espécies iónicas como resultado de um aumento significativo da quantidade de sal presente. Os resultados indicam que a uma concentração correspondente a um valor de n igual a 5 se atinge uma situação em que o sal provavelmente só em pequena extensão se encontra dissociado e as possíveis espécies iónicas formadas estão fortemente associadas entre si ou com o polímero, formando espécies de estequiometria bem definida o que contribui para a sua imobilização e torna o material um meio com reduzida condutividade.

Observa-se que num intervalo de composição correspondente a um valor de n compreendido entre 20 e 40, ocorre, com o aumento da temperatura, um acréscimo significativo da condutividade. Este fenómeno é controlado pela extinção da quantidade presente de PEO cristalino, ocorrendo um aumento da extensão das regiões amorfas com a redução das interacções envolvendo as espécies com carga, originando por isso um aumento da respectiva mobilidade. Este comportamento é comum a todos os electrólitos baseados nos catiões La^{3+} , Nd^{3+} e Eu^{3+} , e independente do método preparativo. Observa-se que o efeito da natureza do sal é, regra geral, um factor de menor importância nas características de condução, comparativamente com as consequências do método preparativo e dos antecedentes históricos da amostra. Um

pouco desviado desta linha de comportamento situam-se os electrólitos baseados em Nd pois registam os valores mais elevados de condutividade.

Comparando os valores de condutividade registados nestes electrólitos poliméricos, com electrólitos baseados em PEO mas envolvendo triflato de outros catiões, cujos valores se apresentam na Tabela 4.4, conclui-se que os electrólitos baseados em catiões trivalentes apresentam, à temperatura de 100 °C, valores de condutividade comparáveis aos de outros electrólitos baseados em catiões mono e divalentes. As principais diferenças são registadas à temperatura de 30 °C, onde os electrólitos baseados nos triflato dos catiões lantanídeos apresentam valores muito mais baixos de condutividade, da ordem de 10^{-8} S cm⁻¹.

Como se observa os valores de condutividade são, mais afectados pela variação de temperatura, do que pelo tamanho do catião. Comparando os resultados obtidos de condutividade para estes sistemas, com os registados em electrólitos poliméricos baseados na mesma matriz polimérica, envolvendo sais dos mesmos catiões mas constituídos por outros aniões, conforme se apresenta na Tabela 4.5, observa-se que os electrólitos baseados em triflato apresentam valores de condutividade intermédios, só inferiores aos registados nos electrólitos envolvendo o anião perclorato.

Estes resultados são concordantes com as conclusões expostas por Shriver *et al* [30], em que a dissociação do sal é controlada pelas características do anião. Conforme foi observado por vários autores, a condutividade do electrólito polimérico é por isso aparentemente mais afectada pelas propriedades do anião do que propriamente pelo catião [31], o que pode traduzir-se na hipótese de que o anião não interacciona com a molécula do polímero. Assim os aniões são também potenciais espécies móveis, que contribuem significativamente para a observada condutividade.

Tabela 4.4 Valores máximos de condutividade (a 30 e 100 °C) registados em electrólitos poliméricos baseados em PEO, envolvendo diferentes triflatos.

Catião	raio iónico (Å)	log ($\sigma / S \text{ cm}^{-1}$)		Ref.
		T = 30 °C	T = 100 °C	
Dados da literatura [33, 34]				
Li ⁺	0.60	- 7.0 (m, 8) ^a	- 4.7 (m, 8) ^a	[22, 23]
Na ⁺	0.99	- 5.0 (m,12) ^b	- 4.0 (m,12) ^c	[24]
Mg ²⁺	0.65	-7.6 (p, 20)	- 5.1 (p, 20)	[25]
Ca ²⁺	0.99	- 8.2 (p, 50)	- 4.7 (p, 9)	[26]
Cu ²⁺	0.69	≈ - 6.0 (m,9)	≈ - 4.0 (m, 9)	[27,28]
Zn ²⁺	0.74	< - 9 (p, 50)	- 4.2 (p, 50)	[29]
Resultados deste estudo				
La ³⁺	1.17	- 7.8 (p, 20)	- 4.2 (p, 30)	
Ce ³⁺	1.15	- 8.9 (p, 15)	- 4.3 (p, 30)	
Nd ³⁺	1.12	- 7.3 (m, 15)	- 3.6 (m, 30)	
Eu ³⁺	1.09	- 7.8 (m, 13)	- 3.9 (m, 25)	

Notas: a) Indica-se entre parêntesis, o método preparativo utilizado na preparação do electrólito: prensagem (p) e moldagem (m), e a composição expressa pelo valor n, b) 25 °C, c) 95 °C.

Tabela 4.5 Valores de máximos de condutividade (log σ) de electrólitos poliméricos baseados em PEO contendo sais de lantanídeos, registados neste trabalho e recolhidos na literatura .

Catião	T (°C)	log ($\sigma / S \text{ cm}^{-1}$)			Ref.
		Resultados (CF ₃ SO ₃ ⁻)	Literatura	Anião	
La ³⁺	30	- 7.8 (p, 20) ^a	- 8.5 (m, 50)	ClO ₄ ⁻	[11]
	100	- 4.2 (p, 30)	- 4.0 (m, 50)		
Ce ³⁺	30	- 8.9 (p, 15)			
	100	- 4.3 (p, 30)			
Nd ³⁺	30	- 7.3 (m, 15)	-5.8 (m, 23)	CF ₃ SO ₃ ⁻	[10]
	100	- 3.6 (m, 30)	-3.7 (m, 23) ^b		
Eu ³⁺	30	- 7.8 (p, 13)	-8.7 (m, 16)	Cl ⁻	[9]
	100	- 3.9 (m, 30)	- 4.8 (m, 16)		
	30		-9.4 (m, 16)	Br ⁻	[9]
	100		- 4.8 (m, 16)		

Notas: a) Segundo a forma de representação que foi descrita na Tabela 4.4, b) 80 °C.

3. Estudos pela técnica termo-optométrica

A utilização da técnica termo-optométrica (TOM) limitou-se a uma fase inicial do trabalho. O estudo incidiu sobre electrólitos preparados por moldagem, baseados em Eu, La e Nd. A primeira observação das amostras preparadas foi realizada à temperatura ambiente e permitiu constatar o efeito da concentração de sal na morfologia do material. Foi possível delimitar o intervalo de composição no qual a amostra de electrólito exibia a presença de formas cristalinas, que sob a radiação polarizada produzem imagens características conforme se observa na Figura 4.18, geralmente designadas por cruz de malta.

Na região de menor concentração de sal o electrólito é um material heterogéneo sendo possível detectar-se a existência de esferulites a partir de um valor de concentração de sal coincidente com o registado nas determinações de condutividade, conforme se observa na Tabela 4.6.

Em resultado do aumento da concentração de sal as dimensões dos cristais sofrem uma redução e nota-se a formação, nas regiões intersticiais, de cristais de menores dimensões com algumas diferenças de aspecto óptico. Para a explicação para estas diferenças morfológicas dos electrólitos poliméricos podem-se avançar duas razões. Ou a nucleação, em electrólitos de maior concentração de sal (correspondente a valores de n inferiores a 17) é mais rápida ou a cinética de crescimento das esferulites é menor. Dependendo das velocidades relativas dos dois processos assim se observará uma predominância do número ou do tamanho das esferulites formadas.

Na Figura 4.19 apresentam-se as imagens registadas, num intervalo de temperatura compreendido entre 30 e 70 °C, para uma amostra de electrólito polimérico de composição $\text{PEO}_{70}\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Como se observa a fusão das esferulites ocorre gradualmente, extendendo-se por um intervalo relativamente amplo de temperaturas. Este tipo de comportamento não permite que esta técnica possa ser utilizada para quantificar de um modo objectivo as alterações de natureza térmica que este material sofre.

Tabela 4.6 Valores obtidos por condutividade e por TOM, dos limites de concentração (valor mínimo de n) a que electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por moldagem, apresentam propriedades amorfas.

Ln	La	Eu	Nd
Condutividade	15	15	17
TOM	13	14	15

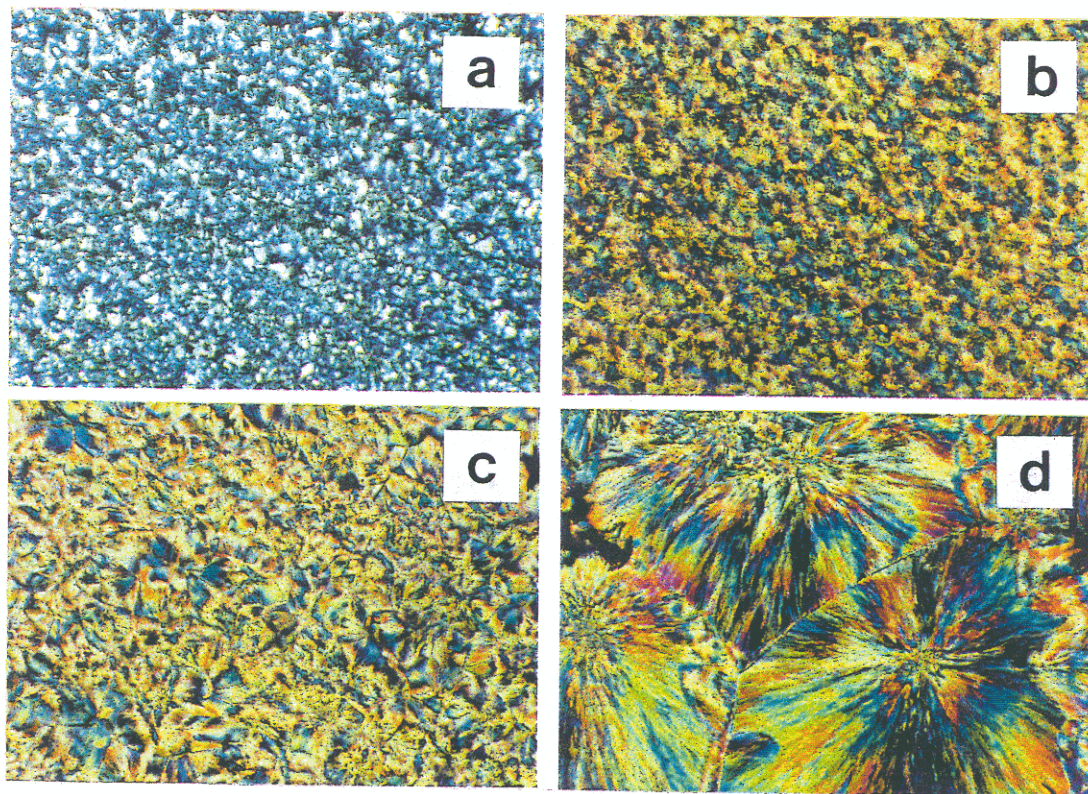


Figura 4.18 Imagens obtidas ao microscópio, sob luz polarizada e à temperatura ambiente, de amostras de electrólitos poliméricos preparados por moldagem com diferentes composições $\text{PEO}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.
Legenda: a) $n = 17$, b) $n = 19$, c) $n = 55$, d) $n = 70$.

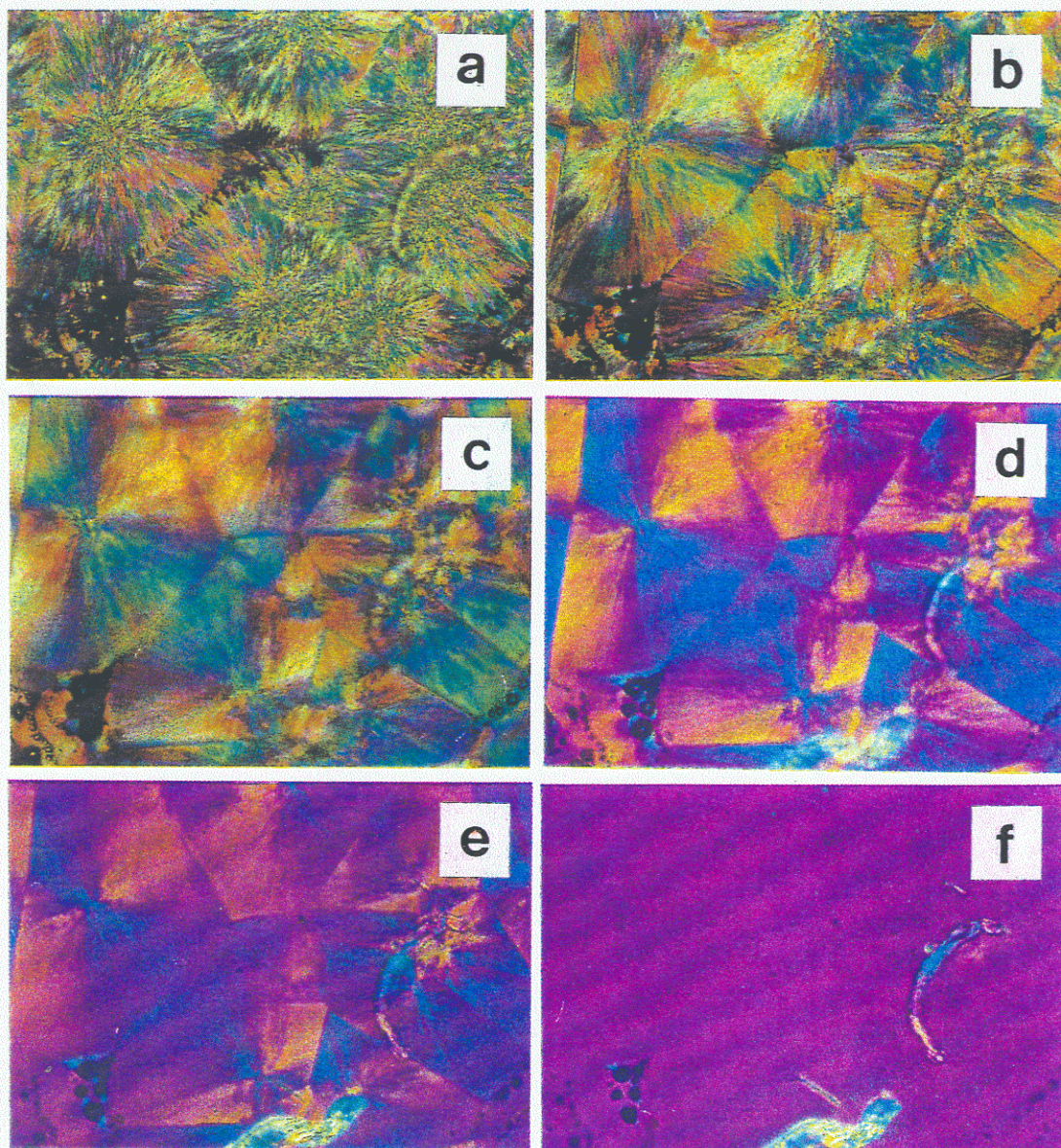


Figura 4.19 Imagens obtidas ao microscópio, sob luz polarizada, da evolução de um electrólito polimérico de composição $\text{PEO}_{70}\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ preparado por moldagem, entre 30 e 70 °C.

Legenda: a) $T = 30.0\text{ °C}$, b) $T = 63.5\text{ °C}$, c) $T = 64.2\text{ °C}$, d) $T = 64.5\text{ °C}$, e) $T = 65.4\text{ °C}$, f) $T = 70.0\text{ °C}$.

4. Estudos utilizando a técnica de análise térmica diferencial

4.1. Resultados obtidos

Os diagramas apresentados na Figuras 4.20 a 4.23, correspondem a uma parte do conjunto total de resultados, escolhidos com o objectivo de exemplificar as principais consequências do efeito da composição do electrólito polimérico e do método preparativo nas respectivas propriedades térmicas e morfológicas.

Como se observa, representam-se todos os registos numa mesma escala calorimétrica, normalizada para a massa de amostra. No mesmo gráfico são apresentados os resultados recolhidos para electrólitos obtidos por diferentes métodos preparativos e ainda os registos efectuados em diferentes amostras de um mesmo electrólito, decorridos cerca de seis meses após o primeiro estudo. Regista-se que os electrólitos poliméricos com menor concentração de sal, correspondendo a um valor de n superior a 17, apresentam, independentemente do processo preparativo utilizado, um pico endotérmico, cujo máximo está situado num valor de temperatura compreendido entre 60 e 75 °C. Estes resultados revelam que nestes materiais está presente uma quantidade significativa de polímero cristalino.

Os electrólitos poliméricos com maior concentração de sal, i.e. valores de n inferiores a 17, revelam um comportamento térmico que depende do processo preparativo. Os resultados das análises realizadas em electrólitos obtidos por prensagem revelam um pico endotérmico, de reduzida intensidade, que diminui com o aumento da concentração de sal presente. O valor de T_{onset} deste pico situa-se num intervalo de temperatura cujos limites são ligeiramente inferiores aos referidos anteriormente (i.e. entre 50 e 65 °C). Os electrólitos obtidos por moldagem são maioritariamente amorfos, mas existem indícios de um processo endotérmico semelhante ao registado no outro tipo de electrólitos, mas que somente é visível quando os resultados são apresentados numa escala calorimétrica mais sensível. Verifica-se igualmente, neste intervalo de composição, que os electrólitos obtidos por moldagem, cuja composição corresponde a valores de n compreendidos entre 13 e 17, apresentam indícios de mais do que um processo térmico. Este comportamento é visível nos electrólitos baseados em La, conforme se observa na Figura 4.20.

Como se observa dos resultados obtidos da análise dos electrólitos baseados em La e Nd, preparados por moldagem, as características morfológicas não variam significativamente decorridos cerca de 6 meses após o primeiro estudo.

No restante intervalo de temperaturas, correspondentes a valores de temperaturas situados entre 25 e 40 °C e entre 80 e 200 °C, não se regista qualquer processo térmico significativo. As únicas observações, resumidas a um pequeno número de electrólitos, consistem em desvios da linha de base do registo sem que se possa definir com precisão um pico, endotérmico ou exotérmico.

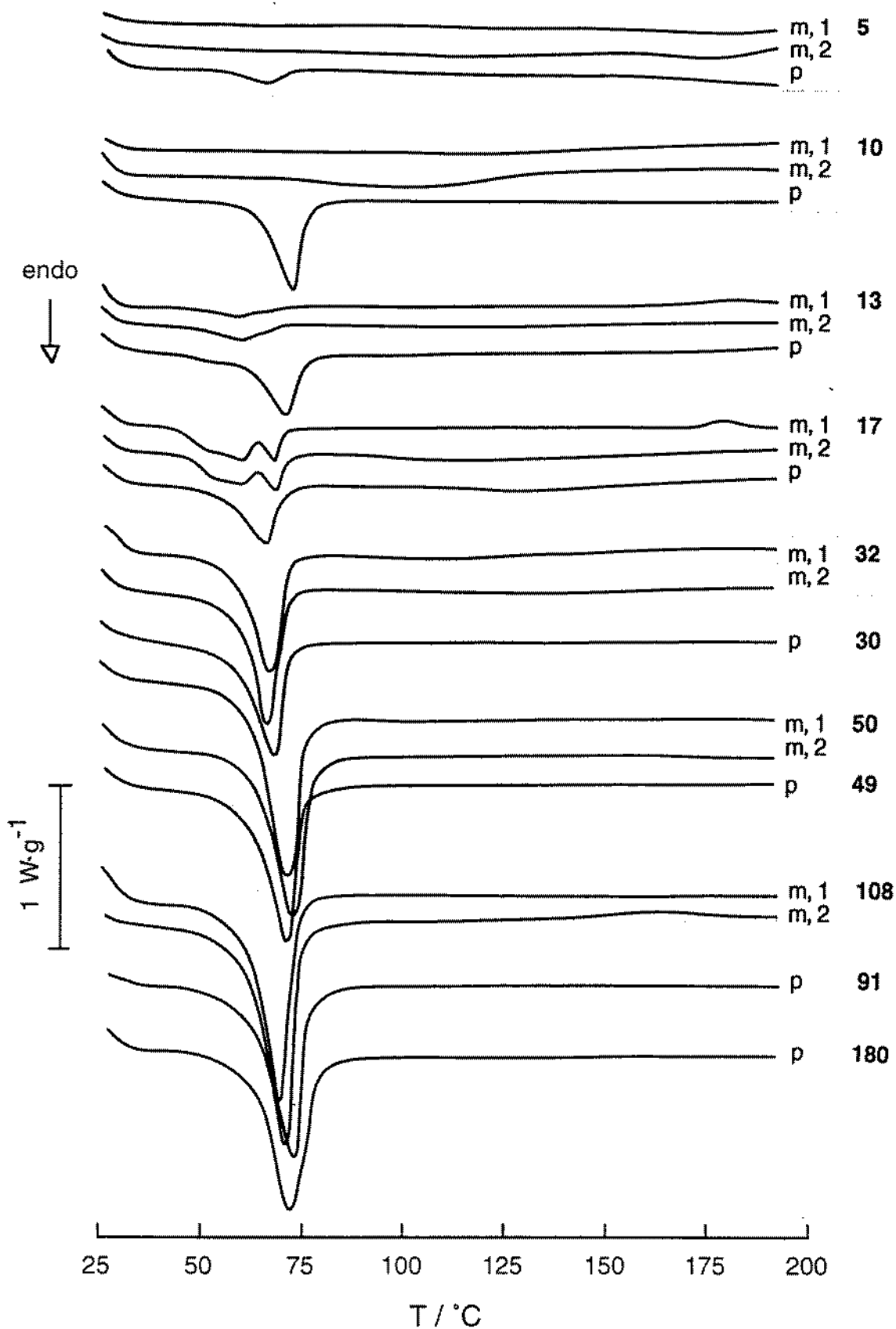


Figura 4.20 Termogramas obtidos na análise, por ATD, de electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem (p) e moldagem (m), indicando-se com (1) ou (2) conforme corresponde ao varrimento inicial ou ao realizado cerca de 6 meses após.

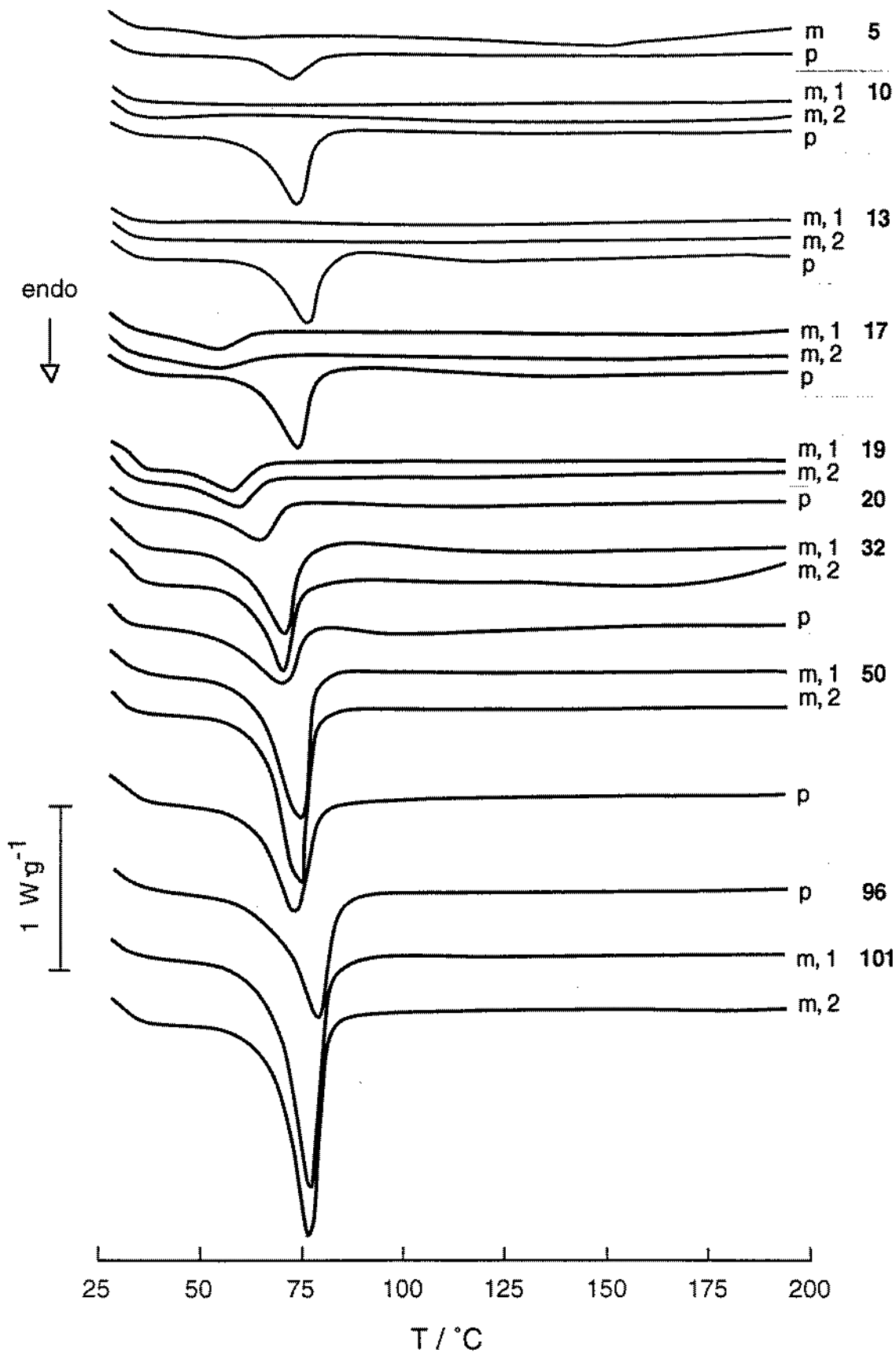


Figura 4.21 Termogramas obtidos na análise, por ATD, de electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem (p) e moldagem (m), indicando-se com (1) ou (2) conforme corresponde ao varrimento inicial ou ao realizado cerca de 6 meses após.

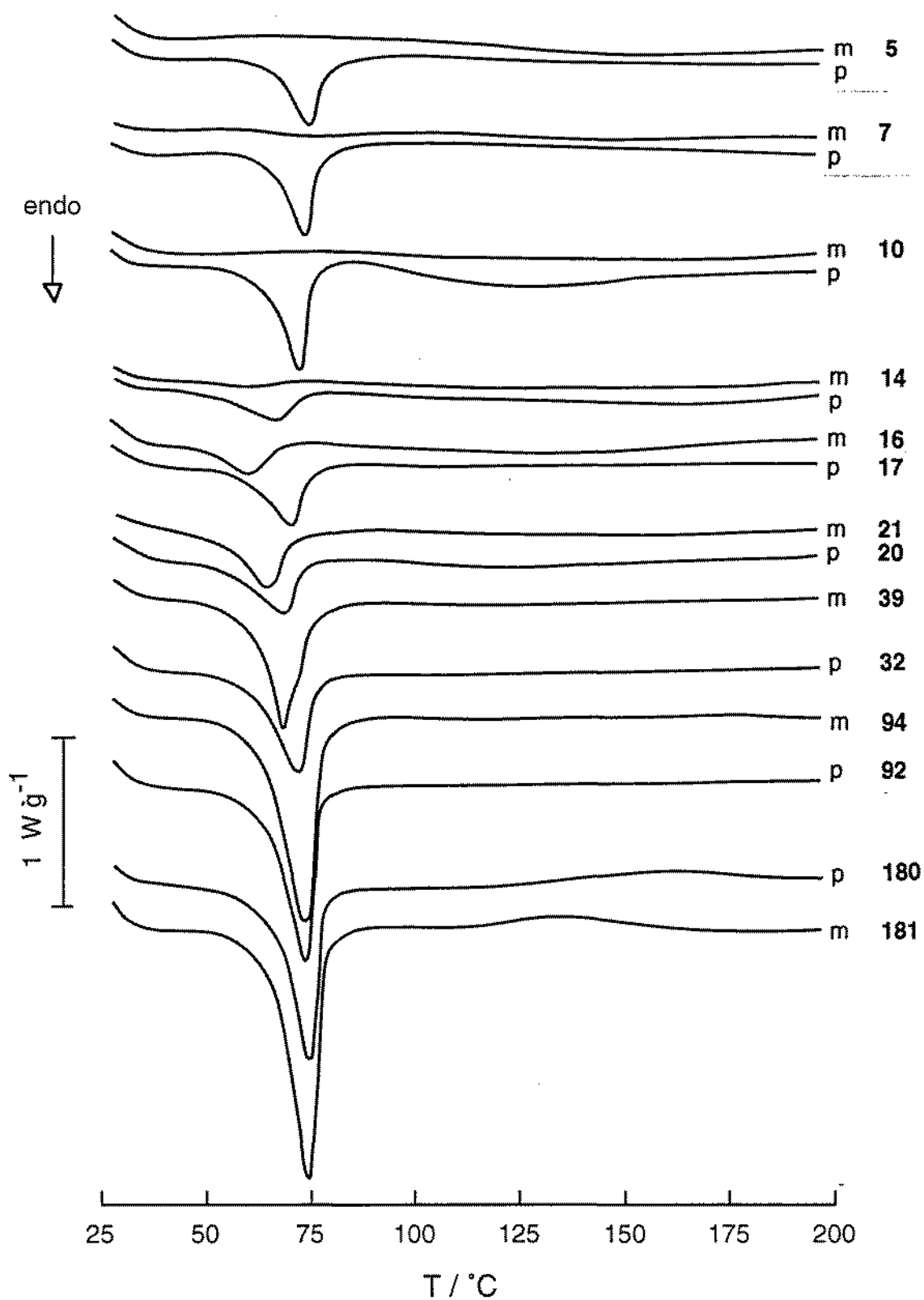


Figura 4.22 Termogramas obtidos na análise, por ATD, de electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem (p) e moldagem (m).

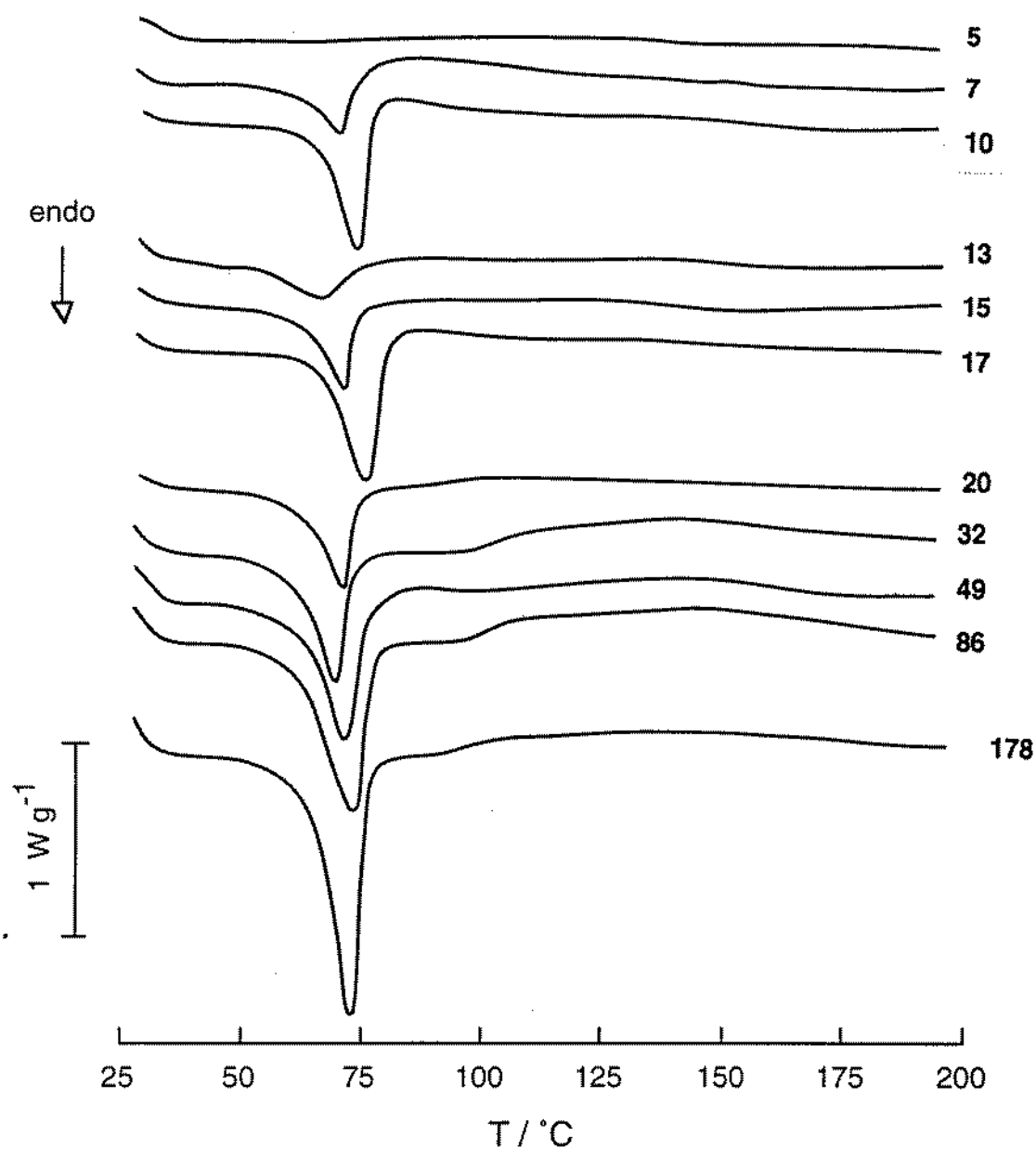


Figura 4.23 Termogramas obtidos na análise, por ATD, de electrólitos de composição $\text{PEO}_n\text{Ce}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, preparados por prensagem.

4.2. Análise dos resultados

Face aos resultados obtidos, o tratamento e a discussão dos resultados está limitado à avaliação do efeito da composição e do método preparativo nas características do processo endotérmico registado no intervalo de temperatura compreendido entre 40 e 80 °C. Como foi discutido anteriormente, o pico observado

neste intervalo de temperatura é devido à fusão do material cristalino existente na amostra. A quantidade de calor envolvida no processo endotérmico, ΔH_m , pode ser determinada por integração gráfica do pico, conhecida a constante de calibração da escala térmica. Na Figura 4.24, representa-se a variação desta quantidade (normalizada para a massa da amostra) com a composição do electrólito (expressa segundo a fracção molar de sal presente). Assumindo que o processo é devido exclusivamente à fusão de PEO(c), esta grandeza, ΔH_m , é deste modo uma medida da cristalinidade do meio. Estes gráficos traduzem assim uma indicação de como a presença de sal influencia a morfologia do electrólito polimérico.

O registado aumento da cristalinidade do electrólito com a diminuição da concentração de sal presente é um aspecto comum a todos os sistemas e independente do método preparativo. Este tipo de comportamento é consistente com as conclusões dos estudos de condutividade. Regista-se contudo, que os electrólitos com maior concentração de sal (correspondendo a valores de n compreendidos entre 10 e 15) revelam-se comparativamente mais cristalinos quando preparados por prensagem que por moldagem. Os electrólitos preparados por prensagem apresentam um valor de entalpia que é superior a cerca de 30 % dos valores máximos registados para os electrólitos preparados por moldagem. Esta observada diferença da quantidade de polímero cristalino existente, dependendo do método utilizado na preparação do electrólito, sugere que a presença do solvente reduz a cristalização do polímero, actuando por isso como agente plasticizante. Uma outra hipótese é de que o processo de preparação dos electrólitos por prensagem não assegure uma homeogeneização da mistura das substâncias constituintes. Como se observa na referida figura os electrólitos obtidos por moldagem revelam no intervalo de maior concentração de sal uma reduzidíssima quantidade de componentes na forma cristalina.

A transição entre estas duas regiões de composição, que apresentam diferentes propriedades morfológicas, situa-se a um valor de concentração praticamente independente da natureza do catião presente no electrólito e do método preparativo. Conforme se regista nos diversos gráficos da Figura 4.24, essa composição corresponde a um valor de n próximo de 15.

Nos gráficos da Figura 4.25, representa-se a evolução da cristalinidade dos electrólitos poliméricos baseados em sais de neodímio e lantânio (preparados por moldagem) decorridos cerca de seis meses após o primeiro estudo ter sido realizado. As amostras analisadas foram, durante este intervalo de tempo, mantidas sob atmosfera inerte (no interior da câmara de luvas) e à temperatura ambiente. Observa-se que não ocorrem alterações significativas nas respectivas propriedades térmicas e morfológicas.

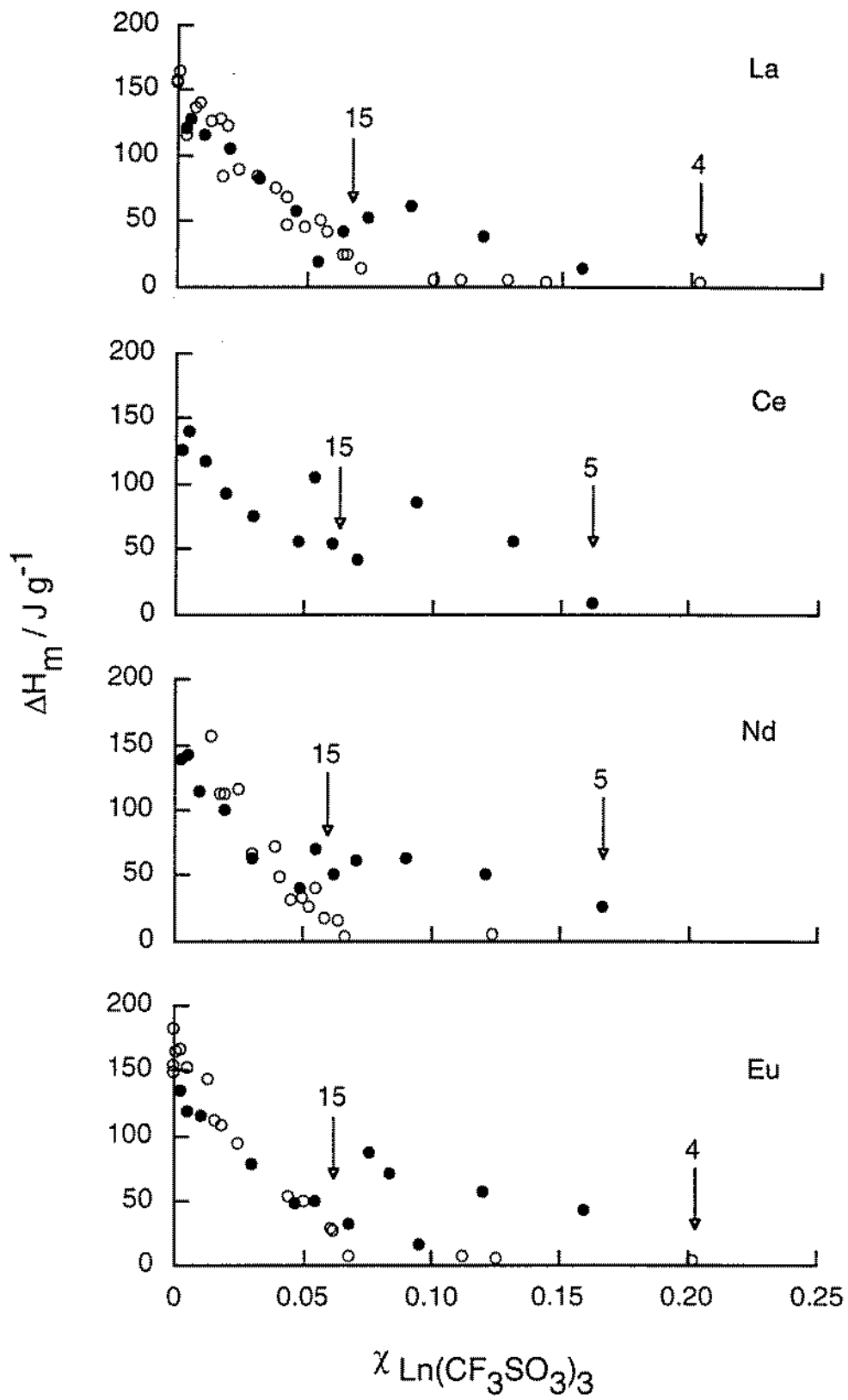


Figura 4.24 Variação da entalpia de fusão ($J g^{-1}$), correspondente ao pico endotérmico registado à temperatura próxima de $65^\circ C$. Legenda: Filmes preparados por moldagem (O) e por prensagem (●).

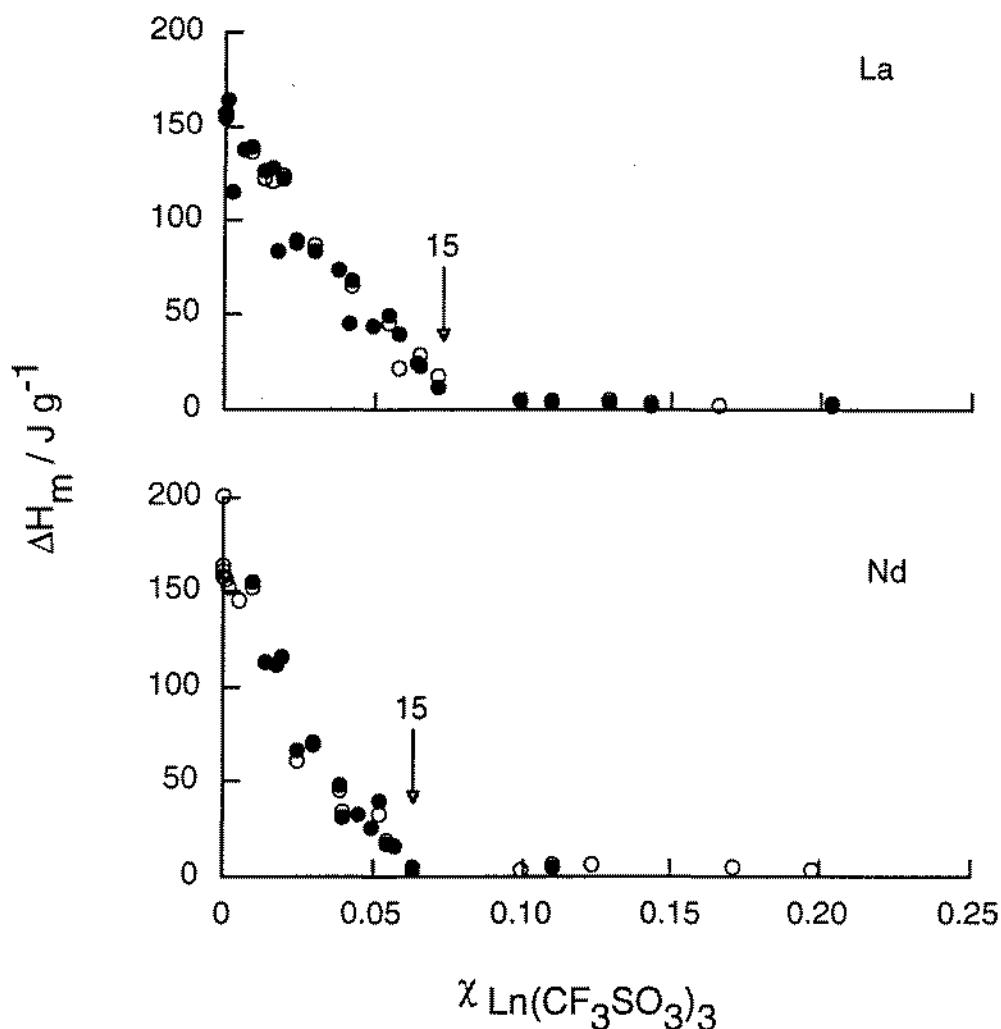


Figura 4.25 Variação do valor da entalpia de fusão (J g^{-1}), correspondente ao pico endotérmico registado à temperatura próxima de 65°C . Legenda: (O) primeiro varrimento e (●) estudo realizado decorridos cerca de 6 meses após o primeiro varrimento.

Não se regista uma alteração da cristalinidade do material e este tipo de comportamento continua a ser observado somente nos electrólitos com menor concentração de sal (correspondendo a n inferior a 15), à semelhança do observado nos ensaios iniciais.

Um outro aspecto dos registos obtidos por ATD diz respeito à forma e posicionamento do pico endotérmico. Como se observa nas Figuras 4.20 a 4.23, os picos endotérmicos registados no intervalo de temperatura 40 a 75°C apresentam uma forma que varia significativamente com a composição do electrólito. Regista-se que com a diminuição da concentração do sal o pico regista um aumento da razão entre altura e a base. Estes resultados sugerem que este fenómeno pode envolver, nos

electrólitos cuja composição se situe na região de maior concentração de sal, outros processos térmicos que não somente a fusão do polímero cristalino.

Conforme se descreveu na secção 5.1, do capítulo 2, o valor mais apropriado para quantificar a temperatura a que se inicia esse processo é a designada T_{onset} . Na Figura 4.26, representa-se o modo como este parâmetro varia com a concentração de sal presente e o método de preparação do electrólito. Os resultados revelam que este parâmetro depende significativamente da concentração de sal presente, e em menor extensão do processo de preparação do electrólito. Os valores mais baixos de T_{onset} (compreendidos entre 40 e 50 °C) são registados num intervalo de concentração correspondente a um valor de n compreendido entre 13 e 19, independentemente do método de preparação do electrólito polimérico. Os electrólitos preparados por prensagem e com maior concentração de sal (n inferior a 15) registam um fenómeno endotérmico, cujo valor de T_{onset} situa-se, regra geral, acima dos 60 °C, facto que não é observado nos electrólitos preparados por moldagem.

A explicação para a observação influência da composição no valor de T_{onset} , sugere que nos electrólitos com maior concentração de sal ocorrem no intervalo entre 40 a 60 °C, outros processos térmicos a temperaturas próximas do início da fusão do material cristalino.

Como foi também referido na citada secção do capítulo 2, o valor de T_{endset} do pico corresponde a um valor da temperatura na qual o material cristalino já se encontra completamente fundido. Nos gráficos da Figura 4.27 representa-se o modo como esse valor varia com a composição do electrólito. Existem naturais semelhanças com os gráficos apresentados na Figura 4.11, onde se representa o mesmo parâmetro, mas cujo valor foi determinado pela análise dos gráficos de Arrhenius (T_m). Ambos definem uma linha de transição entre um meio onde existe material cristalino e um outro totalmente amorfo. Como se observa os valores determinados para a temperatura a que se completa a fusão do material cristalino (T_m) são inferiores aos valores de T_{endset} . Esta diferença pode ser explicada pelas razões expostas na secção 5.1 do capítulo 2, pois este último parâmetro (determinado por ATD) corresponde a um valor de temperatura superior à da temperatura de fusão do material cristalino.

A maior sensibilidade da técnica de análise térmica diferencial, comparativamente com determinação de condutividade, permite registar a existência de um processo endotérmico em electrólitos poliméricos (correspondente a um valor de n inferior a 15) que segundo o resultados desta última técnica (determinação de condutividade) não revelavam qualquer processo térmico no intervalo de temperatura estudado.

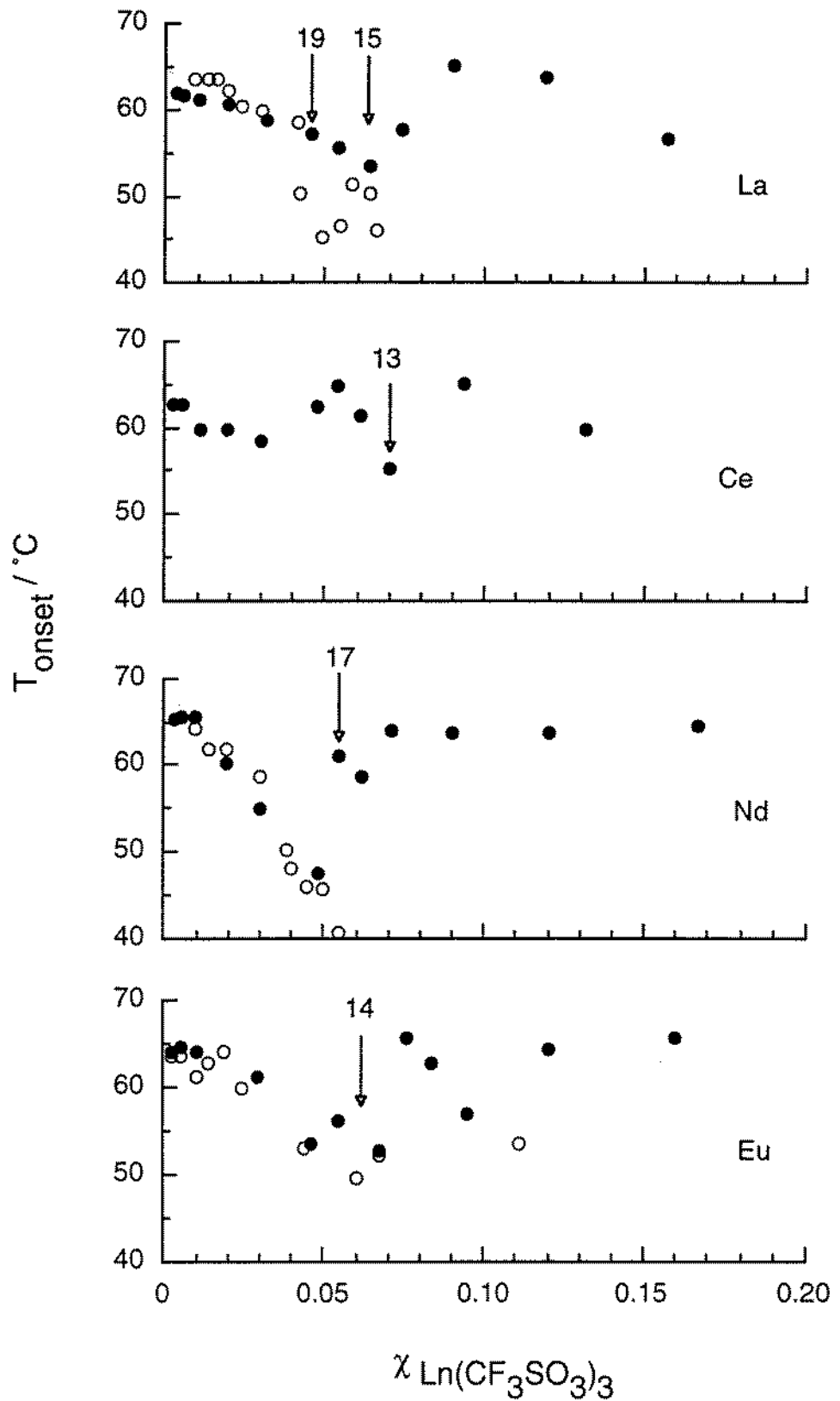


Figura 4.26 Variação da temperatura de onset (T_{onset}) do pico endotérmico, registado por ATD, em função da composição do electrólito. Legenda: Filmes preparados por moldagem (O) e prensagem (●).

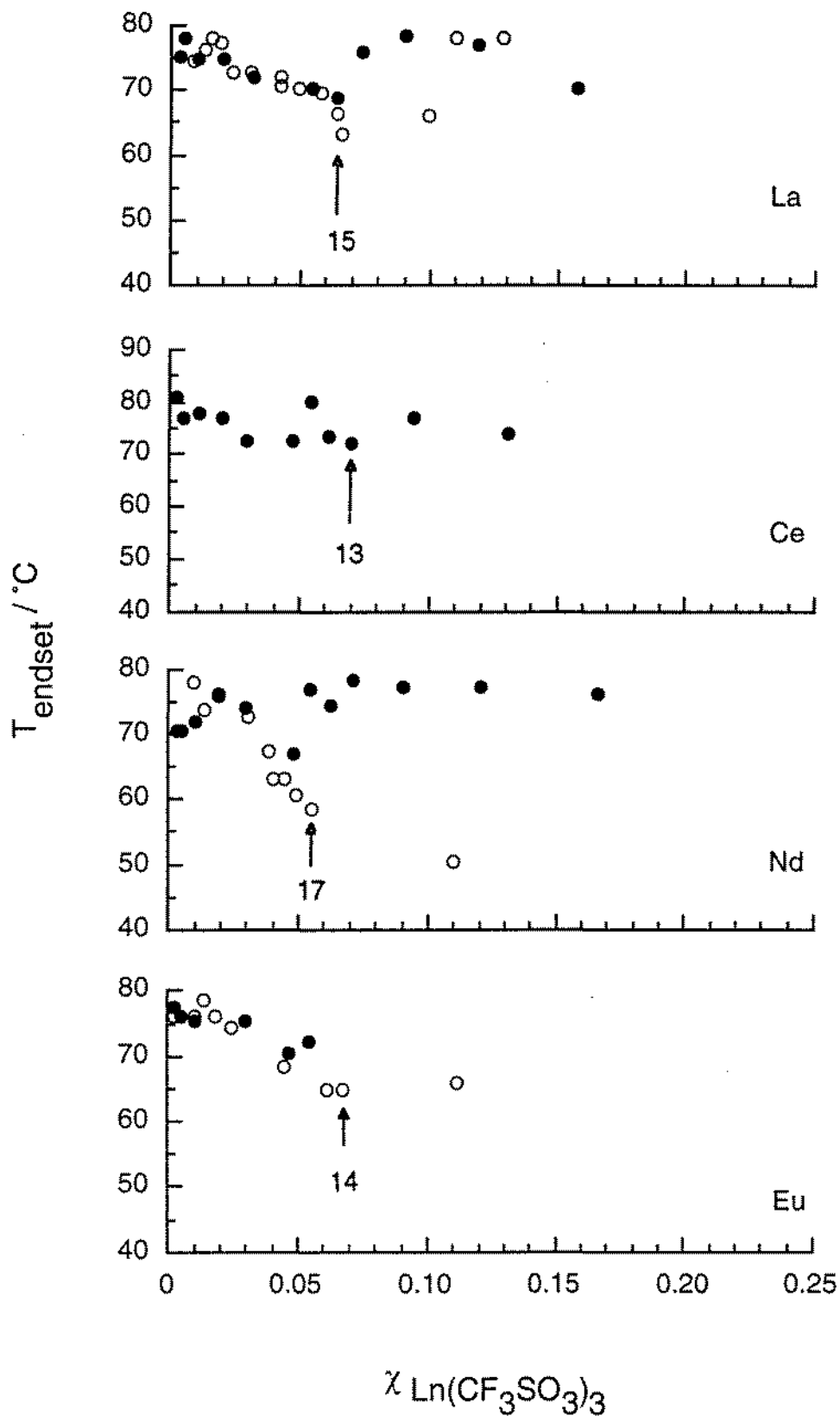


Figura 4.27 Variação da temperatura de endset (T_{endset}) do pico endotérmico, registado por ATD, em função da composição do electrólito. Legenda: Filmes preparados por moldagem (O) e prensagem (●).

A utilização da técnica de ATD permite definir com precisão qual a composição do electrólito polimérico que apresenta o valor mais baixo de temperatura a que se inicia a transformação num material amorfo. Um electrólito polimérico com tal composição correspondente ao sistema que apresenta as condições morfológicas mais apropriadas para que a respectiva condutividade apresente os valores mais elevados.

5. Conclusões

5.1. Proposta de diagrama de fases dos sistemas $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

A primeira conclusão deste estudo é de que o método preparativo influencia significativamente as propriedades térmicas do material, mas não tão intensamente as propriedades de condução iónica. Aparentemente a morfologia é profundamente afectada pela presença do solvente, sendo este efeito particularmente intenso numa gama de composição correspondendo a um valor de n compreendido entre 5 e 30. Como se observou, pelos estudos de ATD, os electrólitos poliméricos cuja composição se situa neste intervalo de concentração e que são preparados por prensagem (e por isso isentos de acetonitrilo) apresentam um valor mais elevado da temperatura a que se completa a fusão do material (Figura 4.26) assim como uma maior cristalinidade (Figura 4.25), comparativamente com os electrólitos poliméricos obtidos pelo outro método preparativo.

De acordo com os registos recolhidos das determinações de condutividade, o efeito da história térmica nas propriedades do electrólito polimérico revelou-se igualmente dependente da concentração de sal presente. Observam-se alterações significativas, bem localizadas no intervalo de composição, mas cujos efeitos são sentidos com maior intensidade num período de tempo de cerca de 2 semanas, conforme se observa na Figura 4.8. O desfaseamento temporal dos resultados recolhidos por ATD revelaram que num tempo comparativamente mais longo o filme não revela alterações significativas na morfologia e no comportamento térmico.

Os electrólitos apresentam um máximo de condutividade a uma composição coincidente com o intervalo onde o electrólito apresenta, segundo a análise dos registos de ATD, o mais baixo ponto de fusão. Com base nesses mesmos dados é possível esboçar o diagrama de fases destes sistemas, mas somente num intervalo de composição correspondente a valores de n superiores a 5, e no intervalo de temperatura entre 40 e 100 °C. A forma do diagrama está esquematicamente representada na Figura 4.28.

A proposta apresentada para o diagrama de fases de estes sistemas, é não só uma descrição parcial, como se baseia numa análise comparativa dos resultados obtidos com os disponíveis na literatura [32], em que se observa que para todos os sistemas deste tipo

é proposta a existência de um eutético. A composição física destes sistemas, nesta região de concentração e temperatura, revela-se ser semelhante ao de um típico sistema binário sólido-líquido, com a presença de um eutético e cujas fases líquidas são miscíveis [32]. A composição do eutético corresponde à do electrólito polimérico que apresenta o mais baixo ponto de fusão, conforme foi determinado por ATD e que apresenta o valor mais elevado de condutividade.

Assim, de acordo com a proposta apresentada deverá o electrólito polimérico, a temperaturas inferiores à do eutético, ser constituído por duas fases sólidas PEO(c) e o complexo $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. A temperaturas superiores a T_e , deverão coexistir, até um valor de temperatura dada pela linha que une os pontos $T_{\text{PEO-E-T}_C}$, da Figura 4.28, uma fase sólida em equilíbrio com uma fase líquida, cuja composição dependerá da temperatura e da concentração de sal presente no electrólito. A temperaturas superiores à definida pela referida linha de líquido o electrólito polimérico será um material amorfo.

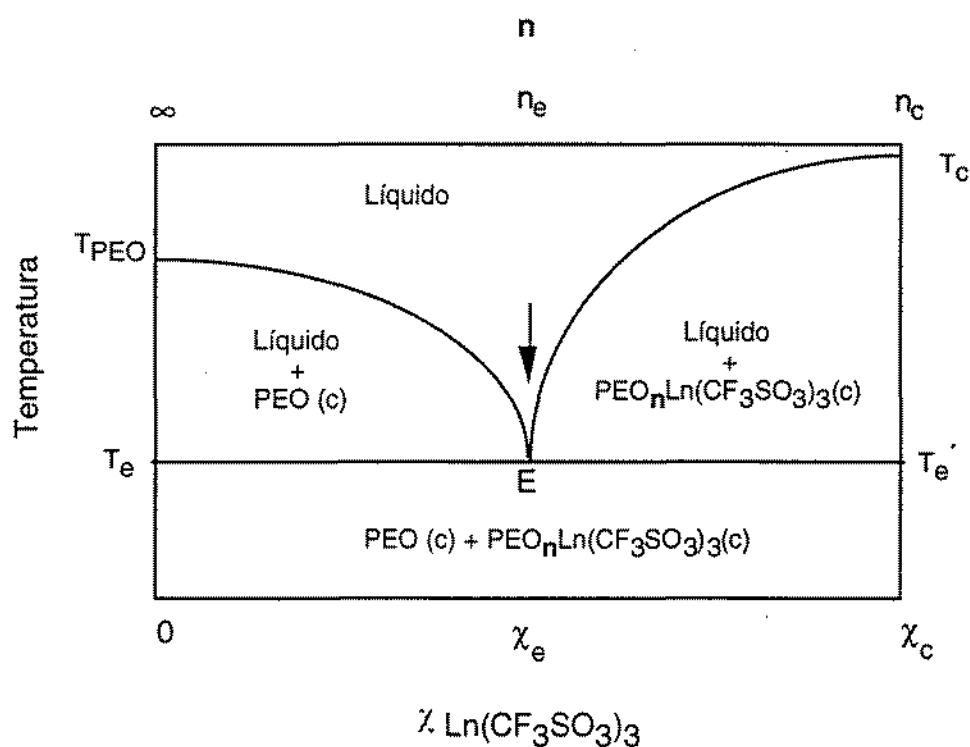


Figura 4.28 Representação esquemática do diagrama de fases parcial, proposto para os electrólitos poliméricos de composição $\text{PEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (em que Ln representa La, Nd e Eu).

Na Tabela 4.7 reúnem-se os valores propostos para a composição (n_e) e temperatura (T_e) do eutético e da estequiometria do complexo (n_c). Os estudos realizados por ATD não revelam qualquer processo térmico que possibilitem a argumentação da hipótese de a temperatura de fusão do complexo (T_c) se situe até um valor de temperatura de 200 °C. Os dados apresentados permitem estimar as coordenadas do eutético e como se observa dos dados da Tabela 4.7, estas não variam significativamente com a natureza do sal.

O electrólito polimérico baseado no triflato de cério não foi suficientemente estudado para se poder afirmar se este sistema apresenta propriedades semelhantes, ou não, aos sistemas apresentados. Há uma necessidade óbvia de se complementar o estudo, não só por uma mais detalhada caracterização do efeito da concentração nas propriedades estudadas, mas também como estas dependem do processo preparativo.

Tabela 4.7 Valores obtidos para a composição eutética e dos complexos $PEO_nLn(CF_3SO_3)_3$, a partir da análise dos resultados de condutividade e de ATD.

$PEO_nLn(CF_3SO_3)_3$		La		Nd		Eu	
		ATD	Cond.	ATD	Cond.	ATD	Cond.
Eutético	n_e	15 a 19	13	17	17	14	11
	$T_e / ^\circ C$	44	< 58	41	< 55	48	< 57
Complexo	n_c		≈ 5		≈ 5		≈ 5

6. Propostas de trabalhos futuros

Uma possível evolução do trabalho aqui apresentado no sentido de se melhor definir o diagrama de fases poderia revelar informações mais detalhadas sobre a composição do sistema. Para tal é necessário o recurso a técnicas que possam fornecer dados sobre a estrutura das fases existentes. A continuação do estudo, alargando-se a triflatos dos restantes catiões lantanídeos, ou envolvendo outros aniões, poderia revelar aspectos sobre a influência do catião e do anião nas propriedades dos electrólitos. A aplicação das técnicas espectroscópicas ao estudo da organização estrutural deste materiais apresentam limitações experimentais [9.12.15], algumas delas associadas ao polímero presente. Relembrando que as maiores potencialidades destes catiões estão associadas com as respectivas propriedades espectroscópicas, sugere-se como possível

via o desenvolvimento das condições experimentais para a realização deste tipo de estudos.

A identificação das espécies envolvidas no processo de condução iónica é talvez o tipo de estudo fundamental com maior importância científica. A realização deste tipo de estudos exige que se reúna um conjunto de condições experimentais, que em parte constitui um dos objectivos do trabalho descrito no capítulo 6.

Referências bibliográficas

1. N. N. Greenbaum and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984, pg. 1422
2. M. Alberganti, *Le Monde*, 28 de Setembro de 1995
3. G. C. Choppin, *J. of Less Common Metals*, **100** (1984) 141
4. T. Moeller, *Inorganic Chemistry, Series One*, vol. 7, University Park Press, Baltimore, 1972, pg. 275
5. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, Chapman and Hall, London, 1991, pg. 25
6. ref. [5], pg. 326-330
7. Y. Okamoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24** (1987) 455
8. Y. Okamoto, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **59** (1992) 83
9. R. Huq, G. C. Farrington, *Proc. of the 2nd International Symposium in Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1989, pg. 273
10. A. S. Reis Machado, L. Alcácer, *Proc. of the 2nd International Symposium in Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1989, pg. 283
11. F. M. Gray, C. A. Vincent, P. G. Bruce, I. Nowinsky, *Proc. of the 2nd International Symposium in Polymer Electrolytes*, ed. B. Scrosati, Elsevier, 1989, pg. 290
12. L. D. Carlos, A. L. L. Videira, *Physical Review*, **B 49** (1994) 11721
13. L. D. Carlos, M. Assunção, L. Alcácer, *J. Material Research*, **10** (1995) 202
14. G. Petersen, L. M. Torrel, S. Panero, B. Scrosati, C. J. da Silva, M. Smith, *Solid State Ionics*, **60** (1993) 55
15. A. Bernson, J. Lindgreen, *Solid State Ionics*, **60** (1993) 31
16. M. A. Mehta, *PhD Thesis*, University of St Andrews, Reino Unido, 1992
17. M. M. S. Puga, L. D. Carlos, T. M. A. Abrantes, L. Alcácer, *Materials*, **7** (1995) 2316.
18. R. Olender, A. Nitzan, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1505
19. D. Fauteux, J. Prud'homme, P. E. Harvey, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 923
20. H. Yang, G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 1646
21. F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, 1976

22. M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. P. Vashista, J. M. Mundy, and G. K. Shenoy, North-Holland, 1979, pg. 131
23. M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J. M. Chabagno, P. Riguad, M. B. Armand, D. Deroo, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1333
24. M. Armand, *Solid State Ionics*, **9/10** (1983) 745
25. J. Shi, *PhD Thesis*, University of St Andrews, Reino Unido, 1993, pg. 298
26. M. A. Mehta, P. Lightfoot, P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **5** (1993) 1338
27. F. Bonino, S. Pantaloni, S. Passerini, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 1961
28. F. Bonino, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1711
29. J. Shi, P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1707
30. B. L. Papke, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1694
31. S. Besner, A. Vallée, G. Bouchard, J. Prud'homme, *Macromolecules*, **25** (1992) 6480
32. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: fundamentals and technological applications*, VCH, 1991, pg. 63-78
33. ref.. [32], pg. 49
34. R. D. Shanon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, (1976) 751, citado por F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., J. Wiley & Sons, 1988, pg. 956

Capítulo 5

Electrólitos poliméricos baseados em PMEO contendo cationes de lantanídeos

1. Introdução

Como foi referido no capítulo 1, os polímeros com maiores potencialidades de utilização na preparação de electrólitos poliméricos são aqueles que incluem na respectiva cadeia o monómero óxido de etileno (-CH₂CH₂O-). Estes polímeros apresentam uma grande capacidade de dissolução de diversos sais e permitem obter electrólitos com elevada condutividade. A principal contrariedade às potencialidades do mais conhecido e estudado deste tipo de polímeros, o PEO, advém do facto de que a temperaturas inferiores a 70 °C os electrólitos baseados neste polímero registarem uma redução significativa da condutividade. Este comportamento é devido a alterações morfológicas resultantes da cristalização do material. As estratégias seguidas para contrariar este efeito têm seguido duas vias, tendo como objectivo final assegurar que o material mantenha características amorfas num amplo intervalo de temperaturas.

Num primeiro tipo de procedimento são adicionados, à mistura do sal e do PEO, espécies de baixa massa molecular, geralmente substâncias derivadas de glicóis [1], ou então solventes que actuem como plasticizantes.

A estratégia alternativa passa pela alteração da arquitectura do polímero, que pode ter diversas variantes, mas mantendo sempre presente o monómero de óxido de etileno. O objectivo é conciliar as características de complexação do polímero, e introduzir alterações estruturais, localizadas nas cadeias laterais, ou na cadeia principal, que dificultem a cristalização do polímero.

Um tipo de procedimento desenvolve-se na direcção da síntese de copolímeros lineares obtidos da adição de polímeros de reduzido tamanho (ou oligómeros) envolvendo o monómero de óxido de etileno, a outros monómeros, ou grupos. Um outro processo envolve a construção de estruturas poliméricas mais complexas envolvendo o monómero óxido de etileno, que são implantadas em polivinilos e polimetacrilatos [1].

A estratégia seguida por Booth *et al* [2] passa por se preparar copolímeros lineares envolvendo os referidos monómeros de óxido de etileno, que apresentam a vantagem de se tratarem de substâncias solúveis em diversos líquidos e que por isso permitem a preparação de electrólitos poliméricos por moldagem. O processo de síntese, baseado na reacção de Williamson, utiliza como precursor ou um polímero de massa molecular relativamente elevada, (p.ex. PEG400, cuja massa molecular é de 400 g mol⁻¹) ou então um oligómero uniforme, como por exemplo TEG (tetraetilenoglicol).

O principal produto (entre 70 a 80 %, em massa) deste processo de síntese é um polímero de elevada massa molecular (superior a 10⁵ g mol⁻¹). Os estudos realizados por estes autores, sobre as propriedades térmicas dos polímeros obtidos utilizando diversos precursores (PEG600, PEG400, PEG200 e TEG) revelaram que os polímeros obtidos são materiais amorfos, à temperatura ambiente. Concluíram que o precursor que permite obter o polímero que exhibe as propriedades mais adequadas para a preparação de electrólitos poliméricos é o PEG400. Os polímeros obtidos a partir deste reagente conjugam um baixo ponto de fusão (próximo de 13 °C), e um dos mais baixos valores de entalpia de fusão do conjunto destes polímeros.

O polímero obtido por este processo de síntese revela a contaminação por alguns dos reagentes utilizados no processo, essencialmente associados ao KOH e ainda de polímeros de menor massa molecular. O processo de purificação, por diálise de uma solução do polímero, utilizando uma membrana de reduzida porosidade tem como principal objectivo remover os contaminantes iónicos, pois os contaminantes moleculares são removidos por solubilização. A importância deste procedimento tem reflexos significativos na estabilidade do polímero e nas características de condutividade do material [3]. De acordo com os resultados apresentados nesse estudo o polímero obtido revela uma reduzida condutividade, indicativo de que o nível de contaminantes presentes é extremamente reduzido.

Os resultados já disponíveis sobre electrólitos poliméricos baseados nestes polímeros não são em número muito significativo [4-10]. Foram estudados electrólitos poliméricos envolvendo sais como LiClO_4 , NaClO_4 e $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, baseados em poli[metoxi-*oligo*-(óxido de etileno)], designado geralmente por PME0. Foram estudados outros electrólitos poliméricos envolvendo polímeros constituídos a partir do mesmo tipo de oligómeros (poliéteres ou glicóis) mas em que estão presentes outros substituintes na cadeia linear [11-15]. Os resultados obtidos indicam que os electrólitos poliméricos revelam, à temperatura ambiente, características amorfas e um aumento significativo dos valores de condutividade, comparativamente com idênticos electrólitos baseados em PEO.

As potencialidades destes polímeros sugeriram a possibilidade de se avaliar o comportamento dos electrólitos poliméricos envolvendo sais de catiões lantanídeos. Os objectivos deste estudo consistiram numa fase inicial, na preparação e purificação do polímero, para posteriormente se determinar o efeito da adição do sal na condutividade e nas propriedades térmicas destes materiais. Apesar de se tratar de um tipo de estudo com semelhanças ao realizado no capítulo anterior, a justificação para se apresentar os resultados separadamente neste capítulo, é de que se trata de um sistema distinto dos anteriormente estudados.

2. Resultados experimentais

2.1. Optimização do processo de purificação do polímero sintetizado

Após a preparação do polímero (PME0) realizou-se uma purificação inicial, para se remover os polímeros de menor massa molecular e posteriormente uma segunda purificação com o objectivo de se remover, principalmente, vestígios de KOH, cujos procedimentos estão descritos na secção 3.3, do capítulo 2. A avaliação da eficiência desta última purificação foi realizada recorrendo-se à determinação da respectiva condutividade. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.1. Como se observa, após a purificação por diálise, a condutividade do polímero revela um redução ligeira da respectiva condutividade, mas o valor da condutividade do polímero purificado é ainda superior ao indicado por outros autores [3]. O polímero assim purificado foi posteriormente dissolvido em acetonitrilo, previamente seco com filtros moleculares, segundo o tratamento típico utilizado na preparação, por moldagem, dos electrólitos baseados em PEO (descrito no capítulo 3) e removeu-se posteriormente o solvente por evaporação sob vácuo, como descrito na secção 3.3 do capítulo 2. Os resultados obtidos para o perfil de condutividade, representados na Figura 5.1, revelam

um pequeno acréscimo de condutividade, situando-se a valores comparáveis ao exibido pelo polímero que não foi purificado por diálise.

A diferença de condutividade observada entre os valores obtidos neste trabalho e os relatados na bibliografia [3] é resultante, provavelmente, do tratamento térmico a que o polímero é sujeito durante a evaporação do solvente. Este aspecto fora já observado por esse mesmo autor [3], sendo atribuído a uma parcial degradação do polímero, com a formação de moléculas de menor massa molecular.

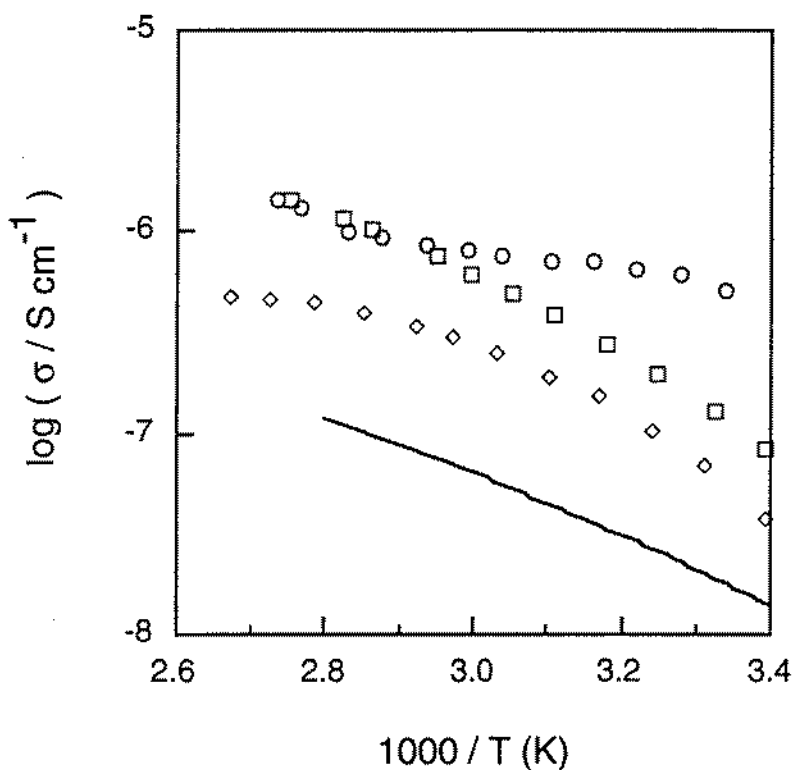


Figura 5.1 Comportamento de condutividade registado em diferentes amostras de PMEIO. (○) Polímero antes de ser purificado por diálise, (◇) Polímero purificado por diálise e (□) após a evaporação do acetonitrilo (previamente seco com filtros moleculares tipo 4A). A linha contínua representa os resultados obtidos por Shi [3] para PMEIO purificado por diálise.

2.2. Estudo dos electrólitos poliméricos envolvendo sais de lantanídeos

Preparou-se e estudou-se oito electrólitos com diferentes composições, baseados em trifluorometanosulfonato de európio, cujas concentrações se situavam num intervalo correspondente a n compreendido entre 7 e aproximadamente 500.

Observou-se que o electrólito de maior concentração (correspondente a um valor de n igual a 7) registou, decorridas 12 horas após a sua preparação, uma profunda alteração morfológica. O material inicialmente armazenado no interior da câmara de luvas, era um produto com aspecto de uma goma, transformara-se num líquido de elevada viscosidade, o que não permitiu a determinação de condutividade.

Os resultados do estudo por condutividade, realizados nos restantes electrólitos preparados, revelaram que com o aumento da temperatura, se registava uma redução significativa da respectiva condutividade a uma temperatura próxima de 50 °C, conforme se observa na Figura 5.2 (neste caso apresenta-se o registado no electrólito de composição correspondente a n igual a 64). Esta variação é atribuída a uma brusca alteração da viscosidade do material. Apesar de se ter realizado adaptações na célula utilizada na determinação dos electrólitos baseados em PEO, registou-se que esta não revelava a estanquicidade suficiente para assegurar que o electrólito permanecesse retido no compartimento delimitado pelos eléctrodos e o cilindro de Teflon.

Constatou-se também que, em resultado do aumento da temperatura, o electrólito polimérico sofria alterações irreversíveis das suas propriedades mecânicas. Como se observa na Figura 5.2, somente os electrólitos com reduzida concentração de sal se mantinham mecanicamente estáveis no intervalo de temperatura em que estes foram estudados.

Os resultados obtidos para os diversos sistemas estudados revelam que o máximo de condutividade do electrólito polimérico baseado no triflato de európio coincide com o limite superior de concentração onde não regista uma alteração das propriedades mecânicas com o aquecimento (correspondente a n igual a 129). Regista-se que com a diminuição da concentração de sal ocorria uma redução do valor da condutividade do electrólito polimérico, extensiva a todo o intervalo de temperatura. Registou-se que as amostras destes electrólitos poliméricos, que foram armazenadas na câmara de luvas e protegidas da luz, durante um período superior a duas semanas, revelavam uma degradação das propriedades, idêntica à produzida pelo aquecimento.

Com o objectivo de avaliar se este comportamento era extensível aos electrólitos poliméricos envolvendo os restantes sais de catiões lantanídeos, prepararam-se electrólitos envolvendo triflatos de lantânio, cério e neodímio, de composição semelhante à do electrólito baseado no sal de európio onde se registava os valores mais elevados de condutividade. Determinou-se a condutividade destes electrólitos, cujos resultados obtidos estão representados na Figura 5.3. Observa-se que os electrólitos baseados em Ce e Eu apresentam valores comparáveis de condutividade, mas significativamente superiores aos apresentados pelos electrólitos baseados em La e Nd. Um facto inesperado e para o qual não se apresenta uma explicação é registar-se que a

temperaturas superiores a aproximadamente 90 °C, os electrólitos envolvendo triflatos de lantânio e cério revelarem uma diminuição da condutividade .

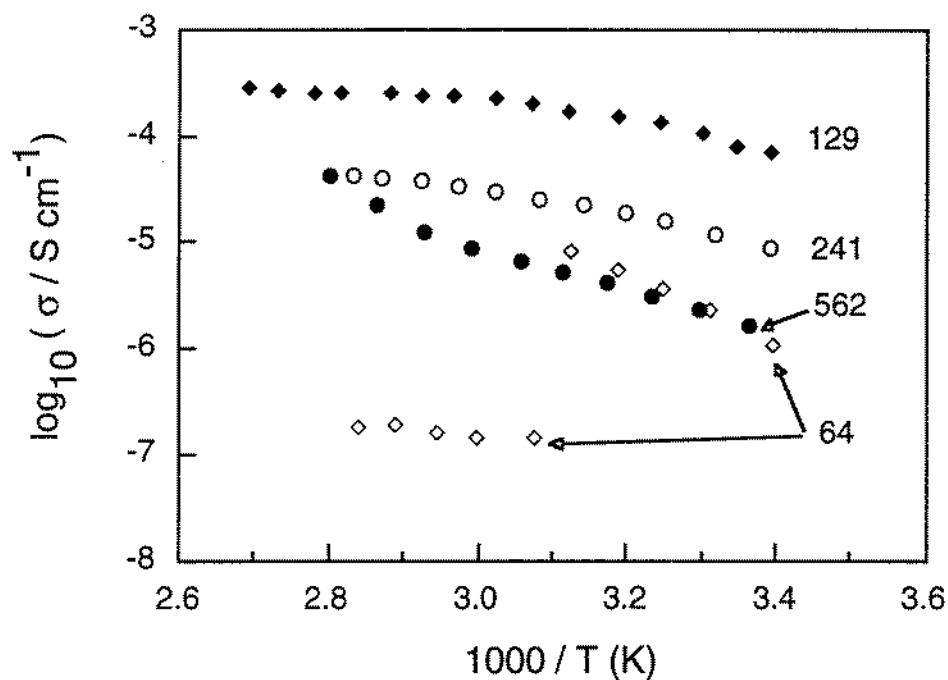


Figura 5.2. Variação da condutividade com a temperatura, registada em electrólitos de composição $\text{PMEO}_n\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

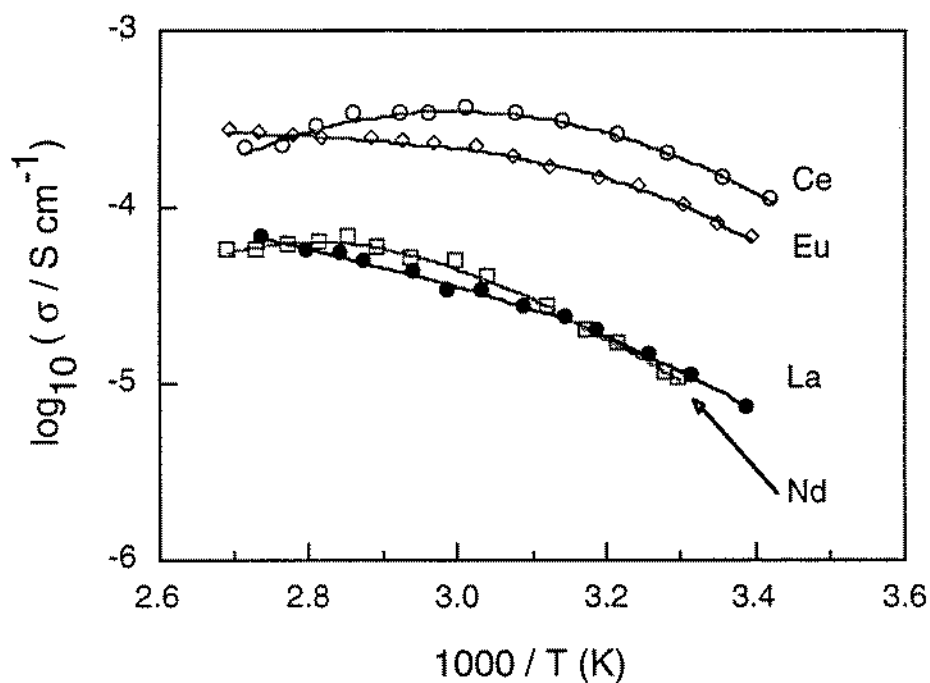


Figura 5.3 Variação da condutividade com a temperatura, registada em electrólitos de composição $\text{PMEO}_n\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Legenda, Ln: La (n=117); Ce (n=132); Nd (n=124) e Eu (n=129).

As razões para este comportamento são provavelmente devidas a modificações das respectivas propriedades mecânicas, com a conseqüente alteração das dimensões geométricas da célula onde está contido o electrólito.

Registou-se em todos estes sistemas o mesmo fenómeno que fora observado nos electrólitos baseados no sal de európio. Com o decorrer do tempo os materiais revelaram uma degradação das propriedades mecânicas, do aspecto inicial dos electrólitos, na forma de gomas, registava-se a sua transformação gradual em substâncias líquidas.

3. Conclusões

Apesar dos resultados obtidos corresponderem a um reduzido número de electrólitos poliméricos preparados e estudados, estes materiais apresentam valores de condutividade significativamente superiores aos registados em electrólitos poliméricos, baseados por PEO, envolvendo estes mesmos sais.

A continuação destes estudos, envolvendo a determinação do comportamento de condutividade, deverá ser acompanhada pelo desenvolvimento e aplicação de uma célula com as características apropriadas que permita assegurar que a geometria da célula não seja afectada pela alteração das propriedades mecânicas do material estudado, à semelhança da célula desenvolvida por Shi [3]. No ensaios realizados o electrólito e os eléctrodos são mantidos verticalmente. Sofrendo o electrólito polimérico uma alteração das suas propriedades mecânicas com a temperatura e mesmo que seja possível evitar o derrame do electrólito, a acção da gravidade pode originar alterações, não controláveis, das respectivas dimensões físicas. Uma das possíveis estratégia envolve uma nova associação e posicionamento dos constituintes da célula. Na proposta de célula a ser desenvolvida os eléctrodos e o electrólito deverão estar dispostos horizontalmente, em que um dos eléctrodos terá a forma de um recipiente onde o electrólito ficará retido. O outros eléctrodo será mantido a uma distância constante deste, sendo o espaço entre os eléctrodos ocupado pelo electrólito.

Devido ao facto destes materiais sofrerem uma degradação das propriedades mecânicas, possivelmente catalizada pela presença do sal, inviabiliza-se qualquer aplicação de electrólitos poliméricos deste tipo em potenciais células ou dispositivos em que seja solicitado um material sólido. A adição de agentes estabilizantes e de substâncias inertes é uma das possíveis vias de se promover uma melhoria, não só, das propriedades mecânicas, como da estabilidade destes materiais.

A preparação e o estudo de electrólitos poliméricos envolvendo misturas de PEO (de elevada massa molecular) e de polímeros com propriedades idênticas ao estudado [16], permitiram uma melhoria da estabilidade mecânica destes materiais, a par de uma elevada condutividade. Este mesmo método pode ser aplicado na preparação de electrólitos poliméricos envolvendo os sais de catiões lantanídeos estudados. Como o PEO disponível comercialmente apresenta na sua composição espécies estabilizantes (como foi referido no capítulo 3), a presença destas substâncias no material obtido da mistura destes três componentes (PEO, PME0 e sal) poderá minimizar o possível efeito degradativo devido à presença destes catiões.

Referências bibliográficas

1. J. M. G. Cowie, *Polymer Electrolyte Reviews - 1*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1987, cap. 4, pg. 69
2. C. Booth, C. V. Nicholas, D. J. Wilson, *Polymer Electrolyte Reviews - 2*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1989, cap. 7, pg. 229
3. J. Shi, *PhD Thesis*, University of St. Andrews, Reino Unido, 1994
4. J. Shi, P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Electrochim. Acta*, **37** (1982) 1707
5. P. G. Bruce, F. M. Gray, J. Shi, C. A. Vincent, *Philosophical Magazine A*, **64** (1991) 1091
6. K. Viras, J. H. Thatcher, C. V. Nicholas, C. Booth, *Solid State Ionics*, **68** (1994) 49
7. S. Nagae, H. M. Nekoomanesh, C. Booth, J. R. Owen, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1118
8. H. M. Nekoomanesh, S. Nagae, C. Booth, J. R. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 3046
9. J. M. G. Cowie, K. Sadaghianizadeh, *Solid State Ionics*, **42** (1990) 243
10. E. Linden, J. R. Owen, *Solid State Ionics*, **28-30** (1994) 994
11. M. Perrier, S. Besner, C. Paquette, A. Vallée, S. Lascaud, J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 2123
12. Y. Yamaguchi, S. Aoki, M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 628
13. D. W. Xia, D. Sholtz, J. Smid, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 221
14. E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, N. Kobayashi, *Solid State Ionics*, **11** (1983) 227
15. N. Kobayashi, M. Uchiyama, E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **17** (1985) 307
16. D-W. Kim, J-K. Park, H-W. Rhee, *Solid State Ionics*, **83** (1996) 49

Capítulo 6

Desenvolvimento de um método de determinação do número de transferência do lítio

1. Introdução

1.1. Importância do estudo do mecanismo de condução de carga

A caracterização das propriedades de condução de um electrólito polimérico limita-se, na maioria dos estudos realizados, à determinação da respectiva condutividade e à avaliação do efeito de factores, como a composição e a temperatura, nesta propriedade. A informação daí recolhida não permite identificar a forma das espécies envolvidas nem os aspectos mecanísticos que descrevem o movimento de carga.

Sendo o processo de condução devido exclusivamente ao movimento de espécies iónicas [1], um factor como a baixa constante dieléctrica do meio tem influência na forma e na concentração das espécies que possam existir. A existência de interacções ião-ião, pode resultar na formação de agregados de iões que possam participar no processo de transporte de massa.

A dificuldade em se descrever este processo é acrescida pelo facto de o processo de transporte de carga poder resultar de dois tipos de contribuições, a migração de espécies carregadas, por acção de um campo eléctrico, ou por difusão, devido à

existência de um gradiente de potencial químico. O termo devido à contribuição por convecção é assumido como insignificante devido à natureza da matriz polimérica.

Qualquer proposta para o mecanismo de condução de carga, mesmo desenvolvido à escala teórica [2], exige em simultâneo, a identificação das espécies envolvidas e que se quantifique a respectiva contribuição, por cada um dos processos de transporte de massa. Pode-se por isso concluir que a tarefa de se descrever este processo é extremamente complexa.

1.2. Técnicas desenvolvidas para o estudo do processo de transporte de massa

A utilização de técnicas espectroscópicas permitiu o estabelecimento de correlações entre a condutividade do meio e o efeito e a extensão das interacções ião-ião e ião-polímero [3]. Contudo a aplicação destas técnicas a electrólitos poliméricos baseados em PEO está condicionada por dificuldades de natureza experimental.

A caracterização do processo de transporte de carga exige, para além da identificação das espécies a determinação das respectivas mobilidades iónicas. Este tipo de estudos pode ser realizado por aplicação de técnicas electroquímicas, conhecendo-se os coeficientes de difusão de essas mesmas espécies [3, 4].

Pela utilização de técnicas de ressonância magnética nuclear, p.ex. PFG-RMN (Pulsed Field Gradient RMN) ou de indicadores radioactivos é possível obter dados sobre os coeficientes de difusão. A aplicabilidade destas técnicas ao estudo dos electrólitos poliméricos está limitada pela extensão com que o sal esteja dissociado. A informação obtida permite quantificar as espécies que reagem, do mesmo modo, a uma perturbação, ou mesmo a distribuição destas espécies por fases de diferentes características (por exemplo por uma fase amorfa ou cristalina), mas a análise está condicionada pela identificação das espécies participantes nesse processo. Da aplicação destas técnicas é possível avaliar o comportamento microscópico mas os dados recolhidos não permitem a identificação de quais as espécies envolvidas.

1.3. Estudo do processo de transporte de massa por métodos electroquímicos

Como já foi referido a passagem de carga através do electrólito pode resultar da difusão ou da migração de espécies, pois para além do campo eléctrico pode existir um gradiente de concentração resultante de processos interfaciais. Como a corrente eléctrica que percorre o electrólito é resultado do movimento de todas as espécies, assim

a quantificação da contribuição de uma espécie exige condições apropriadas para se dissociar a sua participação das devidas às restantes espécies.

Os primeiros exemplos de aplicação destas técnicas corresponderam, na sua grande maioria, a determinações de coeficientes de difusão de espécies iónicas num meio polimérico. Estes estudos foram, inicialmente, desenvolvidos por Cameron *et al* [5-7] baseados em técnicas de análise cronoamperométrica, e realizados em electrólitos poliméricos constituídos por polímeros de baixa massa molecular.

Os resultados conhecidos de número de transferência em electrólitos poliméricos são em número bastante reduzido. A maioria dos estudos foram realizados em electrólitos poliméricos líquidos e somente um número muito reduzido se reportam a electrólitos baseados em PEO de elevada massa molecular. Segundo alguns autores [8, 9] distinguem-se técnicas directas e indirectas para se determinar o número de transferência de uma dada espécie. Os métodos directos destinados à quantificação do processo de migração de uma dada espécie iónica só podem ser aplicados em condições tais que se minimize o efeito de outros modos de transporte de massa e em particular o devido à difusão. As condições de realização experimental deverão por isso eliminar qualquer das possíveis causas que possam originar, no electrólito polimérico, um gradiente de potencial químico que provoque o movimento destas espécies por difusão, assim como de outras espécies.

Os métodos indirectos, são assim designados pois envolvem uma posterior análise do electrólito, procedimentos estes baseados na utilização de uma célula que permita o seccionamento do electrólito em diferentes partes e a sua posterior análise.

Incluído no primeiro tipo de métodos está o uso de técnicas potenciométricas, sendo estes estudos realizados numa célula de concentração [10,11] ou numa célula mantida sob um campo de forças gravíticas [12] envolvendo o electrólito polimérico.

Quanto às técnicas electroquímicas a corrente não nula, distinguem-se dois métodos, utilizando técnicas electroquímicas DC ou AC, realizando-se determinações de parâmetros eléctricos do sistema numa situação de estado estacionário. São exemplos destas técnicas os estudos realizados por Vincent *et al* [13-16], Ogata *et al* [17, 18] e Sorensen *et al* [19], que utilizaram técnicas de determinação de impedância, em certos casos complementados com os estudos cronoamperométricos, com o objectivo de caracterizar também o processo de migração, procurando determinar números de transferência.

Os fundamentos teóricos dos métodos de análise utilizando técnicas DC, envolvem um modelo de comportamento, baseando-se na hipótese de que apesar de poder não ocorrer a total dissociação do sal, as únicas espécies móveis presentes são o catião e o anião, excluindo-se por isso a participação de agregados de iões (com carga

ou neutros). Quando entre os dois eléctrodos do sistema electroquímico, envolvendo o electrólito, é aplicado uma pequena diferença de potencial eléctrico, E , provoca-se a passagem de uma dada intensidade de corrente, que diminuirá ao longo do tempo até atingir um dado estado estacionário. Sendo a célula simétrica, constituída por dois eléctrodos reversíveis somente ao catião, o valor da intensidade de corrente eléctrica, no estado estacionário (I_∞), é devida exclusivamente ao transporte do catião por difusão, entre os dois eléctrodos, pois assume-se que a quantidade total de carga transportada por migração pelo anião e pelo catião é nula. Assim a equação (6.1) permite calcular o número de transferência do catião (T_+), pois a intensidade de corrente eléctrica inicial (I_0) engloba as contribuições devidas à difusão de ambas as espécies (anião e catião). Nesta expressão R_0 e R_∞ representam a resistência da célula, determinadas inicialmente e atingido o estado estacionário, respectivamente.

$$T_+ = \frac{I_\infty (E - I_0 R_0)}{I_0 (E - I_\infty R_\infty)} \quad (6.1)$$

Um método alternativo baseia-se na análise da resposta de um sistema com comportamento semelhante, quando sujeito a um sinal sinusoidal de pequena amplitude que é aplicado conjuntamente com uma diferença de potencial eléctrico contínuo (DC) e constante, E . Da análise dos resultados é possível determinar qual a resistência do electrólito R_{ep} , e do processo de transferência electrónica que ocorre na interface com o eléctrodo, R_{ic} . A intensidade de corrente é em cada instante dada pela equação (6.2). À semelhança do modelo proposto anteriormente, somente o termo R_{ep} varia no tempo, pois engloba as contribuições de cada uma das espécies que por migração e difusão asseguram o transporte de carga. O número de transferência do catião será então calculado a partir da equação (6.3).

$$I(t) = \frac{E}{R_{ep} + R_{ic}} \quad (6.2)$$

$$T_+ = \frac{R_{ep}}{\frac{E}{I_\infty} - R_{ic}} \quad (6.3)$$

Os primeiros estudos utilizando esta última técnica são da autoria de Sorensen [19], e foram realizados no sistema PEO/LiSCN a uma temperatura entre 110 e 170 °C.

Os resultados obtidos forneceram um valor da ordem de 0.55, para o número de transferência do lítio.

Kato *et al* [17, 18] seguindo um método idêntico, estudaram um electrólito baseado em PEO contendo LiClO_4 e observaram que o número de transferência do lítio variava com a concentração e a temperatura, num intervalo entre 0.2 a 0.4. A temperaturas inferiores a 80 °C o número de transferência aumentava à medida que a concentração do sal diminuía, mas a temperaturas superiores a variação seguia uma ordem inversa.

Idêntico método foi utilizado por Saraswat *et al* [20] na determinação de número de transferência de Pb^{2+} num electrólito baseado em PEO contendo PbClO_4 , observando que provavelmente seria o anião a espécie responsável pelo transporte de carga. Recentemente Lobitz *et al* [21] utilizaram esta mesma técnica na determinação do número de transferência do Na^+ num electrólito baseado em NaI.

A validade dos resultados obtidos por estes métodos de determinação (i.e. por via directa) foi discutida, por diversos autores [3] com base em dois pontos. O modelo utilizado no tratamento dos dados experimentais minimiza a contribuição de espécies de maior complexidade que o catião no processo de migração. Este mesmo modelo também não atribui qualquer significado à influência da difusão dessas mesmas espécies para o processo de transporte de massa quando o sistema evolui para o estado estacionário.

A utilização da técnica de Hittorf-Tubandt [22], com as necessárias adaptações na célula e no procedimento, é o método experimental conhecido que permite reunir as condições adequadas para tais estudos. Este é o método indirecto mais utilizado, e os seus fundamentos teóricos são descritos na secção 2.

Os primeiros estudos de determinação de número de transferência por este método indirecto foram realizados por Leveque *et al* [23, 24] e Cameron *et al* [7]. Os electrólitos estudados eram baseados em PEO de baixa massa molecular (1000 a 1300 g mol⁻¹). Os números de transferência obtidos apresentam um valor da ordem de 0.2, diminuindo com a concentração do sal presente (LiClO_4 ou LiCF_3SO_3). A dificuldade experimental deste tipo de estudos, em electrólitos poliméricos envolvendo PEO de elevada massa molecular, explica o reduzido número de trabalhos publicados nesta área [16, 8, 25]. Os trabalhos de Hardgrave [8, 26], Shi [27, 28] e mais recentemente Olsen [25, 29] são as únicas referências a trabalhos realizados em electrólitos baseados em PEO de elevada massa molecular.

Os valores obtidos por Hardgrave para o número de transferência do lítio (0.06 ± 0.05), num electrólito $\text{PEO}_8.\text{LiClO}_4$, a 120 °C, são segundo o autor uma confirmação da importância do anião (ClO_4^-) no processo de transporte de carga.

Tabela 6.1 Resultados recolhidos de valores de número de transferência de diversos catiões obtidos por técnicas electroquímicas.

Sistema	n	T / °C	T _{catião}	Ref.
Potenciometria				
Li PEO _n LiI PbI ₂ Pb	(?)	90	0.34	[10]
Cronoamperometria				
Li PEO _n LiCF ₃ SO ₃ Li	9	60 - 120	0.41 - 0.50	[13]
	9	90	0.46 ± 0.02	[14]
Impedância				
Li PEO _n LiSCN Li	(?)	190.5 - 172	0.55 - 0.51	[19]
(Complementada por cronoamperometria)				
Li PEO _n LiClO ₄ Li ^a	10 - 100	40 - 70	0.17 - 0.38	[17]
Li PEO _n LiClO ₄ Li ^a	10 - ≈143	50	0.20 - 0.56	[18]
Li PEO _n LiClO ₄ Li ^b	≈ 111	50	0.98	[18]
Li PEO _n LiClO ₄ Li ^c	≈ 15	50	0.73	[18]
Pb PEO _n PbClO ₄ Pb	40	74 - 130	0.053 - 0.090	[20]
Hittorf-Tubandt				
Li PEO _n LiClO ₄ Li	50	120	0.06	[8]
Li PEO _n LiAsF ₆ Li ^d	0.1 - 2.0 ^e	25 (?)	0.15 - 0.90	[29]
Li PEG _n LiSCN Li ^f	8 - 227	170-120	0.19 - 0.37	[24]
Zn PEO _n ZnCF ₃ SO ₃ Zn	50	120	0.03	[27]
Pb PEO _n PbClO ₄ Pb	40	87	0.07	[20]

Notas: a) PEO reticulado, b) copolímero de PEO reticulado, c) copolímero PEO/polidimetilsiloxano, d) a composição do electrólito é complexa (PEO/PC/PEGDA, etc) impossibilitando a utilização da nomenclatura correntemente empregue, e) composição expressa em mol kg⁻¹, f) PEG, 1000 g mol⁻¹.

Os resultados obtidos por Shi, para um electrólito de composição PEO₅₀.Zn(CF₃SO₃)₂, forneceram um valor da mesma ordem de grandeza para o número de transferência do zinco.

O trabalho realizado por Olsen consistiu no estudo de electrólitos poliméricos baseados essencialmente numa mistura de carbonato de propileno, PEO e polimetacrilatos, contendo LiAsF₆. Os ensaios realizados num intervalo de composição compreendido entre 0.1 e 2.1 mol kg⁻¹, revelaram uma elevada dispersão de resultados, observando-se uma pobre reprodutibilidade dos resultados recolhidos de ensaios

realizados em electrólitos com a mesma composição. Os valores obtidos para o número de transferência do lítio, no intervalo de composição estudado, distribuem-se num intervalo compreendido entre 0.05 e 0.6, observando-se que em certas composições o intervalo de dispersão atinge uma amplitude de 0.4.

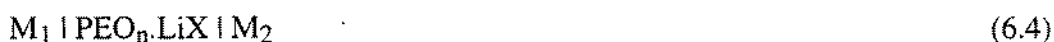
Todos os autores que realizaram este tipo de trabalhos explicam os baixos valores obtidos do número de transferência como resultado das fortes interações ião-ião que favorecem a formação de agregados iónicos móveis, envolvendo o catião, que devido ao facto de apresentarem um valor desfavorável para a razão carga/volume, remetem para o anião o principal contributo para o processo de condução de carga.

Na Tabela 6.1 reúnem-se alguns dos resultados anteriormente descritos, agrupados nas diversas técnicas utilizadas. A escolha dos resultados apresentados obedeceu ao critério de serem realizados por técnicas electroquímicas, em sistemas baseados em PEO ou envolvendo o catião lítio. Descreve-se sucintamente a composição do sistema (electrólito e eléctrodos), as condições de realização experimental e a grandeza de resultados obtidos para os diversos sistemas estudados.

1.4 Modelo do processo de migração num electrólito polimérico

Tendo em conta que a dissociação do electrólito no polímero não é um processo completo, devido às características dieléctricas do meio, é por isso possível coexistirem diversas espécies com carga, não só Li^+ e X^- , mas também, p.ex., LiX_2^- e Li_2X^+ . A presença e estabilidade de espécies de maior complexidade é favorecida, por exemplo, em electrólitos com elevada concentração de sal, mas a sua participação no processo de transporte de carga e a sua mobilidade é inibida em virtude das suas dimensões físicas [22]. Apesar de ser possível ocorrer a formação de pares iónicos formalmente neutros, como Li^+X^- , ou de agregados sem carga de maiores dimensões, estas espécies não contribuem para o processo de transporte de carga.

Considere-se um hipotético sistema electroquímico esquematizado como:



Quando a célula assim esquematizada (6.5), em que ambos os eléctrodos são reversíveis ao catião Li^+ , é percorrida por uma intensidade de corrente, I , fornecida por uma fonte exterior, regista-se a formação de uma diferença de potencial eléctrico, diferente do potencial de equilíbrio (em circuito aberto) sendo por isso acompanhada por processos de transferência electrónica à superfície dos eléctrodos.

A intensidade de corrente, que percorre o electrólito polimérico, é em qualquer destas situações resultadò da migração das diversas espécies móveis com carga, i , cuja mobilidade é μ_i . Esta pode ser expressa como,

$$I = \sum_i I_i \quad (6.5)$$

e assim,

$$I = \sum_i z_i n_i F \mu_i \quad (6.6)$$

Prolongando-se a electrólise da célula durante um intervalo de tempo, t , a carga que percorre o electrólito é:

$$Q_t = \int_0^t I dt \quad (6.7)$$

A quantidade de carga que uma dada espécie i , transporta durante esse intervalo de tempo é dada por

$$Q_i = \int_0^t I_i dt \quad (6.8)$$

Para qualquer célula só é possível, por via experimental, medir a intensidade de corrente eléctrica que percorre o circuito exterior e determinar a carga total deslocada neste intervalo de tempo, t . As contribuições devidas a cada uma das diferentes espécies não podem ser determinadas experimentalmente.

Se definirmos o *número de transporte* [22], de um ião i , t_i como a razão entre a quantidade de carga, Q_i , que essa espécie transporta quando uma carga, Q_t , percorre o electrólito durante um intervalo de electrólise, t , obteremos a equação,

$$t_i = \frac{Q_i}{Q_t} = \frac{I_i}{I_t} \quad (6.9)$$

Para o hipotético sal LiX, o número de transporte das diversas espécies, anteriormente indicadas, obedece às condições,

$$\sum_i t_i = \frac{\sum_i Q_i}{Q_t} = \frac{\sum_i I_i}{I} = 1 \quad (6.10)$$

$$\sum_i t_i = t_{\text{Li}^-} + t_{\text{X}^-} + t_{\text{Li}_2\text{X}^+} + t_{\text{LiX}_2^-} = 1 \quad (6.11)$$

A possível determinação das diversas parcelas permite caracterizar a participação de cada uma das espécies i , no processo de condução de carga. Como se observa a dificuldade em se estudar o sistema aumenta com a extensão das interações ião-ião e naturalmente com o número de diferentes agregados iónicos que possam existir.

O conceito de número de transporte tem um significado bem determinado e particularmente útil quando o sistema apresenta as características de um electrólito forte, que se encontra totalmente dissociado e onde as interações ião-ião são supostas não existirem. Nesta situação a equação (6.11) reduz-se a,

$$\sum_i t_i = t_{\text{Li}^+} + t_{\text{X}^-} = 1 \quad (6.12)$$

Um dos métodos mais utilizados na determinação do número de transporte de soluções de electrólitos fortes é baseado na técnica desenvolvida por Hittorf [22]. Neste método utiliza-se uma célula electroquímica em que os eléctrodos são reversíveis à espécie cujo número de transporte se pretende determinar, conforme se esquematiza na Figura 6.1.

Como consequência da passagem de corrente assiste-se, em simultâneo, ao deslocamento dos catiões na direcção do cátodo e dos aniões na direcção do ânodo. A quantidade que se desloca de uma dada espécie, n_i , na direcção do cátodo (tratando-se do catião) ou do ânodo (tratando-se do anião) está relacionada com o respectivo número de transporte, e pode ser medida pela carga por esta transportada durante a electrólise.

$$Q_i = n_i z_i F \quad (6.13)$$

Substituindo esta expressão na equação (6.10), obter-se-á,

$$t_i = \frac{Q_i}{Q_t} = \frac{n_i z_i F}{Q_t} \quad (6.14)$$

Como neste tipo de sistema só é suposto existirem duas espécies, genericamente designadas por i , é possível conhecer o número de transporte de cada uma delas.

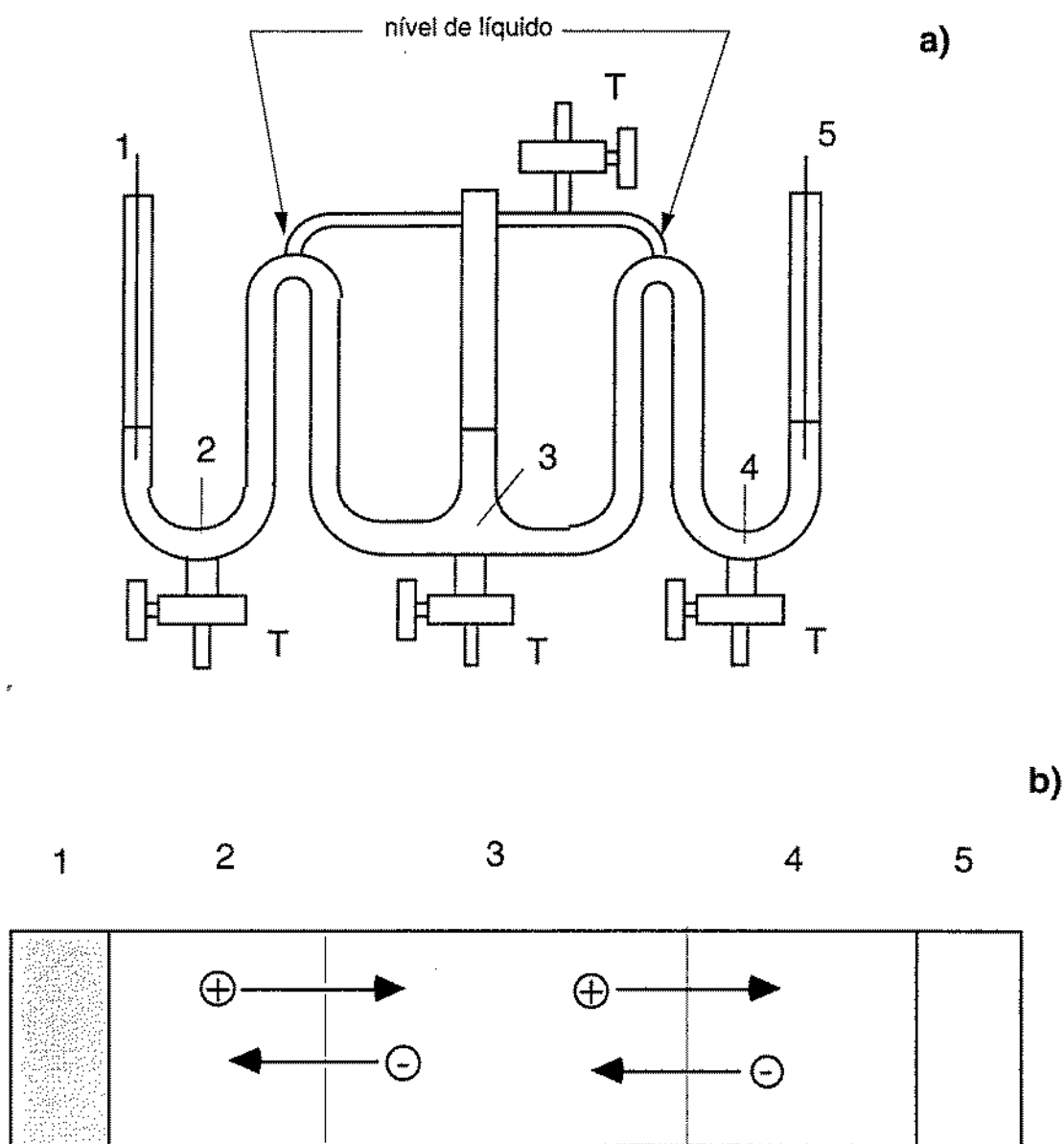


Figura 6.1 a) Esquema de uma célula de Hittorf, segundo referido por Spiro [22] , b) Esquema da célula utilizada e do sentido de circulação de carga. Legenda: 1- Eléctrodo (ânodo), 2- Secção anódica, 3- Secção central, 4- Secção catódica, 5- Eléctrodo (cátodo), T- Válvulas para recolha das soluções.

A quantidade n_i , pode ser determinada por análise da composição do compartimento do electrólito. Assim no fim da electrólise o electrólito é dividido nos diversos compartimentos e recolhe-se as respectivas porções. Para tal a célula (representada no esquema **a**, da Figura 6.1) apresenta uma forma geométrica apropriada e dispõe de torneiras que permitem a separação do electrólito. Devido à mobilidade do solvente e à interacção das moléculas deste com os iões é possível registar-se uma variação na massa de cada uma das secções do electrólito em resultado do arrastamento do solvente. É por isso necessário proceder-se à pesagem de cada uma das partes recolhidas da solução de electrólito. A partir da composição inicial do electrólito e conhecida a massa da respectiva secção pode-se assim proceder à devida correcção. Por fim determina-se a quantidade existente de ião i , $n_i(x)$ em cada uma das secções (x), após a realização da electrólise durante o intervalo de tempo t . A quantidade inicialmente existente nesses compartimentos, $n_i^0(x)$ pode ser calculada partindo dos dados disponíveis sobre a composição original do electrólito e da respectiva massa inicial. A variação registada da quantidade de uma dada espécie, existente no referido compartimento (x) é assim expressa por,

$$\Delta n_i(x) = n_i(x) - n_i^0(x) \quad (6.15)$$

Os pormenores experimentais da aplicação desta técnica ao estudo de soluções líquidas de electrólitos são descritos detalhadamente na literatura [22].

A aplicação generalizada desta técnica a meios electrolíticos de maior complexidade e com outras propriedades está condicionado por diversos parâmetros. É necessário o desenvolvimento de uma célula que permita a divisão do electrólito em compartimentos, de acordo com o processo descrito no esquema **b**, da Figura 6.1, assim como dispor-se dos métodos analíticos apropriados que possibilitem a quantificação das espécies envolvidas no transporte de carga.

A aplicação desta técnica ao caso particular dos electrólitos poliméricos exige a resolução de alguns problemas adicionais. As técnicas analíticas somente permitem avaliar qual a contribuição devida a todas as espécies que contenham o constituinte i . Assim a aplicação a um electrólito envolvendo LiX só permite determinar a quantidade total de Li , que pode estar presente em diferentes formas, p.ex. Li^+ , Li^+X^- , Li_2X^+ , LiX_2^- , etc.

O conceito utilizado de número de transporte não é aplicado a este tipo de electrólito [22]. É mais adequado definir-se o *número de transferência*, T_j , de um dado constituinte j , catião ou anião (presente em diversas espécies móveis com carga i). *Esta grandeza é definida como a carga, em Faradays, por este transportada, quando se*

desloca através de um plano imaginário, na direcção do cátodo, ou ânodo (quando j é respectivamente um catião ou um anião) como resultado da passagem de um Faraday de carga através do referido plano.

No caso particular do electrólito polimérico baseado em LiX poderemos assim referir o número de transferência do constituinte Li, como T_{Li} e o número de transferência do constituinte X, como T_X .

Estes parâmetros serão assim definidos (com base no modelo proposto para a constituição do electrólito) como,

$$T_{Li} = (t_{Li^+} + 2t_{Li_2X^+} - t_{LiX_2^-} + \dots) \quad (6.16)$$

$$T_X = (t_{X^-} - t_{Li_2X^+} + 2t_{LiX_2^-} + \dots) \quad (6.17)$$

$$T_{Li} + T_X = 1 \quad (6.18)$$

Conclui-se da análise destas expressões que no caso dos electrólitos poliméricos, qualquer via de cálculo na tentativa de relacionar números de transporte de um dado ião com o número de transferência de uma espécie constituinte é muito difícil, se não mesmo experimentalmente impossível. Não se dispõe actualmente de um conhecimento suficientemente claro sobre a estrutura e composição destes materiais para se poder avaliar quais as espécies iónicas presentes, qual a sua distribuição e contribuição para o fenómeno de transporte de carga, nem mesmo como cada uma delas depende da composição.

2. Método baseado na célula de Hittorf adaptada por Vincent

2.1. Condições experimentais exigidas para a aplicação do método

Conforme se esquematiza no diagrama **b**, da Figura 6.1, com o decorrer da electrólise ocorrerá, no electrólito polimérico, o deslocamento de espécies com carga positiva na direcção do cátodo, e de espécies com carga negativa na direcção do ânodo. O resultado será uma alteração da concentração das diferentes espécies nas secções do electrólito situadas junto aos eléctrodos, o que conduzirá à formação de gradientes de concentração, junto aos eléctrodos, que ao longo do tempo de electrólise se poderão estender por todo o electrólito. Procura-se que o tempo de duração da experiência minimize este efeito, i.e. que a concentração do electrólito na região central do electrólito se mantenha constante ao longo do ensaio. A validade desta hipótese está

condicionada pelo tempo e intensidade de corrente a que se realiza a electrólise mas também pelo coeficiente de difusão das diversas espécies presentes.

Se o tempo de electrólise e a intensidade de corrente que percorre o sistema forem devidamente escolhidos poderemos obter variações suficientemente elevadas da concentração das espécies móveis, tais que possam ser determinadas por um processo analítico apropriado, mas minimizando-se a difusão das espécies.

A célula, descrita anteriormente no capítulo 2, e esquematizada na Figura 6.2, é constituída por dois eléctrodos metálicos, definindo um volume paralelepipedico ocupado pelo electrólito. Para melhor se poder descrever os fenómenos que ocorrem no electrólito e as relações quantitativas necessárias à determinação do número de transferência do lítio, procede-se à uma divisão da amostra de electrólito em quatro diferentes secções, à semelhança do procedimento usado no método de Hittorf.

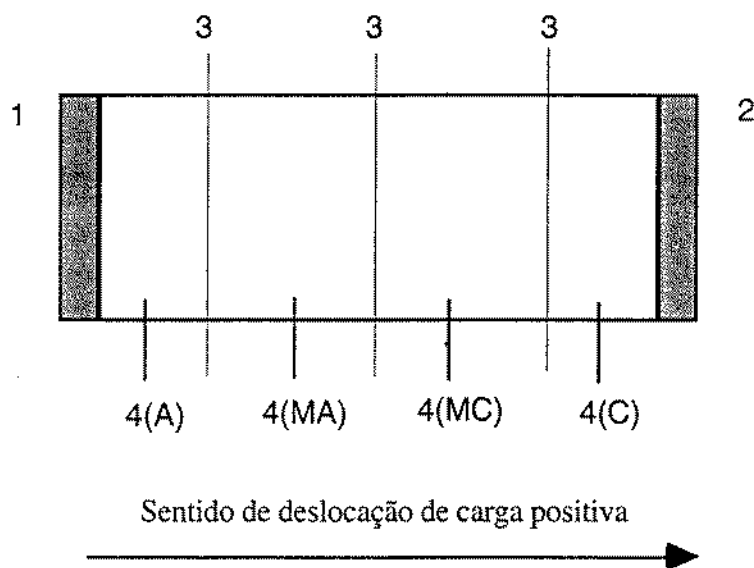


Figura 6.2 Representação esquemática da célula utilizada na determinação do número de transferência. Legenda: 1- Ânodo (de lítio ou chumbo), 2- Cátodo de chumbo, 3- Planos de corte do electrólito polimérico ($\text{PEO}_n\text{LiClO}_4$), 4-Compartimentos: A- anódico, MA e MC- centrais e C- catódico.

A posição relativa dos locais de seccionamento do electrólito é rigorosamente controlado, pois utiliza-se um escantilhão, cuja posição relativamente aos eléctrodos é mantida constante, conforme descrito na secção 7, do capítulo 2. Os compartimentos situados junto ao cátodo e ao ânodo são referidos como C e A, respectivamente. Os sectores intermédios são referidos como MC e MA, conforme se situem, respectivamente, mais próximo do cátodo ou do ânodo.

No procedimento desenvolvido para o estudo deste tipo de electrólitos estão envolvidas diversas operações. Estas podem ser classificadas em cinco grupos: a preparação do filme, a montagem da célula, a realização da electrólise, a divisão do filme em diferentes secções e por fim a análise quantitativa de Li presente.

A preparação de um filme com uma composição homogénea e com as dimensões apropriadas é uma tarefa de difícil realização. De acordo com as dimensões da célula é necessário dispôr-se de um filme com uma forma rectangular (1x2 cm) e de 2 mm de espessura. Um método baseado na moldagem não é aplicável pois seria necessário manusear uma grande quantidade de mistura (sal, polímero e solvente). A utilização de um método baseado na prensagem dos constituintes do electrólito polimérico permite preparar um electrólito com o volume adequado às exigidas para a célula.

O electrólito obtido é um material que, dependendo da composição e da história térmica, pode apresentar regiões com características cristalinas e por isso ser extremamente heterogéneo. Este facto impõe que os ensaios tenham que ser realizados a temperaturas tais que o electrólito seja um material totalmente amorfo, uniforme e homogéneo e que se assegure um bom contacto com os eléctrodos. A flexibilidade do filme de electrólito e o elevado poder adesivo do polímero contribuí, nestas condições, para se assegurar esta última exigência. Com base nos dados disponíveis sobre o diagrama de fases do sistema a estudar é possível avaliar qual a temperatura apropriada para se conseguir que o electrólito polimérico se apresente amorfo. No caso do electrólito baseado em perclorato de lítio os trabalhos realizados por outros autores [30] sugerem que a uma temperatura próxima de 120 °C o electrólito apresenta as características apropriadas, independentemente da sua composição.

A electrólise da célula realiza-se num regime de controle galvanostático. A quantidade de carga que percorre o circuito, durante o ensaio, é calculada pela expressão (6.7). Uma das consequências da utilização de uma célula com a geometria esquematizada na Figura 6.2, é esta apresentar uma elevada resistência interna. Esta grandeza engloba essencialmente dois termos independentes: a resistência do electrólito e a resistência associada às interfaces electrólito/eléctrodo.

Uma intensidade de corrente demasiado elevada origina um significativo aumento da queda óhmica e poderá criar condições, quer no comportamento electroquímico das interfaces, quer no próprio electrólito, que poderão provocar a degradação dos materiais e das superfícies de contacto. Assim a electrólise terá que ser realizada sob um reduzido fluxo de carga, o que exige um maior tempo de electrólise, para se conseguir o transporte de uma quantidade conveniente de substância devida ao movimento de carga. Quanto maior o tempo de electrólise maiores são os riscos de se poder observar no electrólito, ou nos eléctrodos, efeitos que provocam uma

degradação das respectivas propriedades, assim como um acréscimo da contribuição da difusão.

No fim da electrólise procede-se à divisão do electrólito, em secções transversais, por planos de corte traçados paralelamente à superfície dos eléctrodos (i.e. perpendicularmente ao direcção de fluxo de carga). Ao contrário do registado na técnica de Hittorf, a separação entre secções centrais do electrólito é fácil de ser executada, mas devido à adesividade do polímero é difícil realizar a separação entre as restantes partes do electrólito polimérico e os eléctrodos. Esta operação é por isso extremamente delicada e de elevada importância para o sucesso da experiência. A transferência de material do eléctrodo, para o electrólito, é uma possível fonte de erro, em particular quando o eléctrodo ou a fase sobre este depositada é composta pelo constituinte cujo número de transferência se pretende determinar.

Na última fase deste processo realiza-se a análise das diversas secções do electrólito polimérico. A precisão dos resultados obtidos da análise química das diversas secções de electrólito é também um dos aspectos sensíveis deste procedimento. O método desenvolvido para o tratamento da amostra deve assegurar que se minimize a introdução de contaminantes e possíveis interferências de natureza química.

2.2. Descrição dos sistemas estudados

2.2.1. Célula envolvendo eléctrodos de chumbo

A escolha de chumbo como cátodo foi baseada nas informações obtidas por outros autores que realizaram estudos exploratórios neste tipo de células utilizando este material como eléctrodo [16,17] e em particular como cátodo. Sobre o comportamento do chumbo como ânodo não se dispunha de qualquer informação. As células estudadas podem ser descritas como,



Neste sistema o processo anódico é assumido como sendo exclusivamente a oxidação do chumbo metálico a catião chumbo(II) com a conseqüente transferência do catião Pb^{2+} , para o electrólito. No cátodo ocorre por sua vez a redução do catião lítio na superfície do eléctrodo de chumbo, com a formação de uma liga Li/Pb.

De acordo com o esquema da Figura 6.3, observar-se-á, com o decorrer do tempo, um aumento da concentração de catião chumbo(II) no electrólito, resultado da

transferência desta espécie do eléctrodo para o electrólito. A distribuição deste catião ao longo do electrólito, na direcção do cátodo, depende da respectiva mobilidade.

De igual modo a distribuição do catião lítio está dependente do respectivo número de transferência, condicionado, por isso, pela contribuição das possíveis formas de associação e de participação no movimento de carga, por migração. É de esperar que a resultante de todas as contribuições seja o deslocamento de lítio em direcção ao cátodo, com a simultânea formação de um depósito de liga Li/Pb sobre a superfície do eléctrodo de chumbo. Nos compartimentos centrais do electrólito (MA e MC) a variação da quantidade lítio aí presente é suposta ser nula, de acordo com a teoria desenvolvida e asseguradas as condições experimentais anteriormente descritas. É esperado que a baixa mobilidade do Pb^{2+} limite a dispersão deste catião à parte do electrólito polimérico situada junto ao ânodo e que por isso não contamine as outras secções do electrólito [20].

A indicada variação da quantidade de lítio no compartimento catódico pode ser explicada assumindo-se que sendo o respectivo número de transferência positivo mas inferior a 1, a quantidade que é depositada no cátodo só é parcialmente reposta pela deslocada do compartimento central.

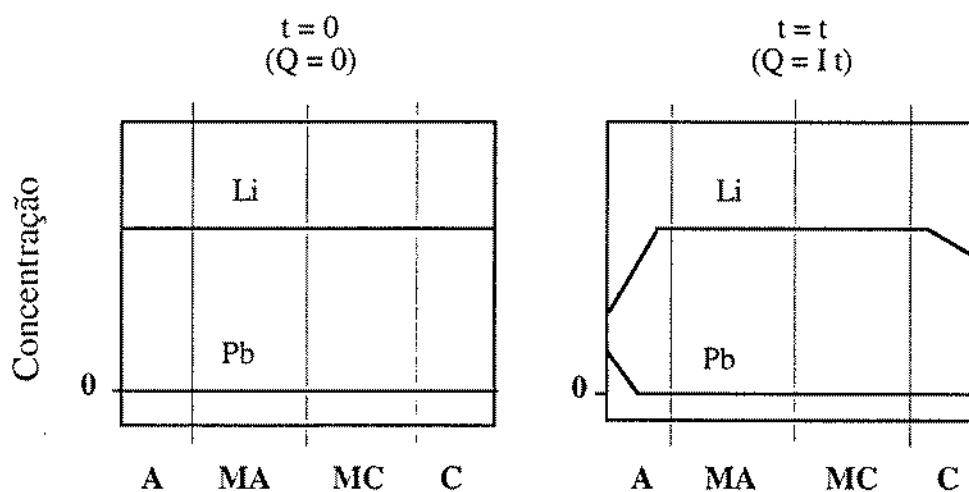


Figura 6.3 Evolução da composição do electrólito na célula $Pb | PEO_nLiClO_4 | Pb$, ao longo da electrólise assumindo que o número de transferência de lítio é positivo (inferior a 1) e que a mobilidade de Pb é reduzida.

2.2.2. Célula envolvendo ânodo de lítio

A célula baseada na utilização de um ânodo de lítio pode ser descrita como,



Nesta célula o processo catódico é assumido como sendo o mesmo que na célula de eléctrodos de chumbo ao passo que o processo anódico envolve a oxidação do metal (lítio) com a conseqüente formação do catião (Li^+), que é transferido para o electrólito.

De acordo com este modelo de comportamento, a evolução registada na distribuição da concentração de lítio ao longo do electrólito será segundo o esquematizado na Figura 6.4. Como os processos de eléctrodo são caracterizados por uma elevada eficiência e velocidade, comparativamente com a mobilidade das espécies contendo lítio, espera-se assim que a registada variação de concentração de lítio se circunscreva à vizinhança dos eléctrodos.

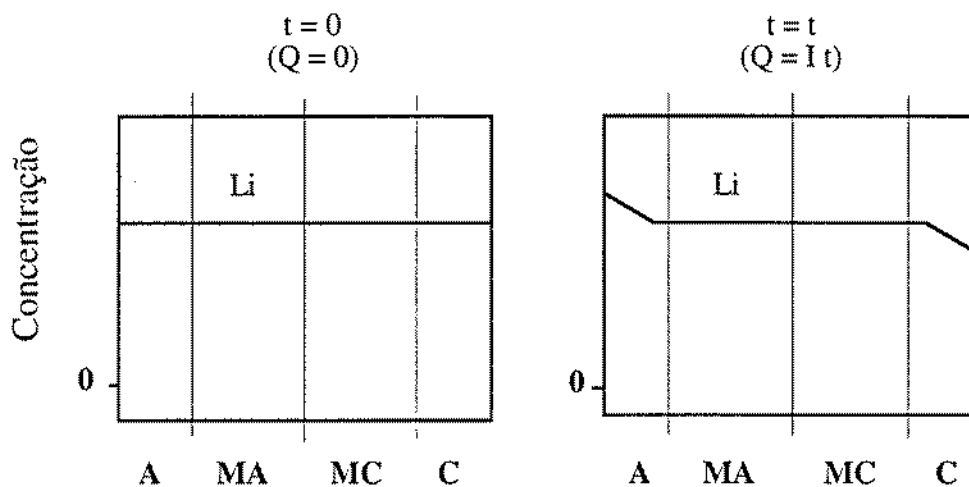


Figura 6.4 Evolução da composição do electrólito na célula $\text{Li} \mid \text{PEO}_n \text{LiClO}_4 \mid \text{Pb}$, ao longo da electrólise assumindo que o número de transferência de lítio é positivo (inferior a 1).

2.3. Expressões de cálculo do número de transferência do lítio

2.3.1. Célula envolvendo eléctrodos de chumbo

A variação da quantidade de lítio e chumbo em cada um dos compartimentos situados juntos aos eléctrodos (referidos como C e A, respectivamente o cátodo e o ânodo) é resultado de dois tipos de processos. As quantidades transferidas em consequência do processos farádicos, que ocorrem na interface, e por migração através do electrólito. Para melhor se entender a descrição de cada um dos termos contribuintes utiliza-se um índice, (f ou m), quando tais termos se referem, respectivamente, à contribuição resultante do processo farádico ou da migração.

Quando uma dada quantidade de carga Q_t passa através do electrólito, a quantidade de Li que se deposita sobre o cátodo é dada pela lei de Faraday, e será,

$$n_{\text{Li}}(\text{C})_f = \frac{Q_t}{F} \quad (6.21)$$

Como consequência do processo anódico (igualmente de natureza farádica e daí o mesmo índice f), a equivalente quantidade de catião Pb^{2+} que resulta da oxidação do ânodo (A) e se transfere para o electrólito será,

$$n_{\text{Pb}}(\text{A})_f = \frac{Q_t}{2F} \quad (6.22)$$

A variação da quantidade de lítio presente na secção de electrólito situada junto ao cátodo, é resultante dos dois processos. A variação provocada pelo processo farádico (a referida deposição de lítio sobre o eléctrodo de chumbo) cuja quantidade é dada pela expressão (6.21). O outro processo é resultado da migração das diversas espécies de, ou para, o compartimento central vizinho (MC), cuja contribuição para a variação da concentração de lítio registada nesse compartimento $n_{\text{Li}}(\text{C})_m$, está relacionada com o número de transferência desta espécie, $T_{\text{Li}}(\text{C})$, expresso por,

$$n_{\text{Li}}(\text{C})_m = T_{\text{Li}}(\text{C}) \frac{Q_t}{F} \quad (6.23)$$

O termo $T_{\text{Li}}(\text{C})$ refere-se ao valor obtido para o número de transferência do lítio a partir da análise do compartimento catódico do electrólito, de igual modo $T_{\text{Li}}(\text{A})$ designa a mesma grandeza, mas cujo valor foi obtido da análise do compartimento anódico.

A variação da quantidade de lítio registada nesse compartimento (C) do electrólito será assim:

$$\Delta n_{\text{Li}}(\text{C}) = n_{\text{Li}}(\text{C})_{\text{m}} - n_{\text{Li}}(\text{C})_{\text{f}} \quad (6.24)$$

Ou de uma forma geral, após substituição nesta equação das expressões que determinam estas duas parcelas, de acordo com as expressões (6.21) e (6.23),

$$\Delta n_{\text{Li}}(\text{C}) = T_{\text{Li}}(\text{C}) \frac{Q_{\text{t}}}{F} - \frac{Q_{\text{t}}}{F} \quad (6.25)$$

Evidenciando nesta expressão o termo Q_{t}/F obtém-se,

$$\Delta n_{\text{Li}}(\text{C}) = [T_{\text{Li}}(\text{C}) - 1] \frac{Q_{\text{t}}}{F} \quad (6.26)$$

Assim o número de transferência de Li, nesse compartimento, $T_{\text{Li}}(\text{C})$ é dado por,

$$T_{\text{Li}}(\text{C}) = 1 + \left[\frac{F}{Q_{\text{t}}} \Delta n_{\text{Li}}(\text{C}) \right] \quad (6.27)$$

Se $n_{\text{Li}}^0(\text{C})$ e $n_{\text{Li}}(\text{C})$, designarem, respectivamente a quantidade de lítio presente, nesta secção (C) do electrólito, no início e após a realização da electrólise (durante um intervalo de tempo t), então a variação da quantidade total de lítio será dada por uma expressão semelhante à equação (6.15), neste caso,

$$\Delta n_{\text{Li}}(\text{C}) = n_{\text{Li}}(\text{C}) - n_{\text{Li}}^0(\text{C}) \quad (6.28)$$

A aplicação da expressão (6.27) para o cálculo do número de transferência do lítio exige que se determine a quantidade de lítio presente nesta secção do electrólito antes e depois, da realização da electrólise, e a carga total que percorreu a célula.

A expressão do número de transferência pode ser assim reescrita após se substituir a carga Q_{t} , conforme definido pela equação (6.7), em que I representa a intensidade de corrente a que se realiza a electrólise. Como o número de transferência é uma grandeza adimensional, o inverso do termo F/It deverá ter as dimensões de uma quantidade de matéria.

$$T_{\text{Li}}(\text{C}) = 1 + \left[\frac{F}{I_t} \left(n_{\text{Li}}(\text{C}) - n_{\text{Li}}^0(\text{C}) \right) \right] \quad (6.29)$$

Idêntico raciocínio pode ser desenvolvido para a secção do electrólito situada junto ao ânodo (A). A variação da quantidade de lítio nesta secção de electrólito é exclusivamente resultante da migração das espécies carregadas, contendo o catião lítio, na direcção do cátodo. Essa variação é assim dada por,

$$\Delta n_{\text{Li}}(\text{A}) = n_{\text{Li}}(\text{A}) - n_{\text{Li}}^0(\text{A}) = -n_{\text{Li}}(\text{A})_m \quad (6.30)$$

Nesta expressão os termos $n_{\text{Li}}^0(\text{A})$ e $n_{\text{Li}}(\text{A})$ têm o mesmo significado analítico que na expressão (6.28). A quantidade de lítio que é deslocada em consequência da migração é dada por uma expressão semelhante à equação (6.23), tomando neste caso a forma,

$$\Delta n_{\text{Li}}(\text{A}) = -T_{\text{Li}}(\text{A}) \frac{Q_t}{F} \quad (6.31)$$

O cálculo do número de transferência do lítio, com base no conhecimento da variação registada na quantidade de lítio nessa secção do electrólito, será realizado utilizando a expressão,

$$T_{\text{Li}}(\text{A}) = -\frac{F}{I_t} \left[n_{\text{Li}}(\text{A}) - n_{\text{Li}}^0(\text{A}) \right] \quad (6.32)$$

2.3.2. Célula envolvendo um ânodo de lítio

Nesta célula a quantidade de lítio que resulta da oxidação do ânodo e é transferida para o electrólito, é igual à quantidade de lítio que é depositada sobre o eléctrodo de chumbo. Cada um destes processos farádicos envolvem uma quantidade de lítio dada pela expressão,

$$n_{\text{Li}}(\text{C})_f = n_{\text{Li}}(\text{A})_f = \frac{Q_t}{F} \quad (6.33)$$

Nesta célula, a variação da quantidade de lítio presente na secção de electrólito situada junto ao ânodo é resultante da transferência do catião lítio para esse

compartimento do electrólito (originada pela oxidação do ânodo de lítio) e da migração das espécies carregadas, em que o lítio está presente, na direcção do cátodo.

Assim a variação da quantidade de lítio observada no compartimento anódico, é expressa pela equação (6.34) e o número de transferência pela equação (6.35).

$$n_{\text{Li}}(\text{A}) - n_{\text{Li}}^{\circ}(\text{A}) = \frac{Q_t}{F} - \left(T_{\text{Li}}(\text{A}) \frac{Q_t}{F} \right) \quad (6.34)$$

$$T_{\text{Li}}(\text{A}) = 1 - \left[\frac{F}{I t} \left(n_{\text{Li}}(\text{A}) - n_{\text{Li}}^{\circ}(\text{A}) \right) \right] \quad (6.35)$$

Como o processo catódico é idêntico nas duas células, a expressão do número de transferência terá, para esta célula, a mesma forma que a expressão (6.29).

Conclui-se destas expressões que para a determinação do número de transferência de lítio nos diferentes compartimentos (A e C) é exigido conhecer-se dois tipos de parâmetros quantitativos: a carga que percorre a célula, em consequência da passagem de corrente durante o intervalo de tempo da electrólise, e a variação de lítio, em cada um destes compartimentos, determinada por um método de análise apropriado.

2.4. Expressões de cálculo de parâmetros analíticos

2.4.1. Cálculo da quantidade de carga que percorre o sistema

Como a quantidade de carga que percorre a célula é igual à carga que é transferida em cada interface do eléctrodo para o electrólito, quando a célula é mantida durante um intervalo de tempo t (em segundos) sob uma intensidade de corrente eléctrica constante I (em μA), a quantidade de lítio (em μmol) que se deposita no cátodo é dada por,

$$n_{\text{Li}}(\text{C}) = \frac{Q_t}{F} = \frac{I t}{F} \quad (6.36)$$

A precisão com que este valor pode ser determinado está condicionada pela estabilidade da intensidade de corrente eléctrica, controlada pelo galvanóstato e pela medição do intervalo de tempo de electrólise.

A estabilidade da intensidade de corrente eléctrica é função das características técnicas do galvanóstato e da qualidade do sinal eléctrico da rede de alimentação. Segundo as indicações do fabricante do equipamento, a variação do valor da intensidade

de corrente eléctrica, é inferior a 0.4 % do valor aplicado e o desvio do respectivo valor ao longo de uma semana é inferior a 0.1 %.

A precisão com que o intervalo de tempo é determinado é limitada pela sensibilidade do equipamento de medida (inferior a 1 segundo) e pelo tempo dispendido nas operações de ligar e desligar o equipamento. Como estas operações são praticamente instantâneas quando comparadas com o intervalo de tempo de electrólise, o erro associado ao valor determinado para o intervalo de tempo de passagem de corrente é por isso insignificante.

Factores exteriores ao sistema, devidos a possíveis alterações nas características do sinal eléctrico da rede de alimentação, poderão originar efeitos na estabilidade da intensidade de corrente eléctrica e por isso alterações quantitativas indeterminadas na precisão do resultado.

Como critério de selecção dos ensaios realizados foi tomada em conta a instabilidade do valor registado do potencial da célula. Qualquer "black-out" de corrente provocava a interrupção de funcionamento do forno de aquecimento, que dependendo da extensão do período de corte da alimentação, poderia originar uma variação significativa da temperatura da célula, com o conseqüente aumento da resistência do electrólito. O resultado seria então uma variação do potencial da célula registada num DVM de elevada sensibilidade. Rejeitaram-se os ensaios onde se registaram quaisquer destes fenómenos.

2.4.2. Cálculo da variação da quantidade de lítio em cada compartimento

Como consequência da passagem de corrente ocorre uma distribuição das diversas espécies móveis ao longo do electrólito polimérico. Como o polímero é um componente imobilizado, a variação de massa de um dado compartimento (A ou C), é devida exclusivamente à quantidade de perclorato de lítio (e/ou de perclorato de chumbo) que pode ter sido deslocada.

Por via experimental determina-se a quantidade de lítio (e/ou chumbo) presente, numa dada secção do electrólito, recolhida da célula após a electrólise, utilizando a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA). A quantidade inicialmente existente em qualquer um desses elementos é calculada a partir do valor determinado da concentração inicial do electrólito preparado.

A concentração da solução analisada é geralmente expressa em partes por milhão de lítio (ou chumbo), (ppm) presente na solução aquosa. O termo $w(x)$ representa a massa da secção (x) do electrólito, que é digerida (conforme se descreve na secção 7, do

capítulo 2) para posterior análise. A solução a ser analisada é preparada a partir desta mistura, por diluição com água, num balão volumétrico, (cuja capacidade é V_s , em cm^3).

Este valor é formalmente equivalente à massa de lítio, m_{Li} , ou de chumbo, m_{Pb} (em μg) presente no volume de solução V_s (em cm^3) preparada e analisada, pois a concentração de lítio (ou chumbo) é para uma dada amostra (x), expressa (em ppm) como,

$$C_{\text{Li}}(x) = \frac{m_{\text{Li}}(x)}{\delta V_s(x)} \quad (6.37)$$

$$C_{\text{Pb}}(x) = \frac{m_{\text{Pb}}(x)}{\delta V_s(x)} \quad (6.38)$$

Realizada a preparação das soluções a uma temperatura de 25°C , a massa específica da solução obtida, δ (em g cm^{-3}) é assumida como igual a 1. A quantidade (em μmol) de cada um destes elementos existente na amostra (x) é calculada pelas expressões (6.39) e (6.40), em que M_{Li} e M_{Pb} representam a massa da mole de cada um dos elementos (em g mol^{-1}).

$$n_{\text{Li}}(x) = \frac{m_{\text{Li}}(x)}{M_{\text{Li}}} = \frac{\delta V_s(x) C_{\text{Li}}(x)}{M_{\text{Li}}} \quad (6.39)$$

$$n_{\text{Pb}}(x) = \frac{m_{\text{Pb}}(x)}{M_{\text{Pb}}} = \frac{\delta V_s(x) C_{\text{Pb}}(x)}{M_{\text{Pb}}} \quad (6.40)$$

A quantidade de perclorato (em μmol), de lítio e chumbo, presente nessa amostra é assim,

$$n_{\text{LiClO}_4}(x) = n_{\text{Li}}(x) \quad (6.41)$$

$$n_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2}(x) = n_{\text{Pb}}(x) \quad (6.42)$$

Pelo que a massa (em mg) de perclorato de lítio e de chumbo nessa amostra será,

$$m_{\text{LiClO}_4}(x) = n_{\text{Li}}(x) M_{\text{LiClO}_4} \times 10^{-3} \quad (6.43)$$

$$m_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2}(x) = n_{\text{Pb}}(x) M_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2} \times 10^{-3} \quad (6.44)$$

Estas expressões são aplicáveis a qualquer das secções de electrólito polimérico, e a qualquer que seja a célula, envolvendo um electrólito de perclorato de lítio. Determinada a massa de perclorato de lítio e de perclorato de chumbo que uma dada amostra recolhida do electrólito polimérico possa conter, a restante massa da amostra é devida exclusivamente ao polímero, PEO.

No caso da célula em que se utiliza, como ânodo, um eléctrodo de chumbo, a quantidade de perclorato de chumbo (em mg) que se transfere para o compartimento anódico do electrólito, resultante da oxidação do chumbo, pode ser calculada teoricamente pela lei de Faraday, a partir do valor da carga que percorreu a célula.

$$m_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2}(\text{A}) = M_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2} \times \frac{Q_t}{2F} \times 10^{-3} \quad (6.45)$$

De acordo com a expressão (6.36) a razão Q_t/F apresenta as dimensões de uma quantidade de matéria (expressa em μmol) pois o valor utilizado da intensidade de corrente é expresso em μA , e daí o termo multiplicativo 10^{-3} , para a conversão, para mg, do valor da massa de perclorato de chumbo.

No caso da célula baseada num ânodo de lítio, a correspondente massa de perclorato de lítio (em mg), gerada pela oxidação do metal, pode ser calculada de igual modo, de acordo com a expressão

$$m_{\text{LiClO}_4}(\text{A}) = M_{\text{LiClO}_4} \times \frac{Q_t}{F} \times 10^{-3} \quad (6.46)$$

A massa de PEO (em mg), presente num compartimento (x) do electrólito, será dada pela expressão (6.47),

$$m_{\text{PEO}}(x) = w(x) - m_{\text{LiClO}_4}(x) - m_{\text{Pb}(\text{LiClO}_4)_2}(\text{A}) \quad (6.47)$$

A parcela relativa à massa de perclorato de chumbo só é tomada em conta para o cálculo, quando nos referimos ao caso particular da secção anódica do electrólito e quando a célula envolve um ânodo de chumbo. Como a quantidade de PEO presente numa dada secção do electrólito não varia ao longo da experiência é possível estimar a quantidade de perclorato de lítio presente inicialmente nessa secção. A concentração inicial de perclorato de lítio do filme de electrólito preparado é conhecida com rigor assumindo que a concentração da amostra é uniforme.

A composição do electrólito é definida com base na razão entre o número de moles de monómero de óxido de etileno e de perclorato de lítio. Este valor, designado

por n , está conforme a nomenclatura utilizada para descrever o electrólito, que foi descrita no capítulo 1. A quantidade de perclorato de lítio (em μmol), inicialmente existente nesse compartimento (x), é calculada pela equação (6.48) em que a massa de PEO é expressa em mg,

$$n_{\text{LiClO}_4}^0(x) = n_{\text{Li}}^0(x) = \frac{10^3}{n} \times \frac{m_{\text{PEO}}(x)}{M_{\text{PEO}}} \quad (6.48)$$

De acordo com a referida nomenclatura o termo M_{PEO} designa a massa da mole do monómero que constitui o polímero, o óxido de etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$).

Deste modo, a variação da quantidade de lítio (em μmol) num dado compartimento do electrólito pode ser determinada pela diferença entre as equações (6.39) e (6.48), partindo da expressão,

$$\Delta n_{\text{Li}}(x) = n_{\text{Li}}(x) - n_{\text{Li}}^0(x) \quad (6.49)$$

Recordando as expressões que permitem o cálculo do número de transferência de lítio é necessário desenvolver-se uma relação que envolva os dados obtidos experimentalmente (p. ex. condições de realização da electrólise, da análise da quantidade dos diferentes elementos) e da variação da quantidade deste elemento. Esta pode ser obtida a partir da expressão anterior, substituindo-se as parcelas respectivas pelas equações (6.39) e (6.48), obtendo-se,

$$\Delta n_{\text{Li}}(x) = \frac{\delta V_s(x) C_{\text{Li}}(x)}{M_{\text{Li}}} - \left(\frac{10^3}{n} \times \frac{m_{\text{PEO}}(x)}{M_{\text{PEO}}} \right) \quad (6.50)$$

Recorrendo à expressão que permite o cálculo da massa de PEO presente na secção de electrólito $m_{\text{PEO}}(x)$, dada pela equação (6.47), obtem-se após substituição,

$$\Delta n_{\text{Li}}(x) = \frac{\delta V_s(x) C_{\text{Li}}(x)}{M_{\text{Li}}} - \left(\frac{w(x) - m_{\text{LiClO}_4}(x) - m_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2}(\text{A})}{n M_{\text{PEO}} \times 10^{-3}} \right) \quad (6.51)$$

Substituindo o termo relativo à massa de perclorato de lítio presente na amostra, que é função da quantidade de lítio determinada por análise, utilizando as equações (6.43) e (6.39), obtém-se uma expressão, que por rearranjo toma a forma,

$$\Delta n_{\text{Li}}(x) = \left[\frac{\delta V_s(x) C_{\text{Li}}(x)}{M_{\text{Li}}} \left(1 + \frac{M_{\text{LiClO}_4}}{n M_{\text{PEO}}} \right) \right] - \left(\frac{w(x) - m_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2}(\text{A})}{n M_{\text{PEO}} \times 10^{-3}} \right) \quad (6.52)$$

Esta equação traduz a variação da quantidade de lítio (em μmol) em cada um dos compartimentos do electrólito polimérico junto aos eléctrodos. O cálculo do número de transferência de lítio pode ser aplicado aos dois compartimentos do electrólito situados junto de cada eléctrodo. É óbvio que o termo devido ao catião chumbo deverá ser removido desta expressão quando o cálculo desta grandeza se referir ao compartimento catódico ou ao compartimento anódico, no caso da célula envolver um ânodo de lítio. O valor desta parcela pode ser determinado experimentalmente, por análise, ou quando esta não foi realizada, partindo do pressuposto que a quantidade transferida para o electrólito polimérico é resultado da oxidação quantitativa do metal. Este último tipo de tratamento é descrito com mais pormenor numa futura secção.

2.5. Cálculo do número de transferência de lítio nos diferentes compartimentos

2.5.1. Cálculo aplicado à célula envolvendo eléctrodos de chumbo

Para o caso do compartimento catódico a expressão que permite o cálculo do número de transferência do lítio pode ser obtida por substituição da equação (6.52) na expressão (6.29) e eliminando-se o termo devido ao $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, obtendo-se,

$$T_{\text{Li}}(\text{C}) = 1 + \left\{ \frac{F}{I_t} \times \left[\frac{\delta V_s(\text{C}) C_{\text{Li}}(\text{C})}{M_{\text{Li}}} \left(1 + \frac{M_{\text{LiClO}_4}}{n M_{\text{PEO}}} \right) - \frac{w(\text{C}) \times 10^3}{n M_{\text{PEO}}} \right] \right\} \quad (6.53)$$

Para o caso do compartimento anódico é necessário dispor de dados sobre a quantidade de chumbo existente nessa secção do electrólito. Como o número de transferência de lítio é dado pela equação (6.32), obtem-se, após substituição a expressão (6.54) quando a quantidade de chumbo foi determinada experimentalmente, sendo a quantidade de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ calculada pela equação (6.40),

$$T_{\text{Li}}(\text{A}) = - \frac{F}{I_t} \left[\frac{\delta V_s(\text{A}) C_{\text{Li}}(\text{A})}{M_{\text{Li}}} \left(1 + \frac{M_{\text{LiClO}_4}}{n M_{\text{PEO}}} \right) - \frac{w(\text{A}) \times 10^3}{n M_{\text{PEO}}} - \frac{M_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2} \delta V_s(\text{A}) C_{\text{Pb}}(\text{A})}{n M_{\text{PEO}} M_{\text{Pb}}} \right] \quad (6.54)$$

Assumindo-se que a oxidação de chumbo é um processo controlado quantitativamente pela carga que passa através da célula, dada pela equação (6.22), procede-se então de igual modo ao descrito anteriormente obtendo-se,

$$T_{\text{Li}}(\text{A}) = -\frac{F}{It} \left[\frac{\delta V_s(\text{A}) C_{\text{Li}}(\text{A})}{M_{\text{Li}}} \left(1 + \frac{M_{\text{LiClO}_4}}{n M_{\text{PEO}}} \right) - \frac{w(\text{A}) \times 10^3}{n M_{\text{PEO}}} + \frac{M_{\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2} I t}{2 n F M_{\text{PEO}}} \right] \quad (6.55)$$

2.5.2. Cálculo aplicado à célula envolvendo ânodo de lítio

Neste tipo de célula a expressão de cálculo do número de transferência do lítio no compartimento catódico é igual à expressão (6.53). Para o compartimento anódico o termo envolvendo a presença de chumbo não tem significado, por isso a respectiva expressão é obtida a partir da equação (6.52), substituindo-se na equação (6.37), obtendo-se,

$$T_{\text{Li}}(\text{A}) = 1 - \left\{ \frac{F}{It} \left[\frac{\delta V_s(\text{A}) C_{\text{Li}}(\text{A})}{M_{\text{Li}}} \left(1 + \frac{M_{\text{LiClO}_4}}{n M_{\text{PEO}}} \right) - \frac{w(\text{A}) \times 10^3}{n M_{\text{PEO}}} \right] \right\} \quad (6.56)$$

3. Resultados obtidos

3.1. Registo da evolução do potencial da célula durante a electrólise

3.1.1. Introdução

No conjunto dos dois tipos de células electroquímicas estudou-se cerca de trinta filmes de electrólitos poliméricos cuja composição se situava numa gama de concentração de lítio, entre 2.18 e 0.22 mol kg⁻¹ (correspondendo a valores de *n* compreendido entre 8 e 100), realizando-se pelo menos dois ensaios, para cada composição.

A fase inicial deste trabalho foi realizada com células envolvendo eléctrodos de chumbo. Foi necessário desenvolver e otimizar as condições experimentais e os procedimentos adequados de preparação da célula de modo a se assegurar a reprodutibilidade das condições experimentais. Os pontos mais sensíveis da célula estão relacionados com a qualidade das interfaces eléctrodo/electrólito e as propriedades físicas deste último material.

Optimizou-se a temperatura e o regime de aquecimento de modo a se obter uma distribuição uniforme de electrólito entre os dois eléctrodos e um bom contacto eléctrico entre o electrólito e os eléctrodos. Como em consequência do prévio aquecimento do filme de electrólito, ocorria uma contracção volúmica da amostra utilizada, foi necessário otimizar as dimensões do filme de electrólito polimérico utilizado na preparação da célula.

Mesmo após se ter ultrapassado esta fase registou-se em alguns ensaios uma degradação das propriedades do electrólito polimérico e das interfaces electrólito/eléctrodo. Algumas das razões deste comportamento eram exteriores ao sistema mas em outros casos não se encontrou uma explicação para o ocorrido.

Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições de electrólise ($5\mu\text{A}$, i.e. $25\mu\text{A cm}^{-2}$), a uma temperatura compreendida entre 115 e $120\text{ }^\circ\text{C}$ e o intervalo de electrólise estendeu-se até cerca de 50 horas. Do conjunto de ensaios realizados nestas células somente catorze dos ensaios decorreram sem que se tenha observado indícios de alterações profundas das características da célula, como por exemplo a rotura de contacto eléctrico, etc.

Numa fase terminal foram realizados dois ensaios utilizando uma célula envolvendo um ânodo de lítio e um eléctrodo de chumbo como cátodo. Em resultado da experiência anteriormente adquirida esses ensaios foram realizados durante um tempo de electrólise superior a 50 horas e a diferentes intensidades de corrente eléctrica.

3.1.2. Células $\text{Pb} | \text{PEO}_n \text{LiClO}_4 | \text{Pb}$

Nas Figuras 6.5 a 6.7 estão representados os registos da variação de potencial da célula observados ao longo da electrólise, de alguns dos ensaios realizados. Em cada uma das figuras estão indicadas, na forma de tabela, as condições experimentais em que esses se realizaram. O potencial indicado é medido relativamente ao eléctrodo de chumbo onde ocorre a redução de lítio (cátodo). Por razões de ordem experimental em alguns dos ensaios não foi possível um registo completo da variação de potencial.

Procurou-se reunir um amplo conjunto de resultados de ensaios envolvendo electrólitos poliméricos que correspondessem à total extensão do intervalo de composição estudado e que fossem representativos dos comportamentos observados. A maioria dos dados apresentados correspondem aos ensaios considerados válidos para a determinação do número de transferência, apresentando-se contudo alguns ensaios onde se evidenciam alguns dos comportamentos associados com anomalias de operação do sistema. A evolução do potencial da célula com o tempo foi um dos parâmetros que foi

tomado em consideração para se avaliar o comportamento do sistema e justificar a posterior análise do electrólito.

Observa-se que em todos os ensaios o potencial da célula varia desde um valor próximo de -0.1 V até um valor situado próximo de -2 V, num intervalo de tempo de 2 a 5 horas. Regista-se que a partir de esse momento ocorrem variações na evolução do potencial da célula, sendo relativamente comum descrever súbitas transições entre patamares onde este valor é praticamente constante. Num reduzido número de ensaios a evolução registada revela uma variação regular do potencial da célula ao longo do tempo da electrólise.

A variação do potencial da célula registada no diagrama a) da Figura 6.7 (E16), é o exemplo do efeito de um corte de corrente na alimentação do forno que controla a temperatura da célula. Como se observa a variação de potencial provocada por tal efeito atinge um valor elevado, mas a evolução é contínua. Nos restantes ensaios as variações de potencial, são bruscas e por isso resultado de uma súbita variação da resistência interna da célula. A causa mais provável é atribuída às interfaces electrólito/eléctrodo.

Apesar do conjunto de resultados apresentados não serem representativos de toda a extensão do intervalo de composição do electrólito, observa-se que é para um valor de n próximo de 15 onde o potencial da célula se apresenta mais estável e onde os dados se apresentam mais reprodutíveis (Figura 6.6). Os ensaios envolvendo electrólitos com maior concentração de sal (Figura 6.5), apresentam igualmente uma variação monótona do potencial, mas mais pronunciada no tempo.

Nos ensaios realizados com electrólitos com menor concentração de perclorato de lítio (Figura 6.7) registaram-se as maiores dificuldades em se reproduzir as condições experimentais. Os dados apresentados relativos a estes ensaios revelam que alguns deles apresentam um comportamento próximo do registado com electrólitos cuja composição corresponde a um valor de n igual a 15. O intervalo de tempo durante o qual o potencial se mantém praticamente constante atinge, na maioria dos casos apresentados, entre 10 a 30 horas. No caso dos ensaios envolvendo electrólitos cuja concentração corresponde a um valor de n igual a 15, este intervalo de estabilidade atinge 45 horas. Num dos casos (E14) regista-se inclusivé, que este patamar se estende por todo o intervalo de electrólise.

Ensaio	n	t (h)	T (°C)	Q _t (C)	nLi(Q _t) (μmol)
E7	7.9	50.5	114	0.918	9.51
E3	8.4	51.0	114	0.936	9.70
E28	10.2	47.0	114	0.846	8.77

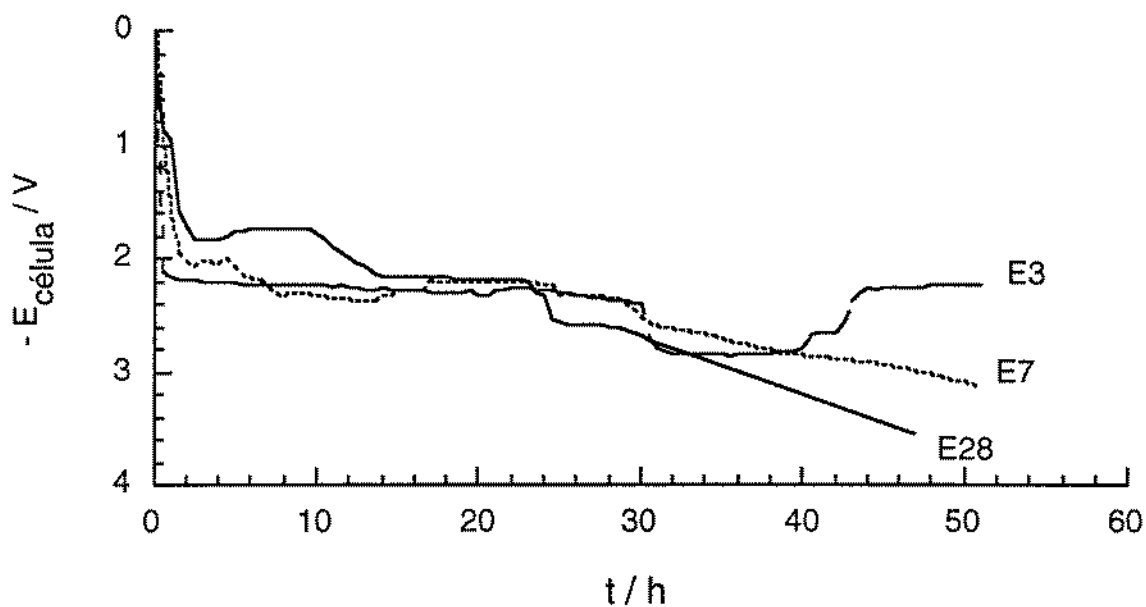


Figura 6.5 Cronopotenciogramas registrados em ensaios envolvendo algumas das células estudadas do sistema : Pb | PEO_n LiClO₄ | Pb, a uma intensidade de corrente de 5 μA.

Fig.	Ensaio	n	t (horas)	T (°C)	Q _t (C)	n _{Li} (Q _t) (μmol)
a	E12	14.7	55.5	114	0.999	10.35
	E13	14.7	56.0	115	1.008	10.45
b	E17	15.0	55.5	115	0.999	10.35
	E18	15.0	58.0	115	1.044	10.82
	E19	15.0	55.5	116	0.999	10.35
	E20	15.0	58.0	116	1.044	10.82
	E21	15.0	58.5	115	1.053	10.91

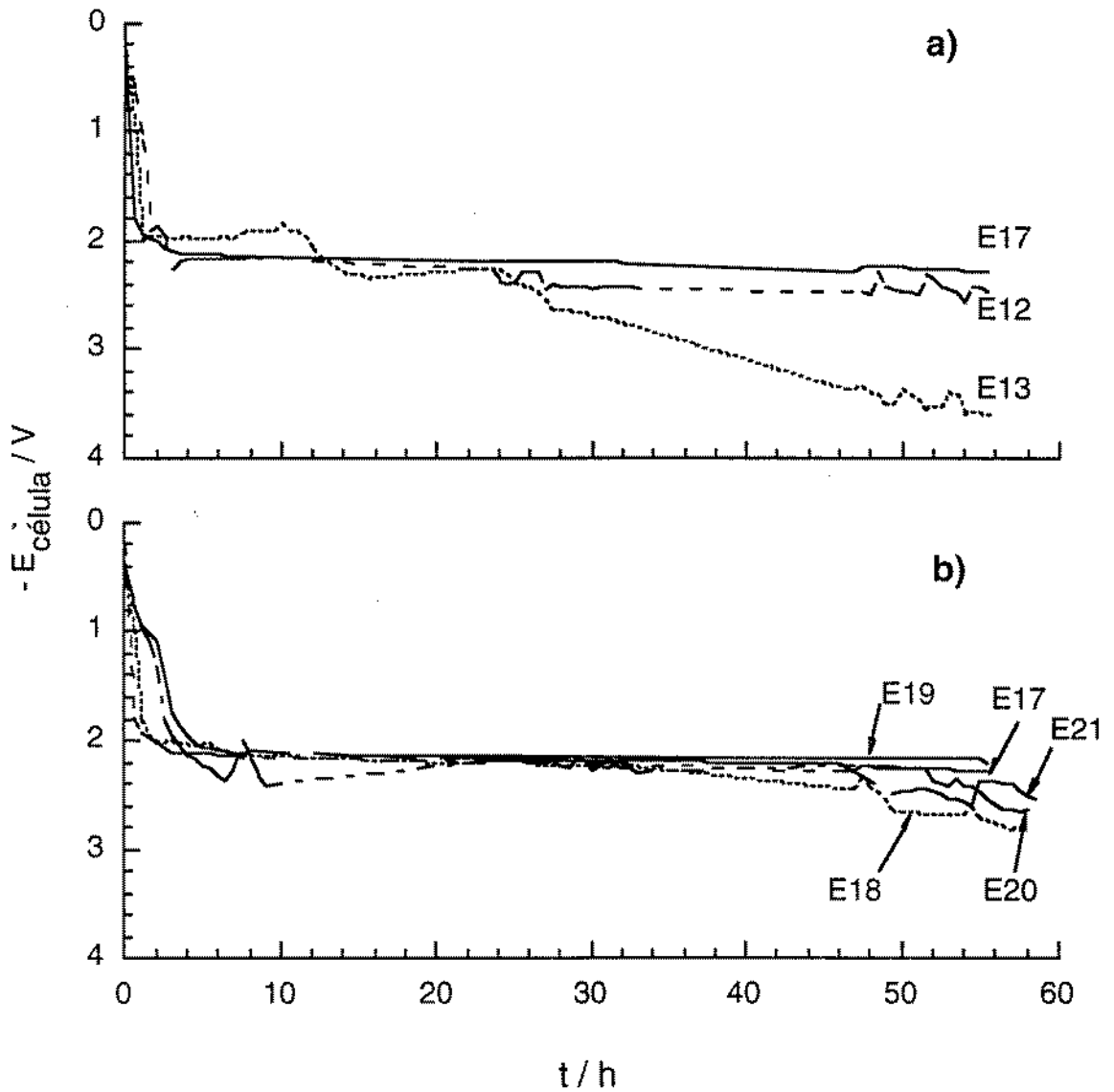


Figura 6.6 Cronopotenciogramas registados em ensaios envolvendo algumas das células estudadas do sistema ; Pb | PEO_n LiClO₄ | Pb, a uma intensidade de corrente de 5 μA.

Fig.	Ensaio	n	t (horas)	T (°C)	Q _t (C)	n _{Li} (Q _t) (μmol)
a	E9	19.5	48.5	114	0.873	9.05
	E14	19.5	56.0	115	1.036	10.45
	E15	19.5	56.5	115	1.017	10.54
	E16	19.5	30.5	114	0.549	5.69
b	E11	45.3	52.0	114	0.936	9.70
	E25	49.4	55.5	118	0.999	10.35
	E26	50.5	45.0	114	0.810	8.39
	E22	99.9	53.5	115	0.963	9.98

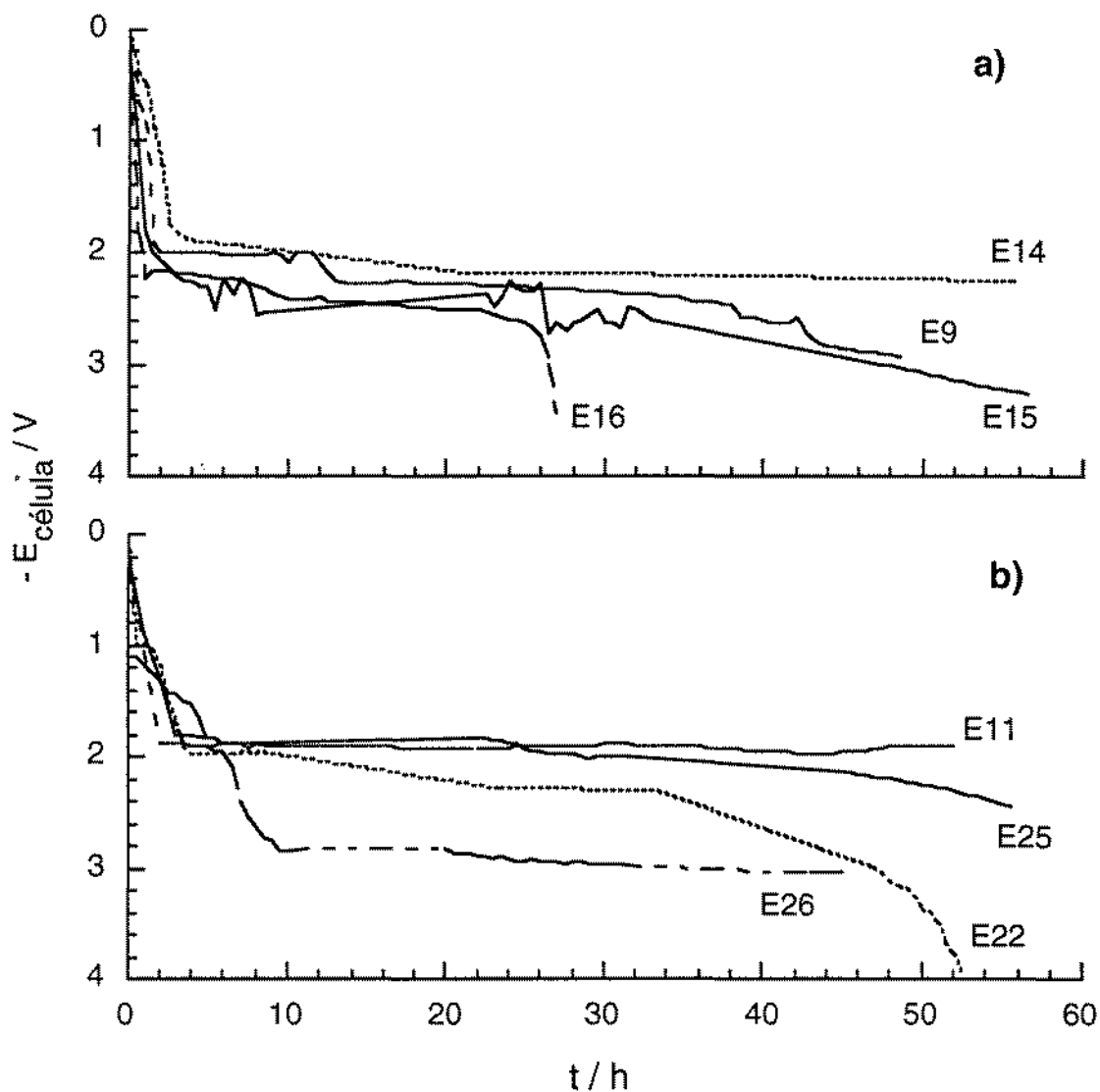


Figura 6.7 Cronopotenciogramas registados em ensaios envolvendo algumas das células estudadas do sistema ; Pb | PEO_n LiClO₄ | Pb, a uma intensidade de corrente de 5 μA.

3.1.3. Células Li | PEO_n LiClO₄ | Pb

Apesar se terem realizado somente dois ensaios, a diferentes valores de intensidade de corrente e a temperaturas ligeiramente superiores aos ensaios referidos anteriormente, observa-se que o comportamento dos ensaios é semelhante entre si mas totalmente distinto dos outros sistemas.

Conforme se observa na Figura 6.8, a célula apresenta um potencial eléctrico positivo variando entre um valor inicial ligeiramente superior a 0.5 V diminuindo depois para um valor ligeiramente superior a 0.3 V, num intervalo de cerca de 5 horas, a uma intensidade de corrente de 5 μ A (ensaio E30) e inferior a 2 horas, a uma intensidade de cerca de 10 μ A (ensaio E31).

Apesar do conjunto de dados disponíveis ser limitado observa-se que ao longo do intervalo de tempo de electrólise o potencial varia de um modo monótono. Este comportamento é indício de que não ocorre, aparentemente, qualquer variação significativa quer da resistência eléctrica do electrólito, quer das interfaces.

Ensaio	n	t (h)	T (°C)	i (μ A)	Q _t (C)	n _{Li} (Q _t) (μ mol)
E30	14.80	50.5	120	5.0	0.949	9.84
E31	14.94	61.0	118	10.3	2.256	23.39

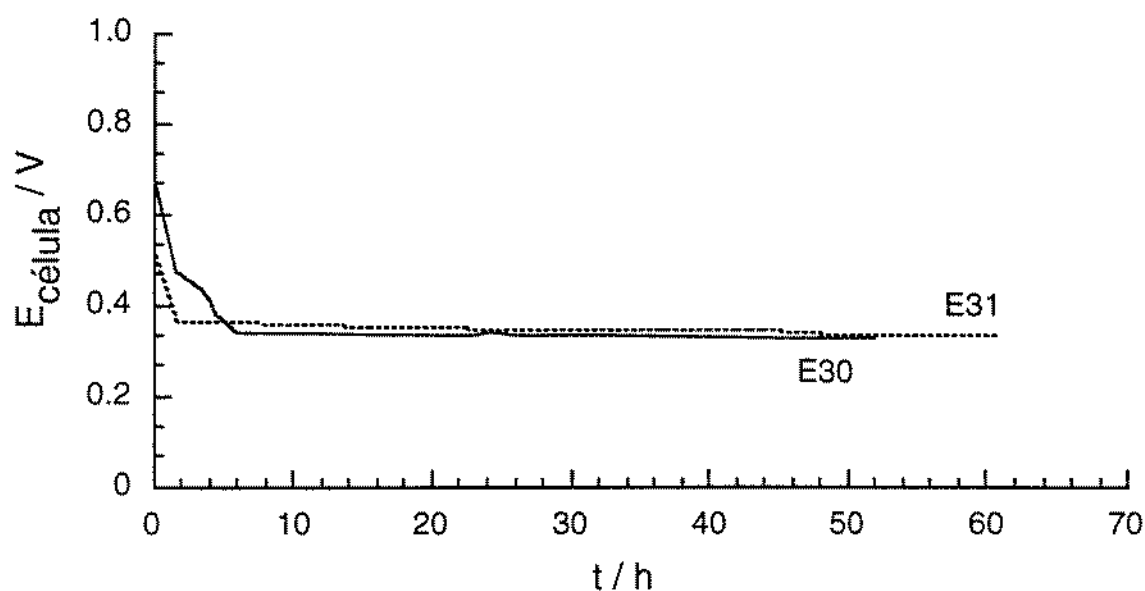


Figura 6.8 Cronopotenciogramas registados nas células: Li | PEO_n LiClO₄ | Pb.

3.2. Contribuição dos estudos de impedância

3.2.1 Revisão de resultados obtidos dos estudos de impedância

A aplicação da técnica de análise por impedâncias ao estudo de sistemas electroquímicos envolvendo um electrólito polimérico não se limita exclusivamente ao objectivo de se determinar a respectiva condutividade [31]. Esta técnica é aplicada em estudos electroquímicos de caracterização de superfícies e de processos interfaciais. A interpretação do comportamento electroquímico de sistemas envolvendo um electrólito polimérico, foi realizado por diversos autores [17-19]. O comportamento de impedância de uma célula constituída por dois eléctrodos de lítio e um electrólito de um sal de esse catião, foi inicialmente descrito por Sorensen *et al* [19], conhecendo-se também diversos trabalhos realizados por outros autores, em células semelhantes [32, 33]. A resposta típica do espectro de impedância obtido foi interpretado segundo um circuito equivalente conforme se esquematiza na Figura 6.9.

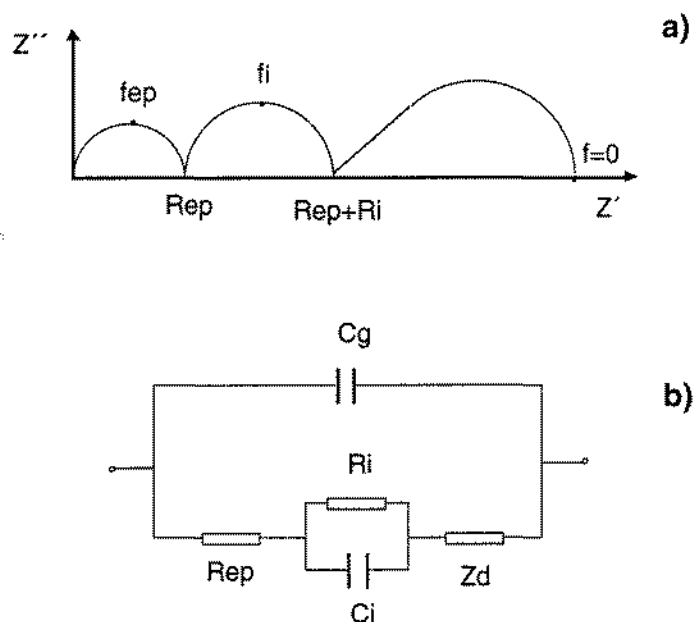


Figura 6.9 Representação do a) diagrama de impedância obtido para uma célula $Li | PEO_nLiX | Li$, e b) o respectivo circuito equivalente proposto por Sorensen *et al* [19].

Os arcos de circunferência observados na referida figura são identificados como processos distintos, correspondentes: ao movimento de carga através do electrólito, aos processos farádicos e capacitivos que ocorrem à superfície dos eléctrodos e ainda ao processo de difusão de catião lítio.

A frequências mais elevadas o arco é devido ao comportamento do electrólito. A relação Z'' vs Z' descreve um arco de circunferência, atribuído à associação do comportamento dieléctrico do electrólito com o facto deste ser um meio condutor de carga. O primeiro fenómeno é descrito, no circuito equivalente, por um condensador (C_g) cuja capacidade é dada pela equação (6.57). As características de condução do electrólito polimérico, são representadas por uma resistência eléctrica (R_{ep}). Este último termo é dado pela expressão (6.58).

$$C_g = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (6.57)$$

$$R_{ep} = \frac{A}{\sigma_{ep} d} \quad (6.58)$$

Ambos os elementos eléctricos são, como se observa, condicionados pela geometria da célula e pelas características dieléctricas ou de condução, do electrólito polimérico. Os termos A e d , referem-se, respectivamente, à área dos eléctrodos e à distância de separação entre eles. Os termos ϵ_r e ϵ_0 representam, por esta ordem, a permitividade relativa do meio (≈ 5) e a permitividade do vazio ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$) e σ_{ep} designa a condutividade do electrólito polimérico.

O arco assim definido é resultado da conjugação destes dois fenómenos e intercepta a origem dos eixos (0, 0) e o eixo real (Z') num valor R_{ep} . O máximo da semi-circunferência ocorre a uma frequência cujo valor é dado por,

$$f_{ep} = \frac{1}{2\pi R_{ep} C_g} \quad (6.59)$$

O arco observado numa gama intermédia de frequências é atribuído ao comportamento das interfaces eléctrodo/electrólito. Esta resposta é resultante do facto de à superfície dos eléctrodos ocorrerem, simultaneamente, processos farádicos e capacitivos. Apesar de o processo electroquímico dominante poder ser a transferência electrónica, parte da carga eléctrica que é deslocada do longo do electrólito, para a vizinhança do eléctrodo acumula-se a uma dada distância deste, formando-se um condensador, cuja capacidade C_{dl} , é dada por:

$$C_{dl} = \frac{Q_e}{\Delta E_{dl}} \quad (6.60)$$

Esta grandeza é função da carga do eléctrodo, Q_e , e da diferença de potencial, ΔE_{dl} , através da dupla camada eléctrica, definida pela carga acumulada no eléctrodo e no electrólito. Esta expressão permite concluir que ao contrário da grandeza C_g , esta apresenta-se dependente não só das propriedades do electrólito na vizinhança da superfície do eléctrodo mas também do potencial eléctrico do eléctrodo e da forma como o potencial varia, ao longo da interface, com a distância de separação ao eléctrodo. Assim a equação (6.60) deve ser tomada simplesmente, como uma representação formal, pois a estrutura e as propriedades da região interfacial pode revelar-se extremamente complexa e profundamente afectada por diversos parâmetros. Apesar do processo de transferência interfacial ser extremamente rápido, este é também afectado pela natureza e complexidade da estrutura da região interfacial. Por estas razões a grandeza que é utilizada para quantificar este processo, R_{tc} , está dependente do mesmo tipo de factores que condicionam o valor de C_{dl} . As propriedades da superfície do eléctrodo, a presença de espécies químicas, etc., são exemplos de alguns desses parâmetros.

A associação destes dois processos (a carga da dupla camada interfacial e a transferência electrónica, que são traduzidos no circuito equivalente pela associação, em paralelo de um condensador e de uma resistência), origina que a resultante função impedância descreva, nesse intervalo de frequências, um arco de circunferência que intercepta o eixo real em R_{ep} e $R_{ep}+R_i$, e que o máximo seja observado a uma frequência dada por,

$$f_i = \frac{1}{2\pi R_i C_i} \quad (6.61)$$

Como se observa nesta expressão o valor de f_i , está dependente das propriedades electroquímicas do sistema, em particular das regiões interfaciais. Deve-se recordar que num sistema electroquímico estão presentes pelo menos duas interfaces, podendo ser descritas, no conjunto, como uma associação em série de dois condensadores, isto se estas apresentarem características semelhantes. Deste modo o valor estimado de C_i refere-se à célula e o valor de C_{dl} , isto é a capacidade de cada interface, é expresso pela equação (6.62), quando as duas interfaces apresentem idênticas características, $C_{dl(1)} \approx C_{dl(2)}$.

$$C_{dl} = 2C_i \quad (6.62)$$

Na sequência deste mesmo raciocínio, a resistência atribuída ao processo interfacial também será constituída pela associação em série de duas componentes, descrevendo cada uma delas a resistência do processo de transferência de carga, R_{tc} , em cada interface.

$$R_i = R_{tc}(1) + R_{tc}(2) \quad (6.63)$$

A separação do comportamento devido a cada uma das interfaces só é registada se a frequência devida a cada uma delas, f_{dl} , se revelar espaçada de um factor de 10^3 , doutro modo poderemos registar uma sobreposição das duas respostas [31].

Na região próxima do limite inferior de frequência do sinal sinusoidal aplicado, a função potencial eléctrico apresenta um período suficientemente longo para que daí resulte a formação de um perfil de concentração junto ao eléctrodo. Nesta situação de estado quasi-estacionário a difusão das espécies envolvidas torna-se o passo limitante de todo o processo electroquímico. A resposta é por isso uma recta de declive igual a um, mas com a diminuição da frequência do sinal sinusoidal observar-se-á um encurvamento, segundo um arco de circunferência, na direcção do eixo real. No limite, isto é a frequência igual a zero, a intensidade de corrente eléctrica que percorre o sistema só depende a mobilidade das espécies ao longo do electrólito e dos eléctrodos.

As células estudadas neste trabalho apresentam algumas diferenças relativamente ao sistema estudado por Sorensen *et al* [19], sendo estas resultantes das diferenças de constituição da célula. A formação de um depósito, constituído por uma liga de lítio e chumbo, sobre a superfície do cátodo, e o envolvimento do catião chumbo (II) no processo anódico, são exemplos disso.

É esperado, para cada um destes dois tipos de células, que com o decorrer da electrólise as interfaces entre o electrólito e os eléctrodos acabam por produzir diferenças significativas no diagrama de impedâncias, pois os processos anódicos são bem distintos. Conforme foi observado por Fauteux [34] uma interface electrólito polimérico/eléctrodo apresenta uma capacidade diferencial cujo valor é comparável à observada quando está envolvido outro tipo de electrólito (i.e. da ordem de algumas dezenas de $\mu\text{F cm}^{-2}$). Esse mesmo autor observou que com a formação de um depósito de lítio sobre um eléctrodo metálico regista-se uma redução do valor da respectiva capacidade diferencial (da ordem de 100 vezes) podendo a nova fase estender-se por uma dimensão da ordem de alguns micrometros. Daqui resulta que esta fase introduz

um acréscimo da resistência eléctrica total do sistema causado pelo facto do transporte de carga através de esse meio ser condicionado pela difusão das espécies.

3.2.2. Registo do comportamento inicial

A análise por impedância foi realizada em todos os ensaios envolvendo exclusivamente eléctrodos de chumbo, imediatamente antes de se iniciar a passagem de corrente através da célula. Como foi anteriormente referido a utilização desta técnica tinha como principal objectivo avaliar a qualidade do electrólito e caracterizar as interfaces electrólito/eléctrodos, como resultado do prévio aquecimento da célula, segundo o procedimento desenvolvido e descrito na secção 7 do capítulo 2.

Os diagramas de impedância apresentados na Figura 6.10, correspondem a formas típicas obtidas para as células estudadas após terem sido mantidas a uma temperatura próxima de 120 °C durante cerca de 24 horas.

Como se observa, no intervalo de frequências de análise, não se regista a esperada semi-circunferência que intercepta a origem dos eixos [19], resultante do comportamento do electrólito, porque para tal era necessário que o estudo se estendesse até um valor de frequência superior, para além do limite disponível pelo equipamento.

No limite máximo de frequência (65 kHz) a extrapolação dos pontos experimentais interceptam o eixo da componente real da impedância (Z') num valor compreendido entre 6 e 20 k Ω , conforme se observa da análise dos resultados apresentados na Tabela 6.2. De acordo com o modelo proposto para descrever o sistema electroquímico, este valor corresponde à resistência do electrólito polimérico.

Conforme se descreve na secção 5, do capítulo 2, a relação entre a condutividade do electrólito e a resistência é, para um condutor electrólito homogéneo, expressa como função de parâmetros geométricos do volume de electrólito compreendido entre os pontos de prova. O electrólito situado entre os eléctrodos da célula tem a forma de um paralelepípedo com aproximadamente 2 mm de espessura. A superfície de contacto, com o eléctrodo, tem uma forma rectangular de aproximadamente 0.2 cm² de área (10x2 mm) com os eléctrodos dispostos paralelamente e distanciados de aproximadamente 15 mm. A resistência devida ao electrólito é dada pela equação (6.58), assumindo-se que os eléctrodos definem uma célula paralelepipedica. Partindo dos resultados constantes na Tabela 6.2, e assumindo-se que a constante da célula tem um valor próximo de 7.5 cm⁻¹, conclui-se que a condutividade do electrólito se situa entre 10⁻³ e 10⁻⁴ S cm⁻¹ o que é concordante com os dados da literatura [35] para a condutividade do electrólito a esta temperatura.

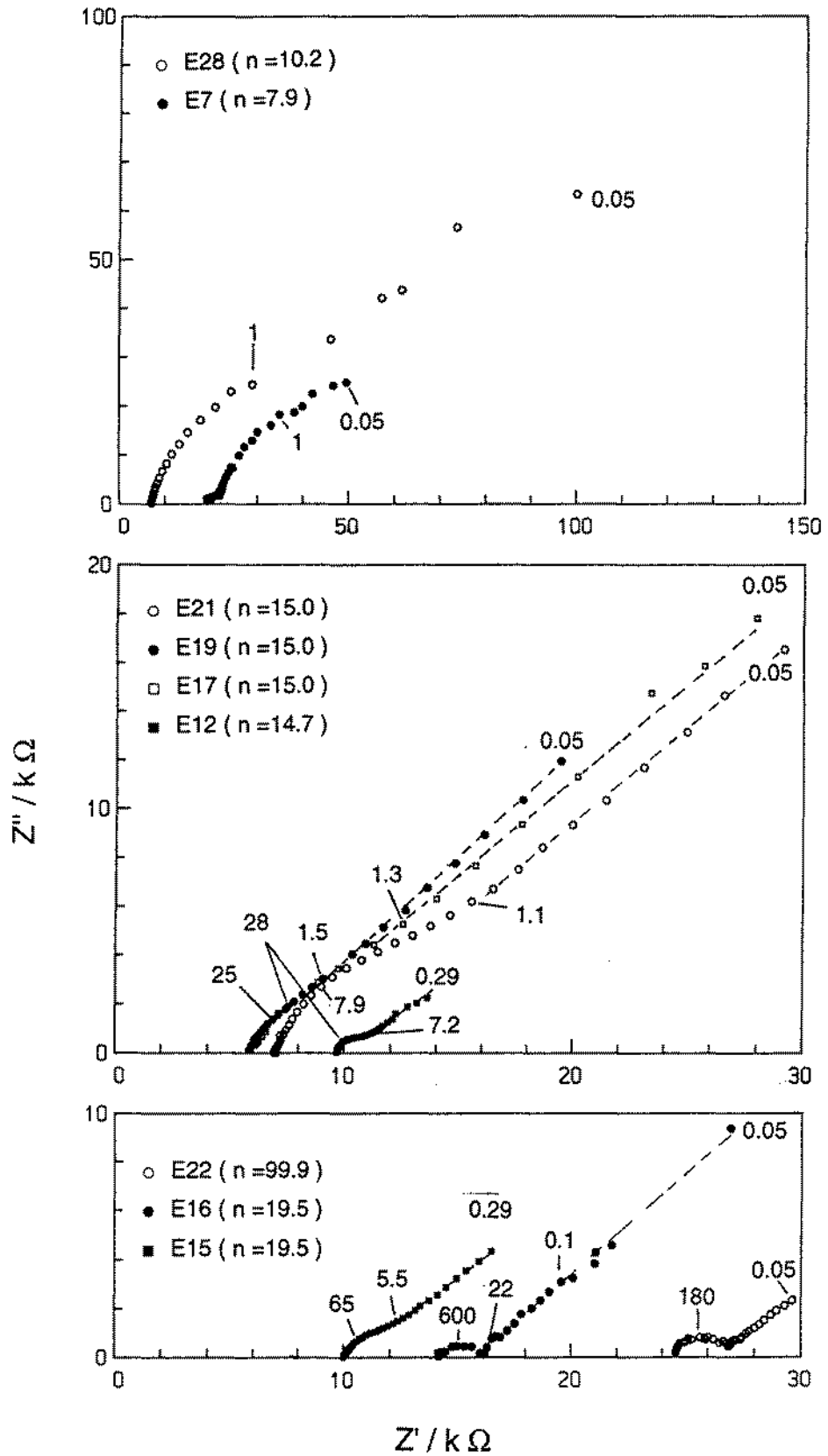


Figura 6.10 Diagramas de impedância obtidos em células $Pb | PEO_nLiClO_4 | Pb$, após um período de aquecimento de 24 h, a uma temperatura de cerca de $120\text{ }^\circ\text{C}$ (frequências em Hz).

A forma registada da variação da impedância com a frequência apresenta na maioria dos ensaios duas regiões de comportamento distinto. Observa-se, com a diminuição da frequência, que os pontos experimentais descrevem, sucessivamente, uma semi-circunferência e uma recta cujo declive é próximo da unidade. No limite inferior da frequência regista-se em alguns ensaios que os pontos convergem para o eixo real segundo uma circunferência de elevado diâmetro, à semelhança dos resultados obtidos por Sorensen [19].

A análise destas formas de diagramas de impedância foi já objecto de atenção de vários autores [8, 34]. O arco de circunferência registado a frequências mais elevadas pode ser descrito por uma associação RC, em que o condensador apresenta uma capacidade da ordem de alguns microfarad, e a resistência um valor da ordem dos k Ω . Os valores obtidos destes dois parâmetros, que se encontram reunidos na Tabela 6.2, registam que a capacidade não varia significativamente com a concentração do electrólito mas o mesmo não se regista quanto à correspondente resistência. Segundo o modelo de Sorensen [19], o valor desta resistência é função da intensidade do processo de transferência de carga à superfície do eléctrodo e o valor é influenciado pela qualidade do contacto entre os dois meios, e pelo perfil de potencial através da interface. Como a variação com a composição aparentemente não segue qualquer tendência, é suposto que este termo seja um parâmetro condicionado principalmente pelas condições experimentais em que se realiza a preparação da célula e o modo de como se desenvolvem as propriedades desta região durante este procedimento. Factores como a formação do depósito sobre o eléctrodo e a própria difusão do catião lítio ao longo desta fase, são alguns dos principais factores que originam um aumento da resistência da célula.

Para composições intermédias regista-se, no intervalo inferior de frequência, que Z'' varia linearmente com Z' . Como se observa na Figura 6.10, o declive da recta definida por esses pontos aproxima-se da unidade como se observa dos dados recolhidos na Tabela 6.2. Os ensaios envolvendo filmes cuja composição se situa próxima de n igual a 15, são aqueles onde esse comportamento é mais claro e em que o declive da recta um valor próximo da unidade.

A não observação deste fenómeno em ensaios envolvendo electrólitos com maior concentração de perclorato de lítio pode ser explicada pelo facto de que, nestas situações, o processo de transporte de carga no electrólito pode apresentar características significativamente distintas relativamente aos outros. As causas estão provavelmente relacionadas com o efeito da concentração nas propriedades físicas do electrólito, em particular na sua morfologia, o que pode influenciar as propriedades da interface entre o electrólito e os eléctrodos.

Tabela 6.2 Resultados da análise dos espectros de impedância obtidos nos estudos iniciais por impedância, dos sistemas Pb | PEO_nLiClO₄ | Pb.

n	Ensaio	Rep (kΩ)	R _i (kΩ)	C _i (μF)	$\frac{\Delta Z''}{\Delta Z'}$
8.0	E7	19.0	79.1	a	b
8.4	E5	25.5	816.2	0.46	b
10.2	E28	6.8	73.7	4.41	b
14.7	E12	9.6	1.77	9.27	0.70
15.0	E17	5.8	18.9	15.65	0.87
15.0	E18	6.1	22.4	8.66	b
15.0	E19	5.8	7.1	24.37	0.95
15.0	E20	6.4	13.8	12.92	0.84
15.0	E21	6.9	13.3	11.45	0.88
19.5	E9	10.0	4.5	3.73	0.70
19.5	E14	9.5	0.66	2.11	0.73
19.5	E15	10.0	3.3	9.42	0.78
19.5	E16	14.1	2.0	5.98	0.87
45.3	E11	15.6	729.2	a	0.73
49.4	E25	10.7	15.1	(< 1)	b
50.2	E26	8.8	2.0	(<0.01)	b
99.9	E22	23.7	2.9	6.59	0.55

Nota: a) parâmetro não determinado, b) este processo não foi observado

3.2.3. Registo do comportamento do sistema após a realização da electrólise

Com o intuito de se esclarecer qual a contribuição dos processos interfaciais para a variação registada do potencial da célula ao longo da electrólise, realizou-se imediatamente após se ter interrompido a passagem de corrente, um estudo por impedância, seguindo um procedimento idêntico ao utilizado nos estudos iniciais. Os espectros de impedância obtidos estão representados na Figura 6.11 e os resultados obtidos da análise, relativos aos diversos parâmetros do circuito equivalente, estão reunidos na Tabela 6.3.

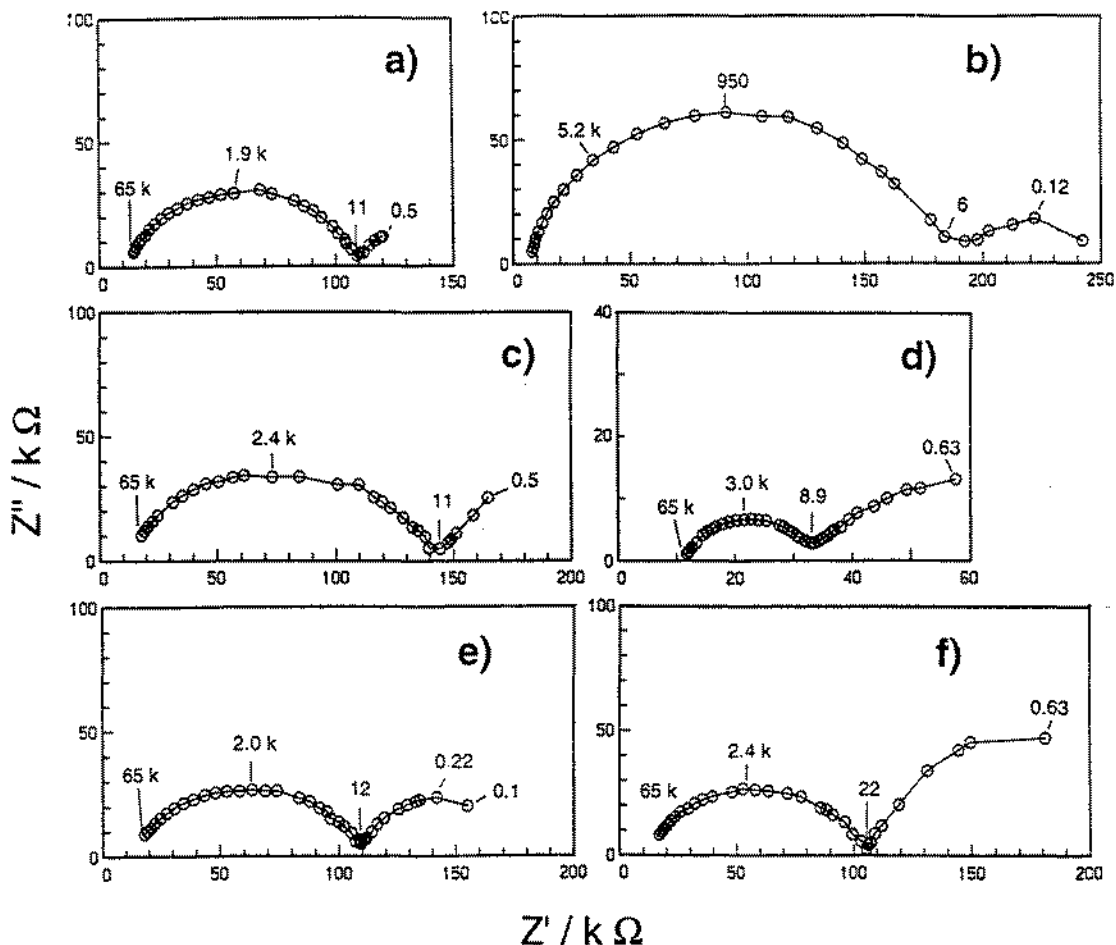


Figura 6.11 Diagramas de impedância obtidos em células Pb | PEO_nLiClO₄ | Pb, terminada a electrólise, a uma temperatura de cerca de 120 °C. Legenda: a) E7 (n=8.0), b) E28 (n=10.2), c) E13 (n=14.7), d) E9 (n=19.5), e) E15 (n=19.5), ensaio inicial . f) ensaio realizado imediatamente após.

Em alguns dos ensaios observa-se que no intervalo de frequência em que se realizou o estudo é possível descrever-se dois arcos de circunferência. O arco observado a frequências mais elevadas, apresenta um máximo a uma frequência da ordem de alguns kHz e o seu diâmetro situa-se, conforme o sistema, entre 100 e 150 kΩ.

No limite superior de frequências este arco intercepta o eixo real num valor da ordem de alguns kΩ, sendo este o valor da resistência do electrólito. Este arco é interpretado como devido ao comportamento interfacial sendo expresso segundo um circuito equivalente, que corresponde à associação de uma resistência em paralelo com um condensador, cuja capacidade é da ordem de alguns pF. Este modelo pode ser

entendido como a descrição do comportamento da interface electrólito/cátodo, pois o valor da capacidade diferencial correspondente é da ordem de grandeza do observado por Fauteux [34], cuja principal causa é o depósito de Li/Pb formado sobre o cátodo. O valor obtido do diâmetro da circunferência é identificado com a resistência de essa camada, dependendo este valor do coeficiente de difusão de Li^+ através desta fase.

O outro arco de circunferência, claramente definido em alguns dos ensaios (E28 e E15), situa-se a frequências inferiores a 20 Hz, apresenta uma máxima a uma frequência inferior 1 Hz e o diâmetro é da ordem de grandeza de alguns $\text{k}\Omega$. A análise segundo um circuito equivalente semelhante permite concluir que a capacidade do condensador deste circuito equivalente é da ordem dos μF . Comparando os resultados obtidos nestes ensaios com os dos estudos iniciais constata-se que os valores são da mesma ordem de grandeza. Este resultado sugere que a resposta registada neste intervalo de frequências é devida à interface entre o ânodo de chumbo e o electrólito. A principal alteração do comportamento desta interface é o visível aumento da resistência associada com o processo interfacial. Estudos realizados no ensaio E15 permitiram observar que entre dois ciclos de determinação de impedância espaçados de cerca de cinco minutos, as características do gráfico de impedâncias registava algumas diferenças, em particular a frequências inferiores a 10 Hz, como se regista na Figura 6.11.

Tabela 6.3 Resultados da análise dos espectros de impedância obtidos nos estudos finais por impedância, dos sistemas $\text{Pb} | \text{PEO}_n\text{LIClO}_4 | \text{Pb}$.

Ensaio	n	R_{ep} ($\text{k}\Omega$)	$f > 10 \text{ Hz}$		$f < 10 \text{ Hz}$	
			R_i ($\text{k}\Omega$)	C_i (pF)	R_i ($\text{k}\Omega$)	C_i (μF)
7	8.0	10.9	99.5	19.2	a	a
28	10.2	5.4	183.6	8.8	58.4	1.9
13	14.7	9.0	134.7	26.0	a	a
9	19.5	11.0	23.2	69.0	72.4	12.3
15	19.5	10.3	101.3	26.9	67.7	11.9 ^b
		9.9	97.3	24.3	138.9	11.2 ^c

Notas: a) dados não disponíveis. b) e c) estas determinações foram realizadas terminada a electrólise e 5 minutos após, respectivamente.

Estes resultados indicam que a interface estabelecida entre o ânodo e o electrólito sofre alterações profundas neste curto intervalo de tempo, ao passo que a interface catódica não regista, aparentemente qualquer alteração significativa. Esta evolução é resultado da evolução temporal ocorrida na célula no sentido de contrariar as assimetrias de concentração das diversas espécies no sistema, originadas pela electrólise. Aparentemente o processo de "dissolução" do depósito de Li/Pb foi neste intervalo de tempo menos extenso do que as transformações que se operaram na vizinhança do ânodo.

3.3. Conclusões da análise dos resultados

Apesar de não se dispôr de um conjunto suficientemente amplo de ensaios é possível identificar alguns dos parâmetros que aparentemente, afectam a estabilidade e o próprio valor do potencial eléctrico da célula.

Conforme se conclui dos estudos de impedância realizados antes de iniciada a electrólise, a resistência do electrólito situa-se entre 5 e 30 k Ω , o que se traduz, nas condições de electrólise, numa queda de potencial através da célula entre 25 e 150 mV. Os estudos de impedância realizados no fim da electrólise revelam que a resistência do electrólito não variou significativamente ao longo da electrólise. A conclusão que se retira destes resultados é de que as variações registadas do potencial da célula são devidas exclusivamente à queda do potencial eléctrico através das regiões interfaciais.

Observa-se que decorrido um intervalo inicial da ordem de 5 a 10 horas, os valores de potencial eléctrico registados nas células envolvendo exclusivamente eléctrodos de chumbo são superiores em cerca de 3 V (em módulo) aos registados nas células envolvendo um eléctrodo de lítio. Esta diferença está naturalmente relacionada com a queda de potencial eléctrico devida à interface não comum, estabelecida entre o ânodo e o electrólito.

O processo catódico, envolve a formação de uma liga Li/Pb, sobre o metal. O potencial deste processo pode ser expresso como resultante de dois termos, o potencial de redução do catião lítio acrescido de uma potencial de sobretensão correspondente ao processo de formação da liga, sobre o eléctrodo de chumbo, cujo valor é da ordem de 700 mV [36], para ligas envolvendo um baixo teor em lítio.

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{Li}^+/\text{Li}} - \eta_{\text{Li}_x\text{Pb}} \quad (6.64)$$

O comportamento electroquímico das ligas de lítio é exhaustivamente descrito na citada referência bibliográfica, constatando-se que o termo de sobretensão resultante do processo de formação da liga evolui com a estequiometria da liga segundo uma sequência de patamares de potencial, até um limite de aproximadamente 1 V.

A possível contribuição deste termo de sobretensão é suposto ser constante durante todo o intervalo de electrólise pois a quantidade de lítio depositada (cerca de 10 μmol) é relativamente baixa e assim a estequiometria da liga formada não deve variar significativamente. Como se observa na Figura 6.8, a variação de potencial ao longo da electrólise não ultrapassa esse valor.

Na célula envolvendo um ânodo de chumbo o processo anódico mais significativo é assumido ser a oxidação do metal (chumbo) a catião Pb^{2+} . No outro tipo de célula o processo equivalente será a oxidação do metal (lítio) a Li^+ . De acordo com este modelo de comportamento o potencial da célula é expresso pela equação,

$$E_{\text{célula}} = \Delta E_{\text{cátodo}} - \Delta E_{\text{ânodo}} - IR_{\text{ep}} \quad (6.65)$$

Como a diferença de potencial eléctrico registado nas duas células: Pb/Pb e Li/Pb, é determinada exclusivamente pela diferença de potencial eléctrico devido aos designados processos anódicos, a relação entre o potencial de cada uma das células (com um electrólito de idêntica composição) pode por isso ser descrita pela expressão,

$$E_{\text{célula}}(\text{Li} / \text{Pb}) - E_{\text{célula}}(\text{Pb} / \text{Pb}) = \Delta E_{\text{ânodo}}(\text{Pb} / \text{Pb}) - \Delta E_{\text{ânodo}}(\text{Li} / \text{Pb}) \quad (6.66)$$

Utilizando como referência os valores disponíveis dos potenciais de redução dos sistemas Li^+/Li (-3.040 V) e Pb^{2+}/Pb (-0.1263 V), em meio aquoso [37], esta diferença estima-se em cerca de 2.9 V. Como se observa este valor é da ordem de grandeza da diferença de valores observados para a diferença de potencial entre os dois tipos de células.

Analizando-se as curvas de potencial obtidas observa-se ainda que a evolução do potencial das células Pb/Pb ao longo do tempo é irregular ao contrário das células Li/Pb onde a partir de cerca de 5 horas o potencial não varia mais do que 20 mV.

Na célula envolvendo um ânodo de chumbo (célula Pb/Pb) ocorre, na vizinhança do ânodo, e em simultâneo com a deslocação de lítio na direcção do cátodo, uma parcial substituição pelo catião Pb^{2+} . É possível que tal possa originar um aumento da resistência do electrólito ao longo do tempo, durante o qual se faz passar a corrente. Este efeito seria por isso monótono o que não explica as súbitas variações registadas no potencial deste tipo de células. Por exclusão este fenómeno deve ser devido a alterações

da propriedade das interfaces, provavelmente atribuídas à natureza da superfície de contacto eléctrodo/electrólito, mas os dados disponíveis não permitem sugerir qualquer explicação para a identificação dos processos envolvidos.

4. Resultados analíticos

4.1. Avaliação do método de análise de lítio

Com o objectivo de avaliar o método analítico empregue na determinação quantitativa de lítio nos filmes de electrólitos poliméricos preparou-se dois conjuntos de amostras obtidas de misturas de PEO e perclorato de lítio. Estas foram homogeneizadas num moinho de esferas (Specac) e cuja concentração corresponde a um valor de n compreendido entre 5 e 100. Um dos conjuntos de amostras foi mantido na forma pulverizada determinando-se a quantidade de lítio existente em tomas com uma massa compreendida entre 8 e 30 mg. Num outro conjunto de ensaios preparou-se oito misturas, de massa inferior a 0.2 g e com diferentes concentrações de sal, a partir das quais se prepararam outros tantos filmes. Estes foram posteriormente divididos em duas partes com massas aproximadas. Por fim e como medida de controlo recolheu-se amostras de alguns dos filmes utilizados na realização das determinações do número de transferência. Todas estas amostras foram analisadas segundo o procedimento descrito na secção 7, do capítulo 2.

Na Figura 6.12 representa-se graficamente os valores obtidos da concentração de lítio na amostra, $C_{Li}(exp)$ em função dos valores esperados de acordo com a composição da amostra preparada, $C_{Li}(teo)$, para os três conjuntos de amostras. Apesar da composição destas amostras não se distribuir no mesmo intervalo de concentração das soluções analisadas (em ppm de lítio) os limites da respectiva concentração de lítio na amostra (expressa pelo valor de n) são idênticos. A recta traçada apresenta um declive unitário e uma ordenada na origem nula, representando a relação ideal entre a concentração determinada experimentalmente e o valor teórico.

Como se observa no gráfico da Figura 6.12 e cujos dados quantitativos estão reunidos na Tabela 6.4, os resultados analíticos situam-se dentro do intervalo de erro, registando-se, com a crescente concentração da solução analisada, um aumento da dispersão dos pontos e do desvio relativamente à idealidade.

Comparando os dados de correlação obtidos para as amostras na forma pulverizada, com os das amostras na forma de filmes observa-se que o último conjunto de valores apresenta um maior desvio relativamente aos parâmetros ideais.

Tabela 6.4 Dados sobre o intervalo de composições dos diferentes conjuntos de amostras analisadas e da correlação entre os dados experimentais e teóricos (por regressão linear utilizando o método de ajuste dos mínimos quadrados).

Amostras	intervalo de n	$C_{Li}(teo)$ (mol kg ⁻¹)	$w_{amostra}$ (mg)	$C_{Li}(exp) = a C_{Li}(teo) + b$ (ppm)		
				a	b	r
pulverizada	5 a 100	3.062 - 0.220	8 a 32	0.988 ± 0.108	0.008 ± 0.065	0.995
filme	5 a 112	3.018 - 0.198	74 a 106	0.970 ± 0.174	0.075 ± 0.059	0.994
filme (toma)	10 a 100	1.802 - 0.222	9 a 64	0.950 ± 0.217	- 0.024 ± 0.075	0.994

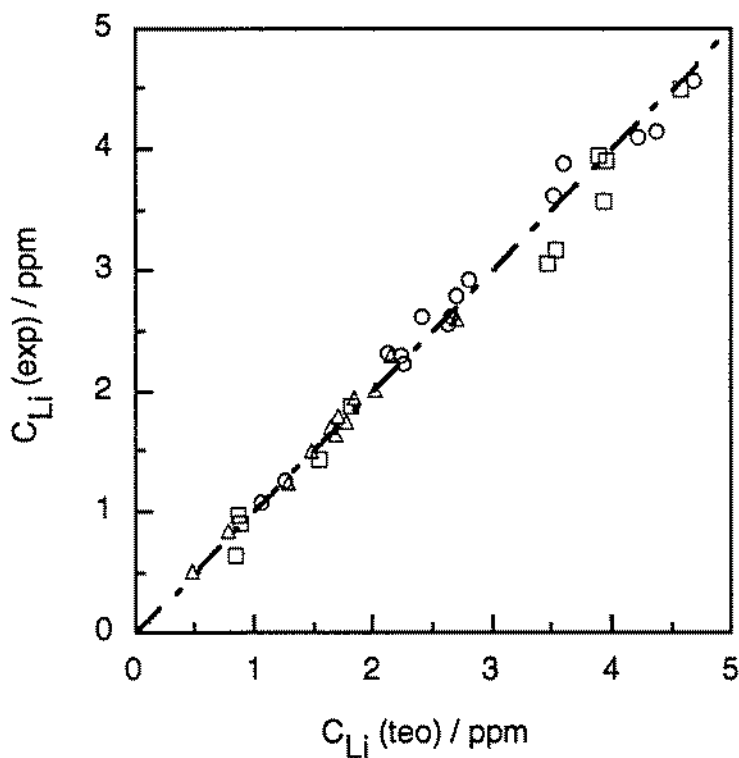


Figura 6.12 Correlação existente entre a concentração teórica de lítio e os valores obtidos experimentalmente para as amostras de misturas de PEO e LiClO₄, na forma de pó (Δ), de filmes preparados por prensagem (□) e de tomas recolhidas de filmes utilizados na determinação de número de transporte (○).

É provável que esta divergência de valores possam estar associadas com o efeito do processo preparativo nas propriedades do filme. Estas podem influenciar a distribuição de sal ao longo do filme preparado o que originaria um aumento da dispersão dos dados experimentais.

Esta hipótese é apoiada pelos dados obtidos na análise das amostras recolhidas dos filmes utilizados nas determinações de número de transporte, pois é o conjunto onde se revelam os maiores desvios. Uma outra hipótese, para explicar este mesmo desvio, é que, dependendo da natureza da amostra que é analisada poderia resultar uma clara diferença da intensidade de interações entre o lítio e a matriz polimérica, que directa, ou indirectamente, provocariam uma alteração da actividade de lítio medida pela técnica de análise utilizada.

4.2 Avaliação da eficiência dos processos de eléctrodo

4.2.1. Deposição de lítio no cátodo

A eficiência do processo de deposição de lítio sobre a superfície de chumbo, que ocorre no cátodo pode ser quantificada, conhecida a quantidade máxima de lítio que se deveria depositar, $n_{Li}(Q_t)$, dada pela expressão (6.21).

A quantidade de lítio depositada sobre esse eléctrodo, $n_{Li}(Pb)_{exp}$, pode ser determinada por um método de análise idêntico ao utilizado para o electrólito. Terminado o ensaio e separados os eléctrodos do electrólito, o cátodo é dissolvido obtendo-se uma solução cuja quantidade de lítio é determinada por EAA, conforme o procedimento descrito na secção 7, do capítulo 2.

A eficiência do processo electroquímico é assim expressa por,

$$\text{Eficiência (\% mol)} = \frac{n_{Li}(Pb)_{exp}}{n_{Li}(Q_t)} \times 100 \quad (6.67)$$

Este tipo de procedimento só foi realizado num período final do trabalho pelo que os dados que se apresentam na Tabela 6.5, não são disponíveis para todos os ensaios.

Do conjunto de resultados observa-se que à excepção de dois ensaios (E25 e E26) os valores obtidos apresentam valores de eficiência razoavelmente elevados, próximos dos valores ideais. Era esperado que o processo apresentasse uma elevada eficiência, que fora já verificada por outros autores quando estudados sistemas semelhantes [34, 35, 38], por voltametria cíclica. Os desvios podem ser explicados por uma possível transferência de uma parte do depósito para o electrólito aquando da separação da

célula. Este fenómeno é mais provável que a transferência no sentido contrário, resultante da fixação do polímero na superfície do eléctrodo.

Nos resultados obtidos para as células envolvendo ânodo de lítio em que a electrólise foi realizada a diferentes intensidades de corrente, mas durante um intervalo de tempo comparável, regista-se que a eficiência do processo farádico é menor no ensaio realizado à intensidade de corrente mais elevada. Como não se registou qualquer diferença significativa do perfil de potencial entre estes dois sistemas reforça-se assim a hipótese de que a diferença de resultados seja determinada pela transferência de lítio para o electrólito em consequência da separação dos componentes da célula.

4.2.2. Transferência de Pb^{2+} para o electrólito

A determinação da quantidade de chumbo, contida na secção de electrólito situada junto ao ânodo, permitirá fornecer dados que quantifiquem a extensão da oxidação do material que constitui o ânodo e a transferência do catião chumbo para o electrólito. A determinação da quantidade de chumbo foi realizada por EAA, segundo o procedimento descrito no capítulo 2, secção 7. A eficiência do referido processo de eléctrodo pode ser calculada pela equação,

$$\text{Eficiência}(\% \text{mol}) = \frac{n_{Pb(A)}_{exp}}{n_{Pb(Q_t)}} \times 100 \quad (6.68)$$

A quantidade máxima de catião chumbo(II), $n_{Pb(Q_t)}$, que se produz durante a passagem de corrente durante o intervalo de realização do ensaio foi já anteriormente definida pela equação (6.22). Esta corresponde à quantidade máxima de catião que pode ser transferida para o electrólito, em resultado da passagem da intensidade de corrente I , durante o intervalo de tempo t . A quantidade de catião existente na secção de electrólito, situada junto ao ânodo, $n_{Pb(A)}_{exp}$, pode por sua vez ser calculada a partir da equação (6.40). De acordo com os dados da Tabela 6.5, constata-se que a quantidade de Pb^{2+} contida na secção do electrólito é, à excepção de quatro ensaios, inferior a 50 % da que teoricamente resultaria da oxidação do ânodo, devido à passagem da carga Q_t .

Estes resultados podem ter pelo menos duas interpretações distintas. A primeira é de que o processo de oxidação do chumbo poderá não ser quantitativo, e este fenómeno poderia, por exemplo envolver, a formação de $Pb(ClO_4)_2$, que poderia ficar aderente à superfície do eléctrodo e não ser removido aquando da separação do electrólito. Uma outra hipótese é de que o catião possa apresentar uma elevada mobilidade e assim

percorrer esta secção do electrólito e deslocar-se na direcção do cátodo. A observação do aspecto da superfície do eléctrodo no fim da electrólise não fornece indícios que possam sugerir a formação de qualquer depósito sobre esta superfície. O aspecto é semelhante ao que apresentava antes de se realizar a montagem da célula. Assim o possível envolvimento do anião perclorato no processo de formação de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ é provavelmente localizada no electrólito.

Tabela 6.5 Valores obtidos da eficiência do processo de deposição de Li sobre o cátodo de chumbo Li(Pb) e do processo de transferência de chumbo para o compartimento anódico, do electrólito, por oxidação do ânodo de chumbo Pb(A).

Ensaio	n	Q _t (C)	T (°C)	n _{Li} (Q _t) (μmol)	Eficiência (% mol)	
					Li (Pb)	Pb(A)
célula: Pb Pb						
E7	8.0	0.918	114	9.51	a	a
E3	8.4	0.936	114	9.70	a	a
E28	10.2	0.846	114	8.77	96.9	106.7
E12	14.7	0.999	114	10.35	a	26.2
E17	15.0	0.999	115	10.35	a	32.9
E18	15.0	1.044	115	10.82	a	16.4
E19	15.0	0.999	116	10.35	a	22.4
E20	15.0	1.044	116	10.82	86.6	20.4
E21	15.0	1.053	116	10.91	101.6	27.5
E14	19.5	1.008	115	10.45	a	65.6
E11	45.3	0.936	114	9.70	a	53.3
E25	49.4	0.999	118	10.35	34.8	35.7
E26	50.2	0.810	114	8.39	29.2	52.2
E22	99.9	0.963	115	9.98	88.1	37.7
célula: Li Pb						
E30	14.80	0.949	120	9.84	93.7	b
E31	14.94	2.256	119	23.39	88.7	b

Notas: a) não foi determinado experimentalmente, b) sem significado.

A principal conclusão é de que a avaliação da presença de chumbo deveria ter sido estendida às restantes secções do electrólito, de modo a se avaliar da sua distribuição pelo electrólito como consequência da circulação de carga. Deste modo poder-se-ia também esclarecer qual o envolvimento deste catião no processo de transporte de carga. Simultaneamente com este estudo uma observação da superfície do ânodo de chumbo, por técnicas de análise apropriadas, permitiria avaliar sobre possíveis alterações das respectivas características.

5. Resultados analíticos da determinação do número de transferência do lítio

5.1. Valores obtidos para a variação da quantidade de lítio em cada um dos compartimentos, por aplicação directa dos resultados da análise

De acordo com o descrito na secção 2.5, a determinação do número de transferência envolve a determinação da variação da quantidade de lítio nas secções de electrólito situadas em contacto com os eléctrodos. A determinação da variação da quantidade de lítio nos compartimentos intermédios é uma medida de controlo, pois como se recorda (ver secção 1, neste capítulo) é assumida ser nula em ambos os casos, conforme as premissas do modelo teórico proposto.

Na Tabela 6.6, apresentam-se os resultados obtidos para a variação da quantidade de lítio, nos vários compartimentos, para os ensaios realizados. Nas duas últimas colunas da referida tabela apresentam-se os valores correspondentes às variações registadas no compartimento anódico. Os dados da penúltima coluna foram determinados assumindo-se que no ânodo ocorre exclusivamente a oxidação do chumbo e que este é completamente transferido para o electrólito, conforme a equação (6.52). Na outra coluna reúnem-se os valores determinados da variação da quantidade de lítio, utilizando-se, para o respectivo cálculo, a equação (6.52) e os valores da quantidade de catião chumbo existente nesse compartimento do electrólito, obtidos por análise.

Da observação do conjunto de resultados obtidos, sumarizados na Tabela 6.6, regista-se que os compartimentos intermédios apresentam variações significativas da quantidade de lítio aí presente, não obedecendo a uma das premissas do modelo proposto, de que *a variação da concentração de lítio nos compartimentos centrais do electrólito polimérico deverá ser nula*.

No conjunto de resultados obtidos observa-se que em ambos os compartimentos centrais a variação da quantidade de lítio apresenta valores compreendidos entre +5 e aproximadamente -20 μmol . Observa-se na maioria dos ensaios que essa variação apresenta um sinal negativo, não se evidenciando qualquer tendência na forma como

essa quantidade depende com a concentração de sal no electrólito. Como se observa essa variação atinge em alguns ensaios valores superiores à quantidade máxima de lítio depositada no cátodo. Em termos absolutos estes desvios apresentam valores inferiores nos electrólitos de menor concentração de sal.

Regista-se também que os valores obtidos da variação da quantidade de lítio no compartimento catódico apresentam, na maioria dos ensaios, valores negativos, o que estaria de acordo com o modelo proposto para o comportamento do sistema (confirmar Figura 6.3 e 6.4) mas em alguns dos ensaios é superior à quantidade de carga que percorre a célula.

Tabela 6.6 Valores obtidos, para as variações da quantidade de lítio, $\Delta n_{Li}(x)$, nos diferentes compartimentos do filme de electrólito polimérico.

Ensaio	n	$C_{Li}(teo)$ (mol kg ⁻¹)	T (°C)	$n_{Li}(Q_t)$ (μ mol)	$\Delta n_{Li}(x)$ (μ mol)				
					C	MC	MA	A	A(corr)
célula: Pb Pb									
E7	8.0	2.184	114	9.51	-16.54	-18.45	-18.02	-11.34	a
E3	8.4	2.098	114	9.70	-16.12	-5.63	-3.41	-11.22	a
E28	10.2	1.802	114	8.77	-14.80	-11.36	-12.81	9.84	10.11
E12	14.7	1.324	114	10.35	-14.11	-6.66	-11.59	-3.89	-6.28
E17	15.0	1.303	115	10.35	4.42	9.19	5.02	9.45	7.31
E18	15.0	1.303	115	10.82	5.11	8.10	5.16	16.12	13.34
E19	15.0	1.303	116	10.35	-3.34	9.39	5.91	12.02	9.95
E20	15.0	1.303	116	10.82	-14.46	-3.87	-3.39	3.03	0.38
E21	15.0	1.303	116	10.91	-11.60	-7.41	-3.46	2.51	0.08
E14	19.5	1.036	115	10.45	-7.96	-1.13	-9.66	-25.31	-25.16
E11	45.3	0.476	114	9.70	-3.15	-1.32	-2.34	-2.98	-3.44
E25	49.4	0.438	118	10.35	-5.18	-1.58	-1.76	-2.79	-3.41
E26	50.2	0.431	114	8.39	-6.23	-2.32	-1.83	0.37	0.00
E22	99.9	0.222	115	9.98	-8.56	-0.63	0.09	-2.33	-2.61
célula: Li Pb									
E30	14.8	1.319	120	9.84	-5.71	-8.34	-10.00	6.04	b
E31	14.9	1.308	119	23.39	-11.54	-4.57	-6.83	0.18	b

Notas: a) não foi determinado experimentalmente, b) sem significado.

Da variação da quantidade de lítio no compartimento anódico regista-se uma grande dispersão dos resultados e a suposta variação negativa (de acordo com o modelo proposto) só é registada num reduzido número de ensaios. Este panorama não é significativamente alterado quando a variação da quantidade de lítio é calculada com base nos dados de chumbo determinado experimentalmente, $A(\text{corr})$, observando que os resultados obtidos estão sistematicamente deslocados para valores mais negativos.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados em células envolvendo um ânodo de lítio apresentam-se positivos, o que estaria de acordo com o modelo proposto, mas num destes casos a variação registada é muito reduzida.

5.2. Valores obtidos para a variação da quantidade de lítio em cada um dos compartimentos, após correcção da concentração de lítio

Valores não nulos, determinados analiticamente, para a variação da quantidade de lítio nos compartimentos centrais (MA e MC) do electrólito polimérico foram já anteriormente registados por Hardgrave [26]. Este autor sugeriu que tal seria atribuído a um desvio sistemático entre as concentrações experimentais e os valores determinados analiticamente. Este mesmo comportamento foi registado neste trabalho, conforme se descreveu na secção 4.1, deste capítulo.

Propôs então este autor uma metodologia destinada a avaliar se a variação da quantidade de lítio assim registada era, ou não, resultado do desvio sistemático registado no processo de determinação analítica do lítio.

Na aplicação desta metodologia aos resultados obtidos utilizou-se, como expressão de correcção, os dados disponíveis sobre a relação entre a quantidade de lítio determinada experimentalmente na amostra e o valor conhecido teoricamente, que foi anteriormente descrita na secção 4.1. O procedimento seguido consistiu em se determinar qual o valor corrigido da concentração de lítio em cada secção do electrólito, quantificado (em ppm de Li) pela equação (6.69), que traduz a relação entre a concentração de teórica lítio (em ppm de Li) e o valor determinado experimentalmente, de acordo os dados da Tabela 6.4.

$$C_{\text{Li}}(\text{corr}) = \frac{C_{\text{Li}}(\text{exp}) - 0.075}{0.970} \quad (6.69)$$

Como o valor da concentração de lítio, determinada experimentalmente é inferior ao valor teórico, restringe-se a aplicação deste procedimento aos ensaios em que se

registra uma variação negativa na quantidade de lítio, pois de outro modo, a aplicação desta metodologia resultaria num valor mais positivo para a variação da quantidade de lítio. Com base nesta regra excluiu-se os ensaios E17, E18 e E19 (representados em negrito na Tabela 6.6). Conforme se observa em alguns dos ensaios, a variação da quantidade de lítio nos compartimentos intermédios é significativamente superior à quantidade máxima de lítio transferida na electrólise (ensaios E7, E28 e E12). Nestes casos a aplicação desta metodologia deve-se revelar infrutífera para corrigir essas variações e por isso não foi realizada.

Os resultados obtidos por este método, para os ensaios considerados como de maior validade, reúnem-se na Tabela 6.7. O efeito desta correcção é sistemático mas os valores obtidos para a variação da quantidade de lítio nos vários compartimentos centrais são ainda negativos, apesar de se registar na maioria dos casos uma diminuição do valor absoluto. Isto significa que à semelhança do observado no procedimento anterior, as premissas do modelo proposto não são asseguradas, em particular quando respeitante à variação da quantidade de lítio nos compartimentos centrais.

Tabela 6.7 Valores obtidos, da variação da quantidade de lítio, $\Delta n_{Li}(x)$, nos diferentes compartimentos, após correcção utilizando a recta de calibração descrita na Tabela 6.4.

Ensaio	n	$C_{Li}(teo)$ (mol kg ⁻¹)	T (°C)	$n_{Li}(Q_t)$ (μ mol)	$\Delta n_{Li}(x)$ (corrigido) (μ mol)				
					C	MC	MA	A	A(corr)
célula: PblPb									
E3	8.4	2.098	114	9.70	-14.61	-4.09	-1.14	-9.72	a
E20	15.0	1.303	116	10.82	-14.60	-4.53	-3.82	3.00	0.36
E21	15.0	1.303	116	10.91	-11.12	-7.69	-3.77	1.81	-0.62
E14	19.5	1.036	115	10.45	-7.30	-0.61	-9.22	-25.10	-25.94
E11	45.3	0.476	114	9.70	-3.32	-1.69	-2.61	-3.32	-3.78
E25	49.4	0.438	118	10.35	-5.49	-1.94	-2.10	-3.10	-3.72
E26	50.2	0.431	114	8.39	-6.40	-2.43	-1.79	0.57	0.20
E22	99.9	0.222	115	9.98	-9.09	-1.27	-0.59	-2.77	-3.06
célula: LilPb									
E30	14.8	1.319	120	9.84	-6.79	-7.49	-8.60	6.22	b
E31	14.9	1.308	119	23.39	-12.62	-4.4	-6.48	1.48	b

Notas: **a)** não foi determinado, **b)** sem significado.

Observa-se ainda, para os restantes compartimentos, que o efeito da correcção efectuada conduz à obtenção de valores de variação de sinal positivo, praticamente simétricos aos inicialmente registados. Estes resultados podem por isto servir como fortes argumentos de suporte da hipótese de que o comportamento registado na variação da concentração de lítio ao longo do electrólito tem origem noutras causas, que não só exclusivamente atribuídas a possíveis fontes de erro do método de análise. A principal explicação para este comportamento é de que há um significativo envolvimento de outros processos de transporte de massa. Este fenómeno pode resultar da conjugação de um extenso tempo de electrólise e das alterações provocadas na composição do electrólito. Contribuindo, deste modo, para uma crescente importância do transporte de massa por difusão.

5.3. Análise dos resultados obtidos para o número de transferência do lítio

Os valores obtidos para o número de transferência do lítio e que se apresentam na Tabela 6.8, foram calculados a partir dos dados da variação de lítio nos compartimentos anódico e catódico determinados segundo os dois métodos expostos para o cálculo da variação de quantidade de lítio, i.e. a partir dos dados experimentais e por valores corrigidos (utilizando a recta de calibração determinada), e que estão expostos nas Tabelas 6.6 e 6.7, respectivamente. Excluem-se os dados relativos aos ensaios E17, E18, E19, E7, E28 e E12 pelas razões anteriormente apontadas. O mesmo procedimento é aplicado ao ensaio E14 mas por apresentar uma variação extremamente elevada da quantidade de lítio no compartimento anódico. Os valores do número de transferência para os restantes ensaios foram calculados utilizando as equações (6.53), (6.54) e (6.55), no caso das células envolvendo exclusivamente eléctrodos de chumbo e as equações (6.53) e (6.56) para o outro tipo de célula.

Os valores apresentados são caracterizados por uma elevada dispersão e onde aparentemente a realizada correcção da concentração de lítio não influi significativamente os resultados obtidos. Observa-se que nos ensaios realizados com electrólitos poliméricos cuja concentração é inferior a 1.5 mol kg^{-1} (correspondente a n superior a 15) os valores obtidos do número de transferência são da mesma ordem de grandeza dos registados por outros autores e que foram apresentados anteriormente na secção 1.4. Apesar desta coincidência de valores, foram registados vários factores de natureza experimental que contribuem para que seja reduzida a confiança que se deposita na validade destes resultados.

O primeiro factor está relacionado com as propriedades físicas dos eléctrodos e o elevado poder adesivo do polímero. A contaminação do compartimento catódico do electrólito polimérico, devido à remoção do depósito de lítio formado sobre o eléctrodo, e o semelhante efeito no compartimento vizinho do ânodo de lítio quando se utiliza um eléctrodo de lítio pode ter, como consequência, um aumento da quantidade de lítio aí presente. Assistir-se-á, em ambos os casos, a um enriquecimento em lítio de cada um destes compartimentos e conseqüentemente a uma diminuição do valor estimado para a variação quantidade de lítio, comparativamente ao esperado. Quando este fenómeno ocorre na vizinhança do ânodo traduz-se numa diminuição da extensão com que o cátion lítio se desloca em sentido do cátodo e assim observa-se uma aparente redução do número de transferência do lítio. Por este fenómeno é esperado resultar, para o compartimento catódico, uma variação no sentido oposto do valor do número de transferência do lítio.

Tabela 6.8 Valores obtidos para o número de transferência de lítio, em ensaios realizados nos dois tipos de células, obtidos directamente do valores de $\Delta n_{Li}(x)$ e dos valores corrigidos.

Ensaio	n	$C_{Li}(teo)$ (mol kg ⁻¹)	T (°C)	T_{Li}			T_{Li} (corrigido)		
				C	A	A(corr)	C	A	A(corr)
célula: PblPb									
E3	8.4	2.098	114	-0.66	1.16	a	-0.51	1.00	a
E20	15.0	1.303	116	-0.34	-0.28	-0.04	-0.35	-0.28	-0.03
E21	15.0	1.303	116	-0.06	-0.23	-0.01	-0.11	-0.17	0.06
E11	45.3	0.476	114	0.68	0.31	0.35	0.66	0.34	0.39
E25	49.4	0.438	118	0.50	0.27	0.33	0.47	0.30	0.37
E26	50.2	0.431	114	0.26	-0.04	0.00	0.24	-0.07	-0.02
E22	99.9	0.222	115	0.14	0.23	0.26	0.09	0.28	0.31
célula: LilPb									
E30	14.8	1.319	120	0.42	0.39	b	0.71	0.70	b
E31	14.9	1.308	119	0.51	0.99	b	0.46	0.94	b

Notas: a) não determinado, b) sem significado.

Um outro aspecto está relacionado com o facto de que para além do processo de migração e da forma e a contribuição relativa das espécies móveis envolvendo o lítio,

deslocadas pelo efeito de passagem de carga, ter que ser tomado em conta a possível contribuição da difusão das diversas espécies presentes. É a contribuição deste último tipo de processo de transporte de massa a principal causa da observada alteração da composição dos compartimentos centrais do electrólito polimérico. Naturalmente este efeito também afecta a composição de lítio nos outros compartimentos do electrólito, cujas consequências nos resultados obtidos do número de transferência não são possíveis de ser quantificadas.

6. Conclusões e perspectivas de desenvolvimento

Duas importantes componentes desta técnica estão relacionadas com a preparação do electrólito polimérico e o método de análise quantitativa. A qualidade dos resultados obtidos no procedimento analítico utilizado de determinação de lítio e chumbo, é um dos passos do processo onde se deposita maior confiança. Os resultados analíticos revelam que, apesar de se ter optimizado o procedimento preparativo, existe um desvio entre a assumida composição do filme de electrólito preparado e os resultados obtidos pelo método de análise. Este comportamento pode estar relacionado com a heterogeneidade do filme preparado, sugerindo-se para isso um estudo detalhado sobre a distribuição da composição do sal ao longo do filme de electrólito polimérico e de procedimentos que possam minimizar tais efeitos.

Conforme se poderá observar da literatura não há muita informação disponível sobre este tipo de estudo, nem mesmo existe ainda um processo que permita obter valores de inquestionável validade para o número de transferência. Por esta razão os resultados obtidos devem ser tomados como uma contribuição para se avaliar alguns dos factores de natureza experimental que influenciam este tipo de determinações. As principais conclusões dos estudos realizados são por isso essencialmente qualitativas, identificando-se alguns dos factores de natureza experimental que afectam significativamente a evolução das propriedades do sistema.

A primeira observação é de que o comportamento electroquímico do sistema envolvendo exclusivamente eléctrodos de chumbo é profundamente afectado pelo processo anódico. A principal causa é uma provável alteração das propriedades do electrólito polimérico na vizinhança deste eléctrodo. As consequências não estão ainda completamente esclarecidas mas é claro que a aplicação da técnica de Hittorf para a determinação do número de transferência exige a resolução destes problemas.

A utilização, como ânodo, de um material que se comporte como fonte de catião lítio é uma condição necessária para algumas das referidas limitações sejam

ultrapassadas. A resolução deste problema passa pela escolha do material mais apropriado, de entre o largo número de materiais sólidos, com boas características de condução electrónica, que se revelaram já alternativas viáveis a lítio metálico [39]. O ânodo tem que ser constituído por um material com propriedades mecânicas estáveis nas condições de estudo, em particular quanto ao efeito da redução da actividade de lítio aí presente, e que permita uma fácil separação do electrólito, sem que ocorra a sua contaminação.

A célula desenvolvida apresenta ainda algumas limitações quando ao desejado comportamento ideal do eléctrodo utilizado como cátodo. A contaminação do compartimento de electrólito pelo depósito formado sobre o eléctrodo utilizado como cátodo pode ser uma das fontes de erro associada ao método desenvolvido. Deste modo o material utilizado como cátodo deverá ter algumas das mesmas propriedades desejadas para o ânodo. O material de cátodo deve permitir fixar o produto da redução do lítio, sem que o eléctrodo altere as suas propriedades físicas, nem que o produto formado possa ser removido pelo electrólito, devido ao poder adesivo do electrólito.

O estudo das propriedades electroquímicas das células utilizadas nestas determinações podem revelar aspectos que, de algum modo, permitam melhor compreender o mecanismo dos processos interfaciais e a sua influência no processo de condução de carga nos electrólitos poliméricos. O ponto mais importante deste estudo consistirá na avaliação das qualidades dos materiais de eléctrodo acima propostos como alternativas, mas também sobre as condições mais adequadas para se realizar a experiência.

Conforme foi descrito por Hardgrave [26] este tipo de estudos envolve a optimização de um conjunto de compromissos entre diversos parâmetros experimentais.

O aumento da quantidade de carga que percorre a célula resulta num ganho significativo de precisão do valor determinado para o número de transferência, contudo maior será o gradiente de concentração das diversas espécies ao longo do electrólito e por isso maior o efeito da possível difusão das espécies.

A redução do intervalo de tempo de electrólise, acompanhado com um aumento significativo da intensidade de corrente aplicada, pode permitir uma alteração significativa da quantidade das espécies nos compartimentos vizinhos dos eléctrodos, que possa ser determinada analiticamente, e por outro lado minimizar-se a contribuição devida à difusão das espécies. A realização da electrólise, nestas condições de intensidade de corrente, exige eléctrodos que mantenham a sua estabilidade a valores de densidade de corrente significativamente mais elevados que os utilizados neste estudo.

A realização deste tipo de estudos exige ainda a resolução de diversos problemas experimentais, alguns dos quais abordados nesta secção. Estabelecer-se um método que

permita determinar o número de transferência do lítio, baseado na técnica de Hittorf, é o objectivo de várias equipas, porque este é reconhecidamente o único que permite obter dados objectivos sobre este parâmetro.

O estímulo para a continuação deste trabalho é talvez da mesma grandeza que o grau de dificuldades que se esperam encontrar. Basta recordar que decorridos cerca de vinte anos de estudo nesta área ainda não se dispõe de um conjunto de dados que permitam quantificar quais, como, e em que extensão, os constituintes dos electrólitos poliméricos participam no processo de condução iónica.

Referências bibliográficas

1. D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer*, **14** (1973) 589
2. M. A. Ratner, *Polymer Electrolyte Reviews -1*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1987, cap. 7
3. P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88** (1989) 43
4. F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes, fundamental and applications*, VCH, 1991, cap. 9
5. G. C. Cameron, J. L. Harvie, M. D. Ingram, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 65
6. G. C. Cameron, M. D. Ingram, J. L. Harvie, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88** (1989) 55
7. G. G. Cameron, J. L. Harvie, M. D. Ingram, *Solid State Ionics*, **34** (1989) 65
8. P. G. Bruce, M. Hardgrave, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 1087
9. P. G. Bruce, M. Hardgrave, C. A. Vincent, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1517
10. A. Boudirah, F. Dalard, D. Deroo, M. B. Armand, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 287
11. A. Boudirah, F. Dalard, M. B. Armand, *Solid State Ionics*, **28-30** (1986) 287
12. D. A. MacInnes, B. R. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 2897
13. P. G. Bruce, J. Evans, C. A. Vincent, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 918
14. J. Evans, C. A. Vincent, P. G. Bruce, *Polymer*, **28** (1987) 2325
15. P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.*, **225** (1987) 1
16. P. G. Bruce, M. Hardgrave, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.*, **271** (1989) 27
17. Y. Kato, M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 632
18. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 6911
19. P. R. Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 1671
20. A. K. Saraswat, A. Magistris, G. Giodelli, P. Ferloni, *Electrochim. Acta*, **34**, (1989) 1745
21. P. Lobitz, A. Reiche, H. Füllbier, *J. Power Sources*, **43/44** (1993) 467
22. M. Spiro, in *Physical Methods of Chemistry, vol. 1, Part IIA - Electrochemical Methods*, ed. A. Weissberger and B. W. Rossiter, Wiley-Interscience, 1971, cap. IV, pg. 205

23. M. Leveque, J. F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradame, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **14** (1983) 497
24. M. Leveque, J. F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradame, *J. Power Sources*, **14** (1985) 27
25. I. I. Olsen, *PhD Thesis*, University of Odense, Dinamarca, 1993, pg. 105
26. M. T. Hardgrave, *PhD Thesis*, University of St. Andrews, Reino Unido, 1990, pg. 165
27. J. Shi, P. G. Bruce, C. A. Vincent. *Electrochim. Acta*, **37** (1992)1707
28. J. Shie, *PhD Thesis*, University of St. Andrews, Reino Unido, 1993, pg. 184
29. I. I. Olsen, R. Koksang, E. Skou. *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1701
30. M. B. Armand, in *Polymer Electrolyte Reviews -1*, ed. J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Elsevier, 1987, cap. 1
31. J. R. MacDonald, W. B. Johnson. *Impedance Spectroscopy*, ed by J. Ross MacDonald, John Wiley & Sons, 1987, cap. 1
32. J. E. Weston, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7** (1982) 8
33. P. Ferloni, G. Chiodelli, A. Magistris, M. Sanesi, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 265
34. D. Fauteux, *Solid State Ionics*, **17** (1985) 133
35. F. Bonino, B. Scrosatti, A. Selvagi. *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 1050
36. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1547
37. A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potential in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, 1985
38. C. A. C. Sequeira, A. Hooper, *Solid State Ionics*, **9/10** (1983) 1131
39. D. Fauteux, R. Koksang, *J. Applied Electrochem.*, **23** (1993) 1