

# Estudo de Eletrólitos Poliméricos Baseados em Polidioxolano

G. Goulart Silva, N.H. Lemesa, M.A. Pimenta e A.L. de Oliveira

**Resumo:** Polidioxolano foi utilizado como matriz macromolecular para a dissolução de percloratos de lítio e sódio, numa faixa de concentração entre 18 e 40 m/m (%). Foi verificado que as amostras são semicristalinas à temperatura ambiente fornecendo o máximo de condutividade iônica para a concentração de 31 %. A análise dos resultados de espalhamento Raman, do modo de estiramento simétrico do ânion, indica que a formação de pares iônicos não pode ser evidenciada até a concentração de 40 %.

**Palavras chave:** eletrólitos poliméricos, polidioxolano, espalhamento Raman

## INTRODUÇÃO

Eletrólitos Poliméricos têm provocado muito interesse quanto a possíveis aplicações como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos de estado sólido [1]. Esforços têm sido feitos quanto a métodos de preparação, novas técnicas de medidas e sínteses de novos polímeros e sais. Eletrólitos poliméricos têm sido preparados principalmente a partir de poliéteres, solvatando percloratos ou sais de trifluorometasulfonatos. Poliéteres têm uma grande capacidade de dissolução, sendo que a solubilidade de sais de percloratos em poli(óxidos de etileno) oligoméricos, por exemplo, é maior que em água [2]. Este fato os coloca potencialmente como solventes poliméricos sólidos muito promissores.

Eletrólitos poliméricos baseados no poliacetal denominado Polidioxolano -  $(-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-)_n$  (PDXL) - e seus copolímeros têm apresentado boa capacidade de solvatação quando complexando  $LiClO_4$ . Resultados de medidas de condutividade iônica e análises térmicas foram anteriormente relatados para o sistema PDXL/ $LiClO_4$ [3,4]. Neste trabalho apresentamos um

estudo no qual comparamos o PDXL complexando sais  $NaClO_4$  e  $LiClO_4$ . Dados para diferentes concentrações de sais são mostrados e discutidos.

O estudo de interação íon-íon, ou seja formação de par iônico ou agregados (íons triplos etc), em materiais poliéteres a partir de dados de Espectroscopia Raman do modo de vibração  $\nu_1$  ( $ClO_4^-$ ), que ocorre a  $930\text{ cm}^{-1}$ , já foram apresentados por outros grupos [5]. Neste trabalho são apresentados, a nosso conhecimento, pela primeira vez na literatura, resultados de um estudo de amostras PDXL/ $NaClO_4$  e PDXL/ $LiClO_4$  feito por Espectroscopia Raman.

## CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas amostras polidioxolanos preparadas previamente no LIES-Grenoble-França [4]. A caracterização da massa molecular foi realizada através de análises por cromatografia de permeação em gel

G. Goulart Silva, Depto de Química/ICEx/UFMG, Caixa Postal 702, CEP 30161-970, Belo Horizonte, MG;  
N.H. Lemesa, M.A. Pimenta e A.L. de Oliveira, Depto. de Física/ICEx/UFMG, CaixaPostal 702, CEP 30161-970, Belo Horizonte, MG.

(GPC) conduzidas à temperatura ambiente. Utilizou-se um modelo Waters 590 equipado com refratômetro Waters 410 e com um integrador. Três colunas de Ultrastyrigel® de porosidade 500, 10<sup>3</sup> e 10<sup>4</sup> Å eram eluídas em série, tendo como fase móvel o tetrahidrofurano com fluxo de 1,2 ml/min. O jogo de colunas foi calibrado com padrões de poliestireno isomolecular (Aldrich) e os coeficientes **K** e **a** para o PDXL no THF a 25 °C são conhecidos [6].

A massa molecular numérica média, obtida para a amostra de PDXL utilizada neste trabalho, foi de 3.000 e o índice de polidispersão menor que 2. Na preparação dos complexos foram utilizados produtos de partida comerciais: acetonitrila (Química de Minas), LiClO<sub>4</sub> (Fluka) e NaClO<sub>4</sub> (Aldrich).

Os eletrólitos poliméricos foram preparados em cinco concentrações diferentes pela dissolução de polímero e sais em acetonitrila, agitando a solução e posteriormente removendo o solvente a 60 °C sob vácuo. A expressão comumente utilizada para a concentração de eletrólitos poliméricos é  $n = [O]/[M]$ , que exprime o número de moles de oxigênio (presentes na macromolécula) adicionado, por cátion metálico no complexo.

Para medir as condutividades iônicas específicas as amostras foram colocadas entre dois eletrodos de aço inoxidável. Para a análise impedancimétrica complexa, foi utilizado um medidor de impedância vetorial da Hewlet-Packard modelo 4800, cuja faixa de frequência vai de 5 Hz a 550 kHz.

A fim de determinar temperaturas de transições vítreas e de fusão foi utilizada a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) num equipamento Shimadzu DSC-50. Curvas DSC foram levantadas a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio, utilizando aproximadamente 5 mg de amostra encapsulada em cadinho de alumínio.

O valor da temperatura das transições de fase foi extraído no ponto de início destas, utilizando o método da tangente. O limite superior de temperatura nas análises foi definido através de alguns testes de termogravimetria, onde constatou-se que a maioria das amostras polímero/sal iniciava processos degradativos a partir de 140 °C. As curvas DSC foram obtidas após um resfriamento inicial rápido (dentro das limitações do equipamento, de aproximadamente 30 °C/min) a partir da temperatura ambiente, seguido de varredura crescente de temperatura entre -80 e 140 °C. As análises, assim obtidas, fornecem informações fundamentais para o estudo estrutural dos sistemas no qual foi caracterizada a condutividade iônica, já que neste caso procurou-se "congelar" a estrutura existente à temperatura ambiente.

Posteriormente foi realizado um segundo conjunto de análises DSC sobre o sistema PDXL/NaClO<sub>4</sub>. Neste caso, após a fusão completa das fases cristalinas presentes

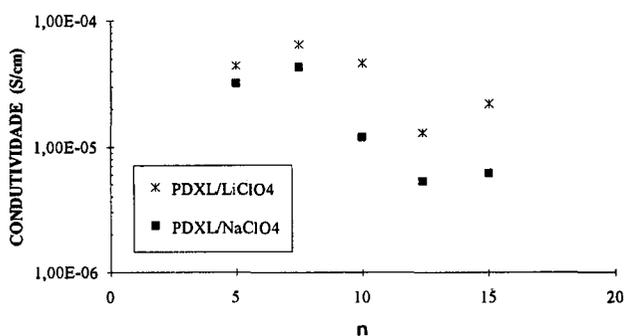
(amostras eram levadas a 100 °C), realizou-se um resfriamento rápido e uma varredura entre -80 e 100 °C nas mesmas condições descritas no parágrafo anterior.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se um sistema monocromador XY triplo da DILOR que permite a investigação das amostras através de um microscópio. Foi utilizado um laser de argônio COHERENT INNOVA 70 operando a 500 mW na linha verde  $\nu_1 = 5145 \text{ \AA}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Condutividade Iônica

A Figura 1 mostra o diagrama de condutividade em função de concentração para amostras PDXL/NaClO<sub>4</sub> e PDXL/LiClO<sub>4</sub> à temperatura ambiente ( $T = 30 \text{ °C}$ ). A faixa de alta concentração ( $n = 15$  até  $n = 5$ ) corresponde a concentrações molares variando de 2 a 4 M aproximadamente (usamos densidade do PDXL puro em nossos cálculos). As condutividades mais elevadas obtidas são respectivamente 4,3 e 6,5  $\times 10^{-5} \text{ S/cm}$  para os percloratos de sódio e lítio e ambas ocorrem em  $n = 7,5$ . O máximo em condutividade, que tínhamos obtido até o momento, era 5,0  $\times 10^{-6} \text{ S/cm}$ , i.e., cerca de 10 vezes inferior aos resultados presentes, para um sistema PDXL/LiClO<sub>4</sub> de peso molecular médio 10.000 a uma temperatura  $T = 30 \text{ °C}$  e a uma concentração  $n = 16$  [7].



**Figura 1** - Condutividade dos sistemas PDXL/NaClO<sub>4</sub> e /LiClO<sub>4</sub> em função da concentração (n foi definida no texto).

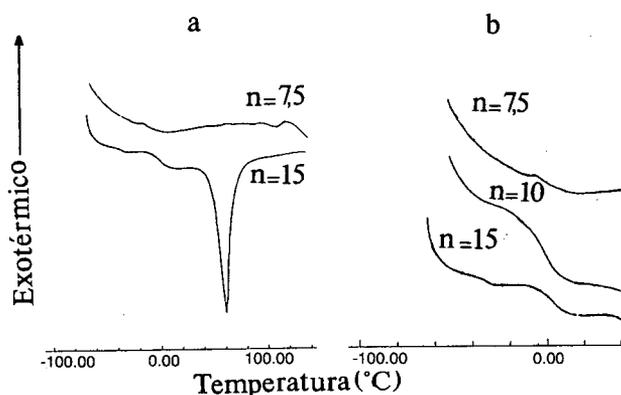
### DSC

Análises DSC das amostras PDXL/NaClO<sub>4</sub>, resfriadas a partir da temperatura ambiente, apresentam temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ), características da estrutura do material caracterizado em condutividade, que estão resumidas na Tabela 1; termogramas típicos são mostrados na Figura 2.

**Tabela 1** - Resultados DSC para PDXL/NaClO<sub>4</sub>.

n	m/m (%)	Tg (°C)	Tm (°C)	Tg' (°C) *
5	40	-12	46 and 106	-3
7,5	31	-18	-	-18
10	25	-20	55	-28
12,5	21	-12	48	-36
15	18	-10	51	-43

\* Obtidas no segundo conjunto de análises DSC em ausência de fase cristalina.



**Figura 2** - Curvas DSC típicas para o sistema PDXL/NaClO<sub>4</sub>, após resfriamento a partir da temperatura ambiente, a) entre -80 e 140 °C (para n = 7,5 foi possível constatar por termogravimetria que o fenômeno endotérmico iniciando-se a 120 °C é degradativo) e b) entre -80 e 40 °C para melhor observação da Tg.

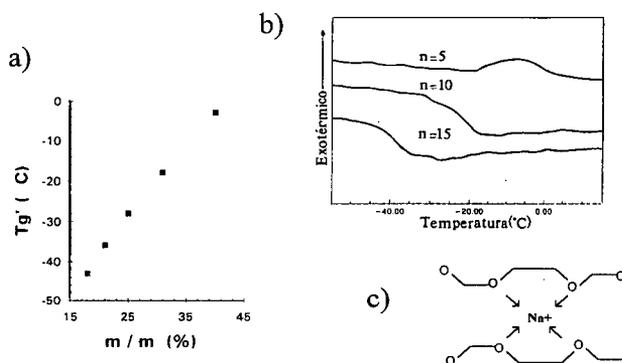
O pico endotérmico, T<sub>m</sub>, na faixa 45-55 °C, pode ser atribuído à fusão do PDXL cristalino. A amostra rica em sódio, n = 5, apresenta T<sub>m</sub> = 106 °C, que pode ser atribuída à fusão do complexo cristalino PDXL/sal. Na faixa de temperatura estudada, a amostra n = 7,5, algumas semanas (4 a 8) após sua preparação, não apresenta evidência de fenômeno de fusão, mas recristalizações lentas nestes materiais são frequentes.

Resultados de DSC para o sistema PDXL/LiClO<sub>4</sub> haviam sido relatados anteriormente e indicam um comportamento semelhante ao do sistema com sódio[3,4]. Para a série caracterizada neste trabalho são igualmente observadas temperaturas de fusão na faixa de 45 a 55 °C para todas as amostras, menos n = 7,5 que apresenta um caráter amorfo dominante, mesmo após 6 meses de sua preparação.

A transição vítrea - T<sub>g</sub> - é influenciada conjuntamente pela cristalinidade dos sistemas e pela formação de ligações cruzadas físico-químicas introduzidas pela presença do sal. Estas ligações originam-se de interações do cátion com a função acetal das cadeias do PDXL [8]. Na realidade observamos valores de T<sub>g</sub> sempre maiores que os observados para as amostras puras do PDXL (T<sub>g</sub> = -59 °C [7]), mas uma análise das variações de T<sub>g</sub> com a composição nestes sistemas semicristalinos deverá ser aprofundada num trabalho posterior. Os parâmetros principais para tal

análise são a densidade de ligações cruzadas e o grau de cristalinidade, parâmetros estes de difícil acesso, tendo em vista as possibilidades de associação entre os íons introduzidos e a evolução lenta dos sistemas em relação à sua cristalização.

O máximo de condutividade observado para a amostra n = 7,5 e o caráter predominantemente amorfo desta amostra são fatos experimentalmente fortemente correlacionados, apesar da complexidade estrutural do sistema em estudo. É reconhecido que a condutividade iônica em polímeros é devida principalmente à sua fase amorfa [9], de tal sorte que frequentemente a condutividade máxima ocorre próxima a composições eutéticas. O estudo de diagramas de equilíbrio de fases de sistemas polímero/sal tem sido desenvolvido através de diversas técnicas, como DSC, difração de raios-X etc [10]. Estes estudos exigem a caracterização de uma série bastante ampla de composições, em condições experimentais especialmente controladas. As dificuldades mais frequentes dizem respeito a diferenças nas histórias térmicas das amostras, a influência da umidade e da temperatura de estocagem, entre outros. Entretanto para alguns sistemas como POE/LiClO<sub>4</sub> e POE/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, foi possível o estabelecimento de diagramas de fase onde são observadas uma ou mais composições eutéticas e formação de complexos cristalinos [11].



**Figura 3** - a) Diagrama Tg' em função da m/m (%) para o sistema PDXL/NaClO<sub>4</sub>, b) curvas DSC típicas, das quais foi extraída Tg' e c) visão esquemática de uma ligação cruzada introduzida pelo cátion metálico.

Com o objetivo de acompanhar efeitos da variação de um único parâmetro, foi desenvolvido neste trabalho o

segundo conjunto de análises DSC sobre as amostras PDXL/NaClO<sub>4</sub>. Neste caso, como a recristalização dos sistemas é lenta, foi possível obter os valores da transição vítrea - Tg' - em ausência de fase cristalina, que estão indicados na Tabela 1. Estes resultados evidenciam um aumento linear de Tg' em função da concentração de sal, como pode ser constatado na Figura 3, provocado exclusivamente pela introdução de ligações cruzadas entre as cadeias, através das espécies iônicas. Uma visão esquemática deste efeito estrutural é apresentado também na Figura 3.

## Raman

A condutividade específica para qualquer material depende do número de portadores de carga (n<sub>i</sub>), da carga (q<sub>i</sub>) e da mobilidade dos portadores (μ<sub>i</sub>).

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i$$

Quando um sal é introduzido em uma matriz polimérica, mantendo-se a temperatura constante, a condutividade iônica aumenta com a concentração devido ao acréscimo no número de portadores de carga (íons), não obstante a condutividade caia a concentrações suficientemente altas. Este é um fenômeno bastante conhecido na área dos eletrólitos poliméricos. Observamos esta característica em sistemas PDXL/sal com n = 5.

Tem sido sugerido que o decréscimo em condutividade é parcialmente devido à formação de pares iônicos ou agregados, pois um par iônico não se desloca sob a ação de um campo elétrico, assim como outros agregados neutros [5]. Na Figura 4 apresentamos uma ilustração destas espécies em meio macromolecular.

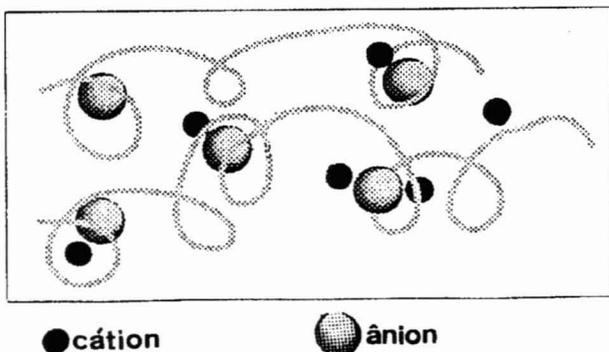


Figura 4 - Íons livres, pares iônicos e "íons triplos" em uma matriz macromolecular.

A técnica de espalhamento Raman tem sido usada para informar a respeito da formação de pares iônicos e agregados em sistemas poliéter/sal. Determinações quantitativas do grau de formação de associações iônicas têm sido obtidas a partir de estudos sobre os modos de estiramento simétricos de vibrações internas

de ânions moleculares [5]. O estudo é realizado ajustando o modo de vibração de ânions, tais como ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, entre outros. Observa-se, então, além da evolução da intensidade, o alargamento da linha de estiramento em função da concentração inclusive com a caracterização de seu desdobramento. Estes efeitos são relacionados à formação de espécies aniônicas associadas, cujo modo de vibração é deslocado em relação às espécies livres. O desdobramento da linha provoca a necessidade de ajuste do modo de estiramento simétrico do ânion, com duas ou mais lorentzianas. Um material estudado com esta abordagem é o poli(óxido de propileno)/sal que apresenta linhas ν<sub>1</sub> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) respectivamente centradas em 931 e 930 cm<sup>-1</sup> nos sistemas /LiClO<sub>4</sub> e /NaClO<sub>4</sub> [12]. Espectros Raman obtidos nestes sistemas exigiram duas lorentzianas para o ajuste para concentrações n ≤ 20. A lorentziana, em frequências inferiores, é associada aos íons livres e aquela a frequências superiores aos pares iônicos, respectivamente. Desta maneira, a cada concentração de sal caracterizada, é proposta a relação entre a quantidade de íons livres e pares iônicos. Alguns outros sistemas (por exemplo com sais de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) necessitam ajustes com mais de duas lorentzianas e portanto caracterizando, da mesma forma, a proporção de agregados como íons triplos e outros [13].

A Figura 5 apresenta espectros Raman de sistemas PDXL puro e PDXL/MClO<sub>4</sub>, os quais mostram o modo de vibração ν<sub>1</sub> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) que ocorre aproximadamente a 935 cm<sup>-1</sup>. Chegamos a observar apenas um pequeno desvio na frequência deste modo para os dois sistemas estudados: a linha está centrada em 935 cm<sup>-1</sup> em amostras LiClO<sub>4</sub> e em 937 cm<sup>-1</sup> em amostras NaClO<sub>4</sub>. Linhas PDXL - ν<sub>1</sub> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) puderam ser ajustadas adequadamente, usando-se apenas uma lorentziana para toda a série n = 15 a 5 e a intensidade das linhas apresenta variação discreta. Preparou-se, então, uma amostra muito concentrada n = 3 (50 m/m (%)) do PDXL/LiClO<sub>4</sub> afim de testar especificamente o comportamento do sistema em termos de associações iônicas. São apresentados na Figura 6 os pontos experimentais e os ajustes do estiramento simétrico do ânion perclorato. O melhor ajuste de ν<sub>1</sub> (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) para n = 3

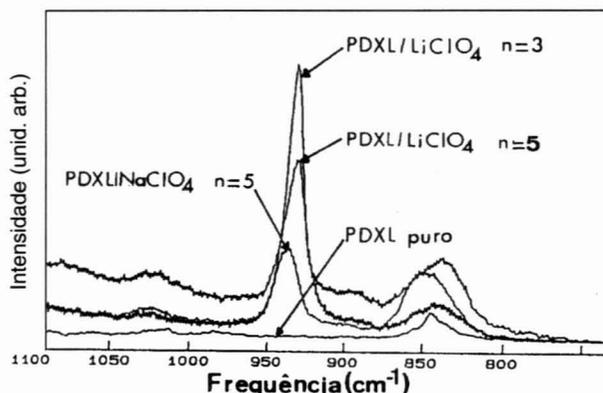
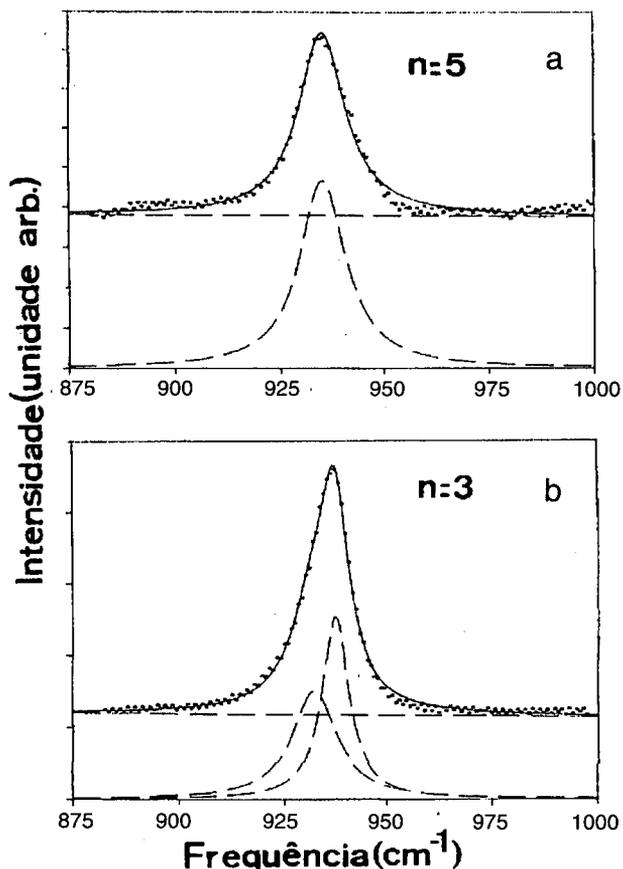


Figura 5 - Comparação de espectros Raman de sistemas PDXL puro e PDXL/LiClO<sub>4</sub>, /NaClO<sub>4</sub>.

foi obtido utilizando duas lorentzianas, mas não é observado um desdobramento nítido em duas linhas deste modo de vibração para os sistemas com PDXL.



**Figura 6** - Pontos experimentais e ajuste (linha cheia) da região espectral do  $\nu_1$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) para o PDXL/ $\text{LiClO}_4$ : a)  $n = 5$ , linha centrada em  $935 \text{ cm}^{-1}$  com largura de  $6,78 \text{ cm}^{-1}$ ; b)  $n = 3$ ; primeira linha centrada em  $932 \text{ cm}^{-1}$  com largura de  $6,53 \text{ cm}^{-1}$  e segunda linha centrada em  $937 \text{ cm}^{-1}$  com largura de  $3,95 \text{ cm}^{-1}$ .

Este interessante resultado parece indicar que a capacidade de solvatação da cadeia polimérica do PDXL é superior à do poli(óxido de propileno), pois mesmo amostras bastante concentradas ( $n = 5$ ) não evidenciam interações íon-íon, como a formação de pares iônicos, pelo menos no que diz respeito à análise do modo de estiramento simétrico do ânion. O fato de o PDXL apresentar uma relação de número de oxigênios/número de carbonos, na cadeia macromolecular, superior ao poli(óxido de propileno) pode efetivamente contribuir para uma maior capacidade de solvatação do cátion, dificultando a formação do par iônico. Estes estudos estão sendo aprofundados atualmente em nosso laboratório.

### CONCLUSÃO

O sistema PDXL/ $\text{NaClO}_4$ , assim como PDXL/ $\text{LiClO}_4$ , apresentou característica semicristalina na faixa de  $n = 5$  até 15, com exceção de  $n = 7,5$ . A

condutividade máxima foi observada para a amostra  $n = 7,5$  ( $\sigma = 4,3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ). Transições vítreas, obtidas em ausência de fase cristalina, aumentam linearmente com a concentração em sal tendo em vista a introdução de ligações cruzadas, através das interações dos cátions com a cadeia macromolecular. Espectros Raman obtidos para sistemas PDXL/ $\text{MClO}_4$  ( $M = \text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) apresentaram linhas do modo de estiramento simétrico do ânion  $\nu_1$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) centradas em  $935$  ( $\text{LiClO}_4$ ) e  $937$  ( $\text{NaClO}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Estas linhas Raman, obtidas para os sistemas na faixa de concentrações estudadas (18 a 40 m/m (%)), foram ajustadas usando-se uma única lorentziana, indicando a presença majoritária de espécies aniônicas livres, ou com fraca interação com o cátion solvatado pelo polímero.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. R.F.S. Freitas (Depto de Eng. Química/UFMG) pelas medidas DSC. N.H.L. agradece ao CNPq pela bolsa. Este trabalho foi realizado com o auxílio financeiro da PRPq/UFMG e o apoio dos colegas/pesquisadores do Depto de Química da UFMG.

### REFERÊNCIAS

- [1] ARMAND, M. - *Advanced Materials*, 2(6/7), 278 (1990).
- [2] OHNO, H. - *Electrochim. Acta* 37(9), 1649 (1992).
- [3] GOULART, G., SYLLA, S., SANCHEZ, J.Y., ARMAND, M., "Proc. Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes", B. Scrosati (Ed.), p. 99, Elsevier, London (1990).
- [4] GOULART, G., SANCHEZ, J.Y., ARMAND - *Electrochim. Acta*, 37(9), 1589 (1992).
- [5] TORELL L.M., SCHANTZ, S. - "Polymer Electrolyte Reviews-2", J.R. MacCallum and C.A. Vincent (Ed.), p. 1, Elsevier, London (1989).
- [6] ALAMO, R., FATOU, J.G., BELLO A. - *Polymer Journal* 15 (7), 491 (1983).
- [7] GOULART SILVA, G. - Thesis INP, Grenoble, França (1992).
- [8] LE NEST, J.F., GANDINI, A., CHERADAME, H. - *Br. Polym. J.* 20, 253 (1988).
- [9] BERTHIER, C., GORECKI, W., MINIER M., ARMAND, M.B., CHABAGNO, J.M. RIGAUD P. - *Solid State Ionics* 11, 91 (1983).
- [10] FAUTEUX, D., "Polymer Electrolyte Reviews-2", J.R. MacCallum and C.A. Vincent (Ed.), p. 121, Elsevier, London (1989).
- [11] VALLÉE, A., BESNER, S., PRUD'HOMME, J. - *Electrochim. Acta*, 37(9), 1579 (1992).
- [12] FRECH, R., MANNING, J.P., *Electrochim Acta* 37(9), 1499 (1992).
- [13] SCHANTZ, S., SANDAHL J., BORJESSON L., TORELL, L.M., STEVENS, J.R., *Solid State Ionics*, 28/30, 1047 (1988).