

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS
POLIMÉRICOS A PARTIR DE PAN/PVA PARA UTILIZAÇÃO EM BATERIAS
RECARREGÁVEIS DE LÍTIU**

Luis Carlos Teixeira de Morais

Fábio Augusto do Amaral

Deividi Marcio Marques

Régis Marcus Sousa

Sheila Cristina Canobre

RESUMO

O presente trabalho visou a preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos, na forma de filmes finos, utilizando um copolímero a base de poliácrlonitrila (PAN) e poliacetato de vinila (PVA) como matriz polimérica para o plastificante carbonato de etileno/carbonato de dimetileno (EC/DMC 1:1 V/V), contendo diferentes porcentagens de LiClO₄ dissolvidas nesta matriz, de modo que pudessem ser utilizados em baterias recarregáveis de lítio. Neste estudo utilizou-se o processo de inversão de fases do gel polimérico por imersão direta em acetona e em atmosfera saturada de acetona para produção de filmes finos sólidos, autossustentáveis e com propriedades eletroquímicas compatíveis com baterias recarregáveis de íons lítio. As micrografias de MEV dos filmes revelaram poros em escala micrométrica (2 µm) distribuídos no interior e na superfície da cadeia polimérica e os difratogramas de raios-X dos ESP's revelaram filmes com comportamento predominantemente amorfo, favoráveis ao processo de condução iônica. Os filmes obtidos apresentaram baixas temperaturas de transição vítrea (de -64°C a -58 °C), com aumento da *T_g* em função do acréscimo na quantidade de sal de lítio, indicando enrijecimento da cadeia polimérica. Os termogramas dos filmes mostraram uma boa estabilidade térmica (com início do processo de degradação acima de 300 °C), maior que a apresentada pelos géis poliméricos. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas vibracionais características do copolímero PAN/PVA. Os filmes finos (espessura média de 20 µm) apresentaram condutividade iônica na ordem de 10⁻⁷ S cm⁻¹ e 10⁻⁹ S cm⁻¹, para os filmes obtidos em atmosfera saturada de acetona e por imersão direta em acetona, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrólito sólido polimérico, baterias de íons lítio, inversão de fase, poliácrlonitrila e poliacetato de vinila.

ABSTRACT

This work reports the preparation and characterization of solid polymer electrolytes in the form of films, using a copolymer-based polyacrylonitrile (PAN) and poly (vinyl acetate) (PVA) as polymer matrix for ethylene carbonate / dimethylene carbonate (EC / DMC 1:1 V/V) plasticizer containing different percentages of LiClO₄ dissolved in this matrix, for application in rechargeable lithium batteries. In this study the process of phase inversion gel polymer was made by immersion in acetone and in saturated atmosphere of acetone for production solid and thin films, with mechanical resistance and electrochemical properties compatible with lithium ion batteries. Micrographs revealed pores in micrometer scale (2 μm) distributed inside and on the surface of the polymer chain and X-ray diffraction patterns of ESP's revealed predominantly behavior amorphous of films, favorable to the process of ionic conduction. The films showed low glass transition temperatures (between -64 ° C and -58 ° C) with an increase in *T_g* due to the increase in the amount of lithium salt, indicating stiffening of the polymer chain. The thermograms showed good thermal stability (degradation process above 300 °C) higher than that presented by polymeric gels. The infrared spectra showed characteristic vibrational bands of the copolymer PAN / PVA. Thin films (average thickness of 20 μm) showed ionic conductivity values on the order of 10⁻⁷ S cm⁻¹ and 10⁻⁹ S cm⁻¹, for saturated atmosphere of acetone and by immersion in acetone methodologies, respectively.

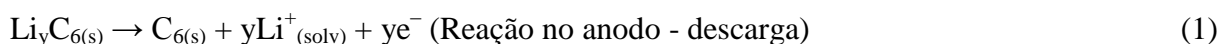
KEYWORDS: solid polymeric electrolyte, lithium ion batteries, phase inversion, polyacrylonitrile and poly (vinyl acetate).

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a difusão de equipamentos eletroeletrônicos portáteis, como computadores, celulares, câmeras fotográficas, intensificou a tendência de miniaturização dos mesmos, aumentando assim a necessidade de baterias menores, com massa reduzida, maior durabilidade, alta segurança e baixo potencial de agressão ao meio ambiente quando descartadas (SCROSATI, 1995 *apud* AMARAL, 2005, p. 1). Diante desse cenário há a necessidade do aumento das pesquisas nessa área para o desenvolvimento de novos materiais para utilização em baterias a fim de atender as exigências desse mercado em expansão.

As baterias podem ser diferenciadas uma das outras, tendo em conta a maneira como funcionam, sendo classificadas como primárias ou secundárias. As baterias primárias se distinguem do segundo grupo por serem não recarregáveis. Já as baterias secundárias são recarregáveis, ou seja, podem ser reutilizadas muitas vezes pelos usuários, tendo que suportar, obrigatoriamente, no mínimo 300 ciclos completos de carga e descarga mantendo 80% de sua capacidade (BOCCHI *et al.*, 2000). De maneira simplificada, as baterias secundárias podem ser vistas como um dispositivo eletroquímico que armazena energia na forma química e converte esta na forma de energia elétrica durante os ciclos de descarga, ocorrendo o inverso durante os ciclos de carga (HELVAJIAN, 1999).

Terá destaque neste trabalho as baterias secundárias de íons lítio, assim denominadas, pois apresentam estes íons no eletrólito na forma de sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos (BOCCHI *et al.*, 2000). Esse sistema apresenta dois eletrodos formados por compostos de intercalação (estrutura lamelar) um agindo como fonte de íons lítio e outro como receptor, durante os processos de carga e descarga (SILVA *et al.*, 2005), conforme representado na Figura 1 (AMARAL, 2005). As reações envolvidas no processo de descarga de uma bateria de íons lítio estão descritas nas equações 1, 2 e 3.



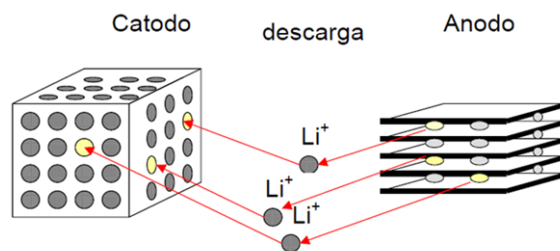


Figura 1 - Representação simplificada do processo de descarga em uma bateria secundária de íons lítio.

Entre os eletrodos encontra-se o eletrólito, que age como um transportador dos íons lítio. Os eletrólitos compatíveis com baterias de lítio podem ser sólidos, líquidos, poliméricos gelificados e poliméricos sólidos (ESP). Entre as características desejáveis para um efetivo funcionamento de uma bateria secundária estão: altas densidades de potência e energia, maior reversibilidade nos processos eletroquímicos, elevada eficácia nos processos de carga e descarga e menor impacto ambiental. (SILVA *et al.*, 2005).

1.1 ELETRÓLITOS SÓLIDOS

Esse grupo chamado de eletrólitos sólidos, também denominados condutores iônicos rápidos ou condutores supersônicos devido aos seus altos valores de condutividade, consistem em um conjunto de íons, ânions ou cátions, que podem se mover livremente na matriz. Tais materiais foram os primeiros eletrólitos sólidos estudados e têm frequentemente estruturas cristalinas muito específicas, nas quais existem camadas ou túneis abertos, ao longo dos quais os íons podem se mover. Os valores de condutividade desses materiais são análogos aos observados para os eletrólitos líquidos, sendo um exemplo a condutividade proporcionada pelo íon Na^+ em β -alumina que apresenta o valor de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente (PASTORE, 2001).

Há um grande interesse por parte dos pesquisadores no estudo das propriedades desses eletrólitos, na busca de novas áreas de aplicações em dispositivos eletroquímicos de estado sólido e no desenvolvimento de novos exemplos desse tipo de material, com maior facilidade de processamento. Este tipo de eletrólito sólido apresenta condução iônica rápida, pois possui alta concentração de carregadores, alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais e tem uma baixa energia de ativação para movimentação de seus íons. Para que possua uma maior condutividade o eletrólito deve ter compatibilidade química com os componentes da célula, além de possuir um baixo custo e facilidade de produção (GUSSO, 2008).

Nos casos dos dispositivos compostos por eletrólitos sólidos pode coexistir condutividade mista (iônica e eletrônica), restrita para sólidos inorgânicos, o que os distingue dos dispositivos com eletrólitos líquidos. No caso deste último também não há a seleção das espécies, com carga e/ou neutras, a serem transportadas, já no caso dos sólidos há uma alta seletividade das espécies iônicas que serão movidas e que serão responsáveis pela condução iônica (BARIL *et al.*, 1997).

1.2 ELETRÓLITOS LÍQUIDOS

Os eletrólitos líquidos foram os primeiros eletrólitos compatíveis com lítio desenvolvidos para utilização em baterias recarregáveis de lítio ou íons lítio. O eletrólito líquido leva a formação de sais de lítio passivantes na superfície do anodo, atuando como uma interface de eletrólito sólido (SEI). Este filme passivante embora atue como proteção do anodo, pode vir a causar problemas de queda de capacidade específica caso a espessura do filme aumente (AMARAL, 2005).

Ao se comparar os eletrólitos poliméricos sólidos com os sistemas eletrolíticos líquidos, soluções de sais de lítio em solventes apróticos, pode-se afirmar que os líquidos apresentam um problema de instabilidade com relação à oxidação dos solventes orgânicos em contato com o catodo, devido seu caráter altamente oxidante, limitando seu período de vida útil. Além disso, há dificuldades ao se tratar da volatilidade dos solventes orgânicos, na miniaturização das baterias com esse tipo de eletrólito além de riscos de vazamentos do mesmo (SILVA *et al.*, 2005).

Outro problema inerente às baterias que utilizam eletrólitos líquidos é seu uso em altos potenciais de carga (superiores a 4 V *vs.* Li/Li⁺). Eletrólitos preparados pela dissolução de um sal de lítio em uma mistura de solventes orgânicos com elevada estabilidade em altos potenciais (cerca de 5 V *vs.* Li/Li⁺) já foram desenvolvidos para eliminar ou minimizar este problema, porém estes eletrólitos não satisfaziam o requisito de alta performance em baixas temperaturas (GUYOMARD; TARASCON, 1995 *apud* AMARAL, 2005, p. 22).

1.3 ELETRÓLITOS POLÍMERICOS

Eletrólitos poliméricos são, de modo simplificado, sistemas formados por polímero e sal, nos quais este interage com o polímero, que atua como solvente para o sal, fazendo com que este parcialmente se dissocie na matriz polimérica e que o sistema assumira um

comportamento de eletrólito. Para que o sal dissocie na matriz é preciso que sua energia de rede seja inferior a energia relativa às interações polímero/sal (ARMOND, 1999).

Para permitir a formação de ligações entre o cátion dos sais metálicos e as unidades solvatantes da cadeia polimérica é necessária a presença de heteroátomos (-O, -S, -N, -P) na cadeia principal e uma distância ideal entre os centros de coordenação (ARMOND, 1999).

Os primeiros eletrólitos poliméricos foram estudados na década de 70 e eram baseados em poli (óxido de etileno) (PEO) em conjunto com sais inorgânicos e sua aplicação em células eletroquímicas foi efetivada por Armand (ARMAND, 1986). O PEO apresenta alto poder de solvatação de sais iônicos, porém não apresenta valores satisfatórios de condutividade, ordem de 10^{-7} S cm⁻¹, em comparação aos eletrólitos líquidos, à temperatura ambiente (SLANE, 1994).

Há muitas vantagens e motivos para utilização de membranas poliméricas como componentes eletrolíticos. Os filmes poliméricos, além de atuarem como eletrólitos realizam também a função de separador dos eletrodos, diminuindo o crescimento dendrítico de lítio durante os ciclos de recarga, mantendo a eficiência energética da bateria e minimizando riscos de problemas elétricos. Devido a sua flexibilidade os eletrólitos poliméricos se adaptam melhor às variações de volume que acontecem no interior da bateria durante as ciclagens. Apresentam menor reatividade com os materiais do eletrodo e aumentam a segurança da bateria, em relação a choques, vibrações e deformações, por se tratarem de materiais de natureza sólida (AMARAL, 2005). Além disso, são a base para o desenvolvimento de novos tipos de dispositivos que não apresentam riscos de vazamentos de líquidos corrosivos, inflamáveis, ou tóxicos, sendo possível ainda sua produção através de fundamentos da tecnologia de películas de laminação (SCROSATI *et al.*, 2000).

Mesmo com várias características que tornam sua utilização viável, os eletrólitos poliméricos necessitam satisfazer algumas condições para serem empregados em baterias de íon lítio: devem possuir alta condutividade iônica à temperatura ambiente, número de transferência de carga próximo ao valor unitário, estabilidade térmica para que possam ser utilizados em aparelhos portáteis, estabilidade eletroquímica ente potenciais 0 e 4,5 V vs. Li/Li⁺, estabilidade química quando colocados entre os eletrodos (formação de uma camada passivante com espessura estabilizada) e compatibilidade com os materiais anódicos e catódicos (AMARAL, 2005).

1.3.1 ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS GELIFICADOS

Os géis poliméricos são eletrólitos que possuem grande quantidade de plastificante adicionada à sua composição, constituindo um sistema com uma rede polimérica rica em solvente. Estes foram os primeiros materiais utilizados como alternativa para substituição dos eletrólitos líquidos. Estes sistemas apresentaram bom desempenho em relação a mobilidade iônica e alta concentração de portadores de carga, contudo não se mostraram adequados quanto à sua estabilidade química e eletroquímica (FAUTEX *et al.*, 2004 *apud* MACHADO, 2004, p. 1).

Devido a sua estrutura híbrida, géis poliméricos possuem tanto as propriedades coesivas de eletrólitos sólidos como as propriedades difusivas de transporte de líquidos. A condução iônica dos eletrólitos poliméricos gelificados ocorre através do solvente, sendo a matriz polimérica utilizada apenas para aumentar resistência mecânica (AMARAL *et al.*, 2006).

1.3.2 ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS (ESP)

Eletrólitos sólidos poliméricos é uma nova classe de condutores iônicos que apresentam sais dissolvidos em uma matriz polimérica, possuindo algumas propriedades, tais como caráter amorfo, capacidade de solvatar íons, baixa temperatura de transição vítrea, estabilidade eletroquímica e dimensional, resistência mecânica e possibilidades de formar filmes finos (NEYERTZ; BROWN, 1972; CHANDRASEKHAR, 2004 *apud* MACHADO, 2004, p. 1).

Alguns dos principais requisitos para um bom resultado e a disponibilidade de eletrólitos poliméricos com condutividade que se aproxima com a dos eletrólitos líquidos comuns é a garantia da baixa queda ôhmica, boa compatibilidade interfacial com os materiais do eletrodo, a qual é facilitada pelas características elastôméricas, e uma ampla janela de estabilidade eletroquímica para utilização de cátodos de alta tensão (ARMAND, 1986; AMARAL *et al.*, 2006).

Os eletrólitos sólidos poliméricos contrastam com os condutores iônicos sólidos usuais baseados em cerâmicas como β -alumina sódica, vidros e cristais inorgânicos, no que diz respeito ao modo de transporte de carga e ao valor da condutividade iônica que é de 100 a 1.000 vezes menor, no caso dos polímeros (SILVA *et al.*, 2005). Isso é explicado devido à lenta movimentação das cadeias da matriz polimérica (ARMAND, 1986).

Já quando se utiliza um eletrólito líquido, a bateria deve ser configurada com a finalidade de prevenir vazamentos deste, além de ser necessário um separador entre o cátodo e

o anodo para evitar curto-circuito na bateria. A massa e o volume ocupado por este separador diminuem a energia específica da bateria. De outra forma, quando se faz uso de um eletrólito sólido polimérico (ESP) há uma redução na massa final e no do custo de produção. Com efeito, a substituição de eletrólitos líquidos comuns por uma membrana polimérica condutora de íons mostra ser um grande avanço com combinação de alta energia e durabilidade (DIAS *et al.*, 2000).

Eletrólitos poliméricos podem ser preparados como filmes muito finos e ainda assim possuir grande área superficial de alto rendimento e densidades de potência. Uma vantagem de um eletrólito sólido e flexível é sua capacidade para permitir a sua utilização em diferentes configurações de bateria. Em uma bateria reversível, um eletrólito flexível pode acomodar as variações de volume que ocorrem durante os ciclos de carga e descarga além de aumentar a segurança das baterias, prevenindo até explosões, caso ocorra aumento inesperado da temperatura interna (SLANE, 1994). Entretanto, ainda há alguns inconvenientes em relação ao uso destes eletrólitos, a garantia de um contato satisfatório na interface eletrodo/eletrólito e a baixa condutividade iônica à temperatura ambiente (CUNHA, 2005).

O mecanismo de condução nos eletrólitos poliméricos sólidos está diretamente relacionado ao movimento segmental da cadeia polimérica, em que os íons apresentam um deslocamento aleatório entre os sítios adjacentes, obedecendo a uma dinâmica criada pela cadeia polimérica (CUNHA, 2005), por isso a necessidade de uma baixa temperatura de transição vítrea (T_g) para aumentar a mobilidade da cadeia.

A condutividade iônica pode ser influenciada pela concentração de sal dissolvida na matriz polimérica fazendo com que o número de portadores de carga aumente e consequentemente a condutividade. No entanto, o aumento da concentração de sal no eletrólito, acima de certo valor limite característico do sistema, pode provocar enrijecimento da cadeia e aumento da temperatura de transição vítrea, devido interações do tipo íon-dipolo permanente entre o íon metálico do sal e os heteroátomos da cadeia polimérica. Uma alta concentração de sal provoca ainda interações entre os íons formando pares iônicos neutros, diminuindo assim a quantidade de portadores de carga para promover a condução (DANCZUK, 2007).

Entre os métodos que têm sido estudados para modificar a estrutura do eletrólito polimérico e assim obter propriedades elétricas e mecânicas favoráveis estão a sintetização de novos polímeros, utilização de blendas poliméricas, adição de plastificantes, etc (AHMAD, 2011). Plastificantes são por definição substâncias com massa molecular baixa e com interações do tipo primárias, ligações iônicas, ligação de hidrogênio ou de van der Waals com

o polímero, que proporcionam o aumento da condutividade iônica, aumentando o poder de solvatação do sal e a mobilidade do íon através do filme polimérico, além de melhorar o contato entre o eletrólito e o eletrodo (VIEIRA *et al.*, 2007 *apud* MOTA, 2010, p.26; CUNHA, 2005). A disponibilidade e permanência dos plastificantes na matriz polimérica dependem da volatilidade destes, da sua compatibilidade e miscibilidade com o polímero.

Para obtenção dos eletrólitos poliméricos neste trabalho foram utilizados plastificantes, os quais foram utilizados para redução do grau de cristalinidade da cadeia polimérica e diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero na matriz, pelo aumento isotérmico na entropia configuracional do sistema, aumentando assim o poder de solvatação do sal e a mobilidade do íon através do polímero (BANDARA *et al.*, 2004 *apud* MACHADO, 2004, p. 12 ; CUNHA, 2005).

1.4 POLIACRILONITRILA/ACETATO DE POLIVINILA (PAN/PVA)

Para este trabalho, o copolímero PAN/PVA (94%/6%) foi escolhido devido às suas propriedades hidrofóbicas, por ser de baixo custo e fácil acesso, pois é amplamente utilizado em indústrias têxteis como precursor de fibras acrílicas. Além disso, esse copolímero pode ser obtido com outro grau de pureza (VIEIRA, 2009).

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular da PAN, em três dimensões, na forma de um homopolímero e na forma de um copolímero de poliacrilonitrila com poliacetato de polivinila.

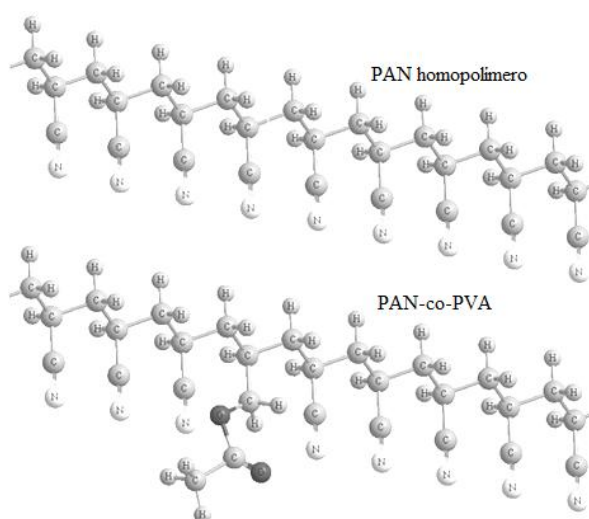


Figura 2 - Ilustração do polímero de PAN na forma de homopolímero e copolímero de PAN/PVA (<http://www.quimlab.com.br>).

Em trabalhos prévios realizados por Amaral *et al.* (2006), eletrólitos à base do copolímero poli(acrilonitrila)/poli(acetato de vinila) (PAN/PVA), foram obtidos com vários plastificantes, como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) e carbonato de dimetileno (DMC) e apresentaram valores de condução iônica na ordem de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ e estabilidade eletroquímica até 4,5 V *vs.* Li^+ , porém obtidos na forma de géis. Assim, investigou-se eletrólitos sólidos poliméricos constituídos por poli(acrilonitrila)/poli(acetato de polivinila) (PAN/PVA) como copolímero, solução de EC/DMC como plastificante e perclorato de lítio (LiClO_4) como sal iônico incorporado na matriz polimérica (AMARAL *et al.*, 2006). Para o presente trabalho, além da influência da quantidade de sal de lítio na matriz polimérica duas técnicas de obtenção de filmes finos por inversão de fases foram investigadas, por imersão direta em não solvente e atmosfera saturada de não solvente.

1.5 INVERSÃO DE FASES

O termo “inversão de fases” é normalmente utilizado para descrever o processo de separação de fases. Por meio dessa técnica a solução de polímero inicialmente homogênea torna-se termodinamicamente instável e separa-se em duas fases, uma rica e outra pobre em polímero. A fase pobre forma os poros da membrana e a fase rica forma a estrutura sólida da membrana. A troca de difusão do solvente e não solvente no substrato polimérico é o mecanismo básico de formação da membrana. Esse processo de inversão de fase pode vir a favorecer o transporte iônico através da migração de íons entre os poros formados (JAVIYA, 2008).

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

Embora praticamente as membranas produzidas para utilização em diversos casos apresentem estrutura assimétrica, algumas membranas podem ser preparadas com estruturas simétricas. Essa simetria pode ser proporcionada por irradiação com partículas de alta energia ou pela submissão do polímero a um ambiente saturado de vapor de não solvente. Neste último caso, a solução de polímero e solvente é levada para um ambiente saturado de vapor de

não solvente, no qual as moléculas do não solvente se difundem através do filme proporcionando a formação de poros no polímero (KHULBE *et al.*, 2008).

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram a preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos, na forma de filmes finos, empregando o copolímero de PAN/PVA como matriz polimérica, e a mistura dos solventes EC/DMC como plastificantes dissolvidos com diferentes porcentagens de sal de lítio dissolvido na matriz, utilizando as técnicas de inversão de fases do gel polimérico por imersão direta em não solvente e em atmosfera saturada de não solvente, para formação de poros nos filmes, visando aplicá-los em baterias secundárias de íons lítio.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS

Os eletrólitos sólidos foram sintetizados a partir da diluição da matriz polimérica composta por poliácridonitrila (PAN) e o poliacetato de vinila (PVA), em solução de carbonato de etileno (EC, Aldrich; 98%) e carbonato de dimetileno (DMC, Aldrich; 99%) 1:1 (V/V), sob agitação constante e aquecimento até a temperatura de 80 °C, variando as proporções dissolvidas de perclorato de lítio (LiClO₄, Aldrich; 99%), visando a comparação de resultados, com fins de uso dos eletrólitos em baterias. A Figura 3 apresenta várias etapas durante a produção dos eletrólitos sólidos.

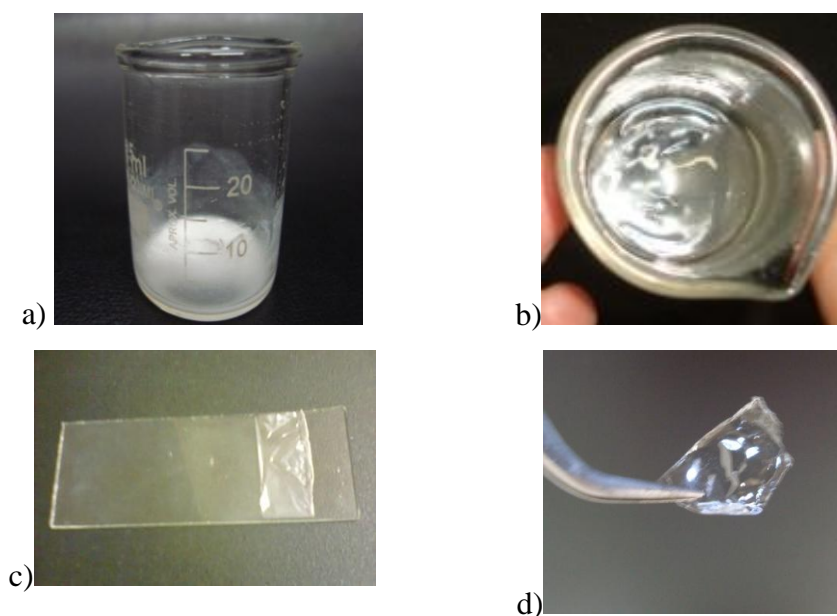


Figura 3 - Fotos da mistura do copolímero PAN/PVA com EC/DMC e LiClO_4 a) à temperatura ambiente e b) após agitação e aquecimento. Foto da placa contendo o filme após inversão de fase c) por imersão em não solvente e d) foto do eletrólito sólido polimérico.

3.2 INVERSÃO DE FASE POR IMERSÃO DIRETA EM NÃO SOLVENTE

Pela técnica de inversão de fase por imersão direta em não solvente, o gel obtido foi espalhado em placas de vidro que foram mergulhadas, ainda a quente, em não solvente apropriado, acetona, dando origem ao referido filme, um polímero transparente, fino e resistente.

3.3 INVERSÃO DE FASE EM ATMOSFERA SATURADA

Para inversão de fases em atmosfera saturada de não solvente, o gel obtido foi espalhado em placas de vidro, preaquecidas, que foram colocadas, ainda a quente, em atmosfera saturada de não solvente para obtenção de filmes porosos e mantidas neste ambiente por 168 h. Posteriormente, para completa remoção do não solvente, os filmes foram secos sob vácuo por 72 h. A esquematização do procedimento para a produção dos eletrólitos sólidos poliméricos é mostrada na Figura 4.

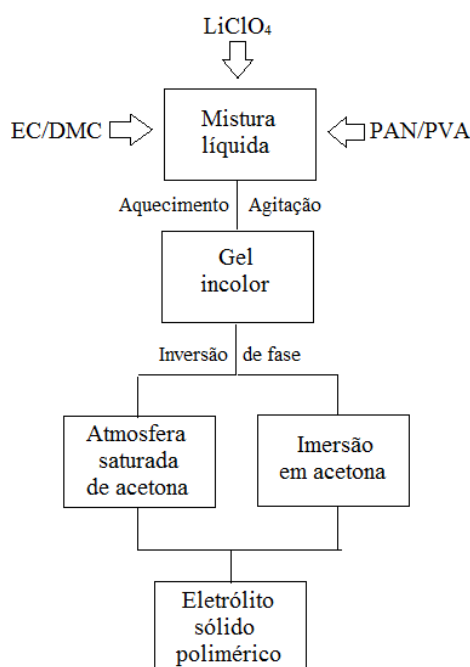


Figura 4 - Fluxograma ilustrativo da preparação dos ESP's.

3.4 MEDIDA DA ESPESSURA DO ELETRÓLITO SÓLIDO POLIMÉRICO

A medida da espessura dos eletrólitos sólidos poliméricos foi realizada com um Medidor de Espessura Digital da marca Pantec, o qual apresentava resolução de 1 μm e faixa nominal de 12 mm. O valor da espessura dos filmes finos é importante para determinação da condutividade dos mesmos.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias dos eletrólitos foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi, modelo 3000, ampliando-se as imagens em 5000 e 10000 vezes com aceleração de Voltagem de 5 kV e 10 kV. As micrografias foram feitas da superfície e da seção transversal dos filmes, os quais foram fraturados após sua imersão em nitrogênio líquido.

3.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

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

3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Os ESP's foram investigados por DSC a fim de verificar qual a influência da quantidade de sal de lítio na temperatura de transição vítrea, T_g , da matriz polimérica. A técnica também foi utilizada para os processos endotérmicos/exotérmicos envolvidos durante o aquecimento do polímero (fase policristalina, fase amorfa etc).

Os termogramas (DSC) foram obtidos utilizando o calorímetro diferencial de varredura DSC204 da NETZSCH, obedecendo a seguinte rotina: resfriamento da temperatura ambiente a 0 °C, utilizando banho de gelo, e de 0 a -100 °C, utilizando nitrogênio líquido. Em seguida será realizado um aquecimento de -100 a 250 °C e finalmente a amostra será resfriada a temperatura de 20 °C. A velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ será utilizada em toda rotina.

3.8 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As caracterizações térmicas por análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas para avaliar a perda de massa e os eventos energéticos (endo/exotérmicos). A caracterização térmica foi realizada num equipamento DTG-60H Shimadzu Simultaneous DTA-TG apparatus. A rotina de aquecimento se deu da temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) até 850 °C à taxa de 10 °C min⁻¹ utilizando atmosfera de N₂.

3.9 CARACTERIZACAO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de IV-TF foram obtidos em um equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE-21 *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*, na região de 600 a 4000 cm⁻¹. As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para verificação dos principais modos vibracionais que indiquem as ligações existentes na estrutura da cadeia polimérica e as possíveis interações entre íons lítio e a matriz polimérica.

3.10 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica dos ESPs foi realizada utilizando uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável, utilizando teflon na borda do eletrodo como suporte para o eletrólito, como ilustrado na Figura 5. As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N, com

módulo FRA (*Analyse Frequency Response*) interfaciado a um microcomputador para aquisição e registro dos dados, e controlado pelo GPES software. A região de frequência analisada foi de 10^{-1} a 10^5 Hz, com amplitude de 0,01 V, à temperatura ambiente.

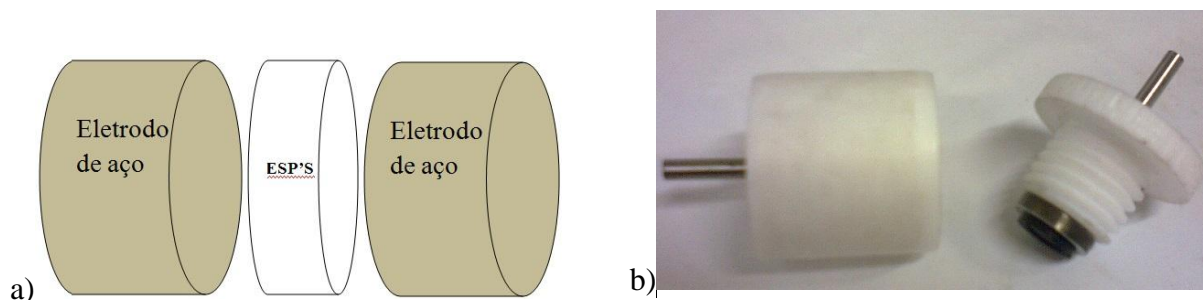


Figura 5 – Ilustração da a) célula eletroquímica utilizada nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica do sistema AÇO INOXIDÁVEL | ESP | AÇO INOXIDÁVEL e b) foto da célula eletroquímica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os géis a base de poliacrilonitrila (PAN) possuem elevados valores de condutividade iônica, porém não apresentam muita sustentação mecânica. Devido a isso neste estudo, foi utilizado o copolímero de PAN com acetato de polivinila (PVA), pois esse oferece as vantagens de ser de produção nacional, apresenta baixo custo, fácil acesso, além de possuir propriedades hidrofóbicas, sendo útil para aplicações em meios não aquosos, como eletrólitos para baterias de íons lítio. O carbonato de dimetileno (DMC) oferece uma ampla janela de estabilidade eletroquímica, propiciando o uso deste plastificante para fabricação de baterias de íons lítio que atingem altos potenciais (AMARAL, 2005).

Segundo Amaral (2005), a termogravimetria do copolímero de PAN/PVA não apresentou perda de massa até a temperatura de 197 °C, garantindo assim que durante o procedimento para obtenção do gel polimérico não há nenhuma perda de material.

A mistura imediata EC/DMC com LiClO_4 e PAN/PVA (94%/6%, Crylor Radici) apresentava coloração esbranquiçada inicialmente, transformando-se em um gel incolor e viscoso ao ser aquecido.

Acerca da produção de filmes finos com sustentação mecânica há dificuldades na sua produção. A princípio, o gel era aplicado sobre as placas de vidro com o auxílio de um bastão de vidro e em seguida, estas placas eram pressionadas entre si, porém esse procedimento não garantia a uniformidade da distribuição do gel sobre estas. Devido a isso durante o processo

de inversão de fases, tanto por imersão direta em não solvente quanto em atmosfera saturada, havia formação de filmes brancos e quebradiços sobre as placas, o que impossibilitava sua retirada posteriormente. Acredita-se que tal problema é devido a uma grande quantidade de gel polimérico depositada sobre a placa. Já quando a espessura de filme depositada é insuficiente obtêm-se filmes muito frágeis, os quais não saem inteiros da placa. Isso mostra a necessidade de uma espessura constante e ideal para a produção dos eletrólitos sólidos poliméricos.

Ao se comparar os filmes obtidos por imersão direta em não solvente e em atmosfera saturada de não solvente percebe-se a maior fragilidade dos obtidos por este último método. Para obtenção dos filmes por atmosfera saturada de acetona as placas de vidro contendo o gel são deixadas neste ambiente para que a inversão de fase ocorra de forma lenta e igualitária em todo o gel contido na placa, havendo assim formação de poros bem distribuídos e de pequeno diâmetro. Poros de maior diâmetro e sem uma dispersão regular pelos filmes são esperados pela técnica de imersão direta em não solvente, por se tratar de um processo muito rápido.

Antes de proceder com as caracterizações dos eletrólitos sólidos poliméricos estes foram mantidos em vácuo em um dessecador para minimizar a umidade presente no material, para que esta não influencie nos resultados e haja vista que os eletrólitos serão utilizados em baterias de íons lítio. A Tabela 1 apresenta características observadas para o gel polimérico de PAN/PVA e para os filmes de eletrólitos sólidos poliméricos.

Tabela 1- Características visuais obtidas para o gel polimérico de PAN/PVA e filmes de ESP.

Tipo	Coloração final	Sustentação mecânica
Gel polimérico de PAN/PVA	Transparente	Não
Filme fino de PAN/PVA obtido por inversão de fase por imersão em não solvente	Transparente	Sim
Filme fino de PAN/PVA obtido por inversão de fase em atmosfera satura de não solvente	Transparente	Sim

4.1 MEDIDA DA ESPESSURA DO ELETRÓLITO SÓLIDO POLIMÉRICO

Os filmes de eletrólitos sólidos poliméricos foram preparados sem um equipamento que garantisse a uniformidade da espessura dos mesmos, assim ao se determinar a espessura dos filmes com o Medidor de Espessura Digital aferiu-se variações na espessura de 8 a 34 μm , conforme apresentado na Tabela 2, por isso foi estipulado 20 μm como valor da espessura padrão. Um dispositivo “*Doctor Blade*”, mostrado na Figura 6, foi desenvolvido para ser

utilizado para manter a regularidade da espessura dos filmes produzidos. Como se trabalha com o gel polimérico ainda a quente, o dispositivo era aquecido para manter as condições apropriadas do gel para posterior inversão de fase.



Figura 6 - Foto do dispositivo *Doctor Blade*.

Tabela 2 – Medidas de espessura dos eletrólitos sólidos poliméricos.

Metodologia / Percentual de LiClO ₄ nos ESP's	Espessura (mm)
Atmosfera Saturada de acetona / 0%	0,015
Atmosfera Saturada de acetona / 8%	0,024
Atmosfera Saturada de acetona / 10%	0,009
Atmosfera Saturada de acetona / 12%	0,014
Atmosfera Saturada de acetona / 14%	0,017
Atmosfera Saturada de acetona / 16%	0,008
Imersão Direta em acetona / 0%	0,018
Imersão Direta em acetona / 8%	0,034
Imersão Direta em acetona / 10%	0,017
Imersão Direta em acetona / 12%	0,029
Imersão Direta em acetona / 14%	0,025
Imersão Direta em acetona / 16%	0,014

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para verificação do formato e tamanho médio dos poros após o processo de inversão de fases. A Figura 7 mostra as micrografias de MEV de eletrólitos sólidos poliméricos sem sal de lítio dissolvido na matriz polimérica, obtido pelo método de inversão de fases por imersão direta em acetona.

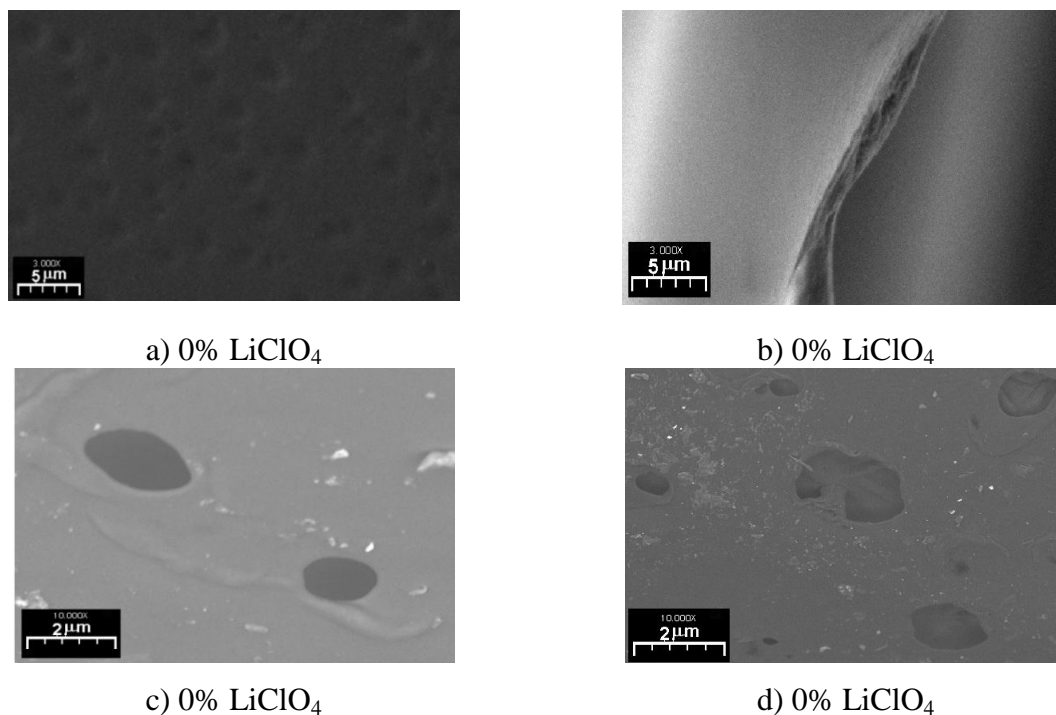


Figura 7 - Micrografias de MEV dos filmes finos de ESP's sem de sal de lítio dissolvido na matriz polimérica após o processo de inversão de fases por imersão direta em acetona. Ampliação de 3000 e 10000 vezes.

Pelas micrografias da Figura 7 a) e b) realizadas na superfície e fratura do filme, verifica-se que após o processo de inversão de fases em acetona, a membrana de PAN/PVA apresentou elevada porosidade, com microcavidades e poros bem distribuídos por toda a superfície, com tamanhos aproximados de 2 a 3 μm , e também no interior dos filmes.

Os poros formados pela inversão de fases na membrana polimérica também podem ser visualizados distribuídos de maneira aleatória (Figuras 7 c e d) na superfície e pela fratura do filme, de forma mais ampliada. A presença de poros no interior dos eletrólitos permite que sejam intumescidos com soluções de eletrólito ou com outros materiais que favoreçam a condutividade iônica, tais como líquidos iônicos ou materiais cerâmicos.

Os componentes presentes no filme, plastificantes EC/DMC e o perclorato de lítio, provavelmente encontram-se encapsulados dentro da matriz polimérica, entre os interstícios formados pela inversão de fases. Este tipo de estrutura é talvez responsável pela retenção dos componentes líquidos no interior do filme mantendo-o seco (NOOKALA *et al.*, 1998).

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As Figuras 8 a) e b) mostram, respectivamente, os difratogramas de raios-X dos eletrólitos sólidos poliméricos com 8, 12 e 16% de LiClO_4 dissolvidos na matriz polimérica

obtidos por atmosfera saturada de acetona e por imersão direta em acetona. O padrão dos difratogramas mostra que os filmes apresentam o caráter predominantemente amorfo, indicando a complexação do sal de lítio na matriz polimérica, mesmo para a maior quantidade de sal de lítio investigada neste trabalho. Quando a quantidade de sal de lítio se torna excessiva pode haver formação de pares iônicos neutros e provocar um aumento nos picos do difratogramas de DRX, evidenciando um aumento na cristalinidade.

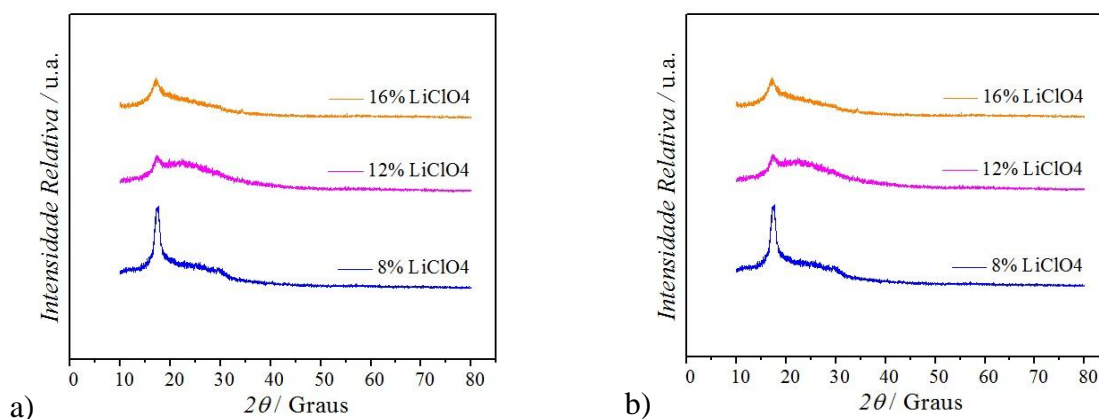


Figura 8 - Difratogramas de raios-X dos eletrólitos sólidos poliméricos com 8, 12 e 16% de LiClO_4 obtidos por a) atmosfera saturada de acetona e b) imersão direta em acetona.

A fim de evidenciar a completa dissolução do sal de lítio na matriz, os difratogramas de raios-X do perclorato de lítio e dos eletrólitos sólidos poliméricos com 0% de LiClO_4 e 8% de LiClO_4 dissolvidos na matriz polimérica são mostrados na Figura 9. É possível observar que os picos presentes no difratograma do sal estão ausentes nos difratogramas dos eletrólitos, confirmando que o perclorato de lítio está complexado com o polímero, demonstrando o caráter amorfo dos filmes obtidos. A amorficidade é uma característica que favorece a condutividade iônica do ESP (AHMAD *et al.*, 2011) já que ocorre também pelo movimento segmental da cadeia polimérica.

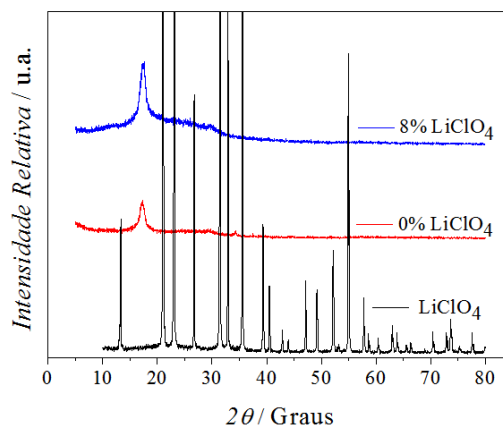


Figura 9 - Difratoogramas de raios-X do perclorato de lítio e dos eletrólitos sólidos poliméricos com 0% de LiClO_4 e 8% de LiClO_4 dissolvidos na matriz polimérica.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os géis poliméricos e os eletrólitos sólidos poliméricos produzidos a partir do copolímero PAN/PVA foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g . Nesta temperatura, o material polimérico passa do estado vítreo, de característica mais rígida, para um estado elastômérico, denominado assim por ser um estado desordenado e que permite maior mobilidade das cadeias poliméricas (estado amorfo), possibilitando assim maiores valores de condutividade iônica (SOUZA *et al.*, 2004). A Figura 10 apresenta as curvas de calorimetria de varredura diferencial para o gel polimérico e para o eletrólito sólido polimérico obtido por imersão direta em acetona (não solvente), ambos com 10% de LiClO_4 dissolvidos na matriz polimérica do copolímero de PAN/PVA. Tal porcentagem de sal de lítio foi escolhida aleatoriamente, não tendo sido realizado DSC até o momento para outras porcentagens de sal de lítio.

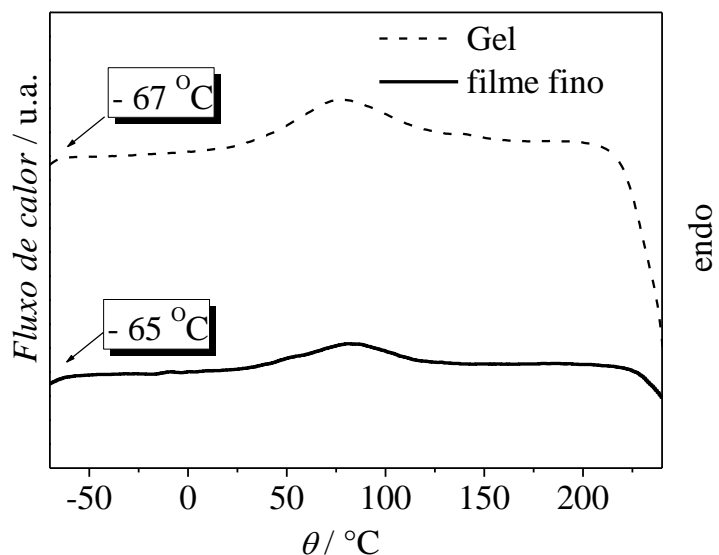


Figura 10 - Curvas de calorimetria de varredura diferencial para o gel polimérico e para o eletrólito sólido polimérico obtidos por imersão direta em não solvente, com 10% de LiClO_4 dissolvidos na matriz de PAN/PVA.

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

A partir das curvas calorimétricas obtidas foi verificado que o filme obtido com inversão de fases por imersão direta em não solvente apresentou uma T_g ($\sim -65^\circ\text{C}$) superior à apresentada pelo gel polimérico ($\sim -67^\circ\text{C}$) obtido sem inversão de fases, indicando um enrijecimento da cadeia polimérica. Tanto para o gel polimérico quanto para o filme de eletrólito sólido polimérico percebe-se que estes possuem uma natureza amorfa em temperatura ambiente, característica que possibilita difusão de íons lítio, visto que preferencialmente na fase amorfa ocorre a condução iônica.

A fim de evidenciar o efeito da quantidade de sal de lítio na matriz polimérica, as curvas de calorimetria de varredura diferencial para os eletrólitos sólidos poliméricos, com 6, 10, 12, 14 e 16 % de LiClO_4 , obtidos por imersão direta em não solvente são apresentadas na Figura 11.

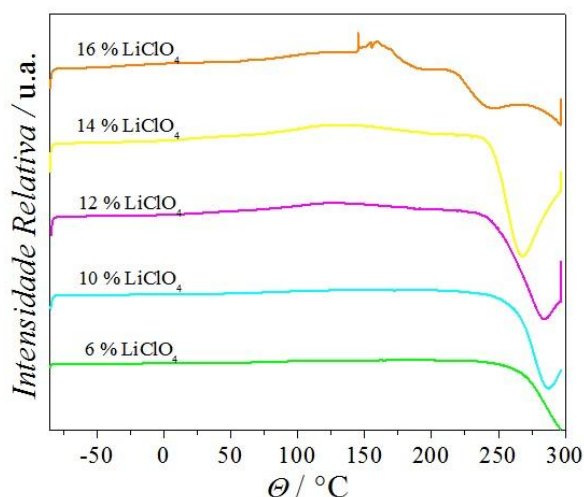


Figura 11 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura para os eletrólitos sólidos poliméricos, com variadas proporções de sal de lítio, obtidos por imersão direta em acetona.

Observa-se um aumento na temperatura de transição vítrea com o acréscimo da porcentagem de perclorato de lítio dissolvidos na matriz do polímero, sendo essa relação mostrada na Figura 12.

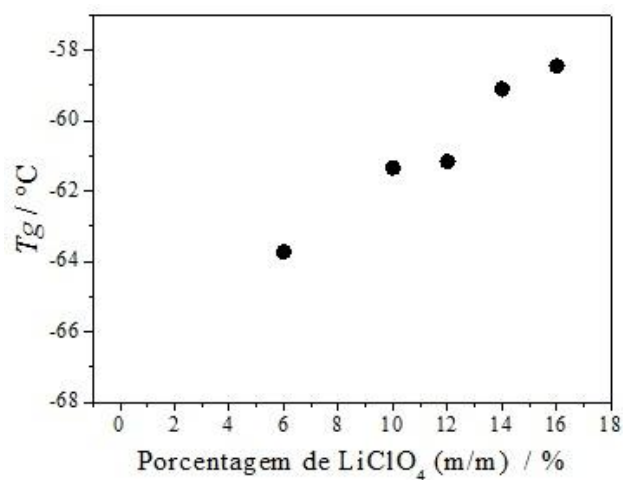


Figura 12- Variação dos valores de T_g em função da concentração de sal de lítio nos filmes de ESP's.

Isto indica uma diminuição do caráter amorfo dos filmes pelo enrijecimento da cadeia polimérica, porém para os propósitos deste trabalho, os valores de T_g obtidos mesmo para a maior concentração de sal de lítio investigada, encontram-se muito inferiores à temperatura ambiente, permitindo seu uso como ESP. (AMARAL *et al.*, 2006).

4.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

A Figura 13 apresenta os termogramas (TGA/DTG) dos eletrólitos sólidos poliméricos de PAN/PVA com proporções de 0 e 8% de sal de lítio dissolvidos na matriz polimérica obtidos pelas técnicas de inversão de fases em atmosfera saturada de acetona e por imersão em acetona (não solvente).

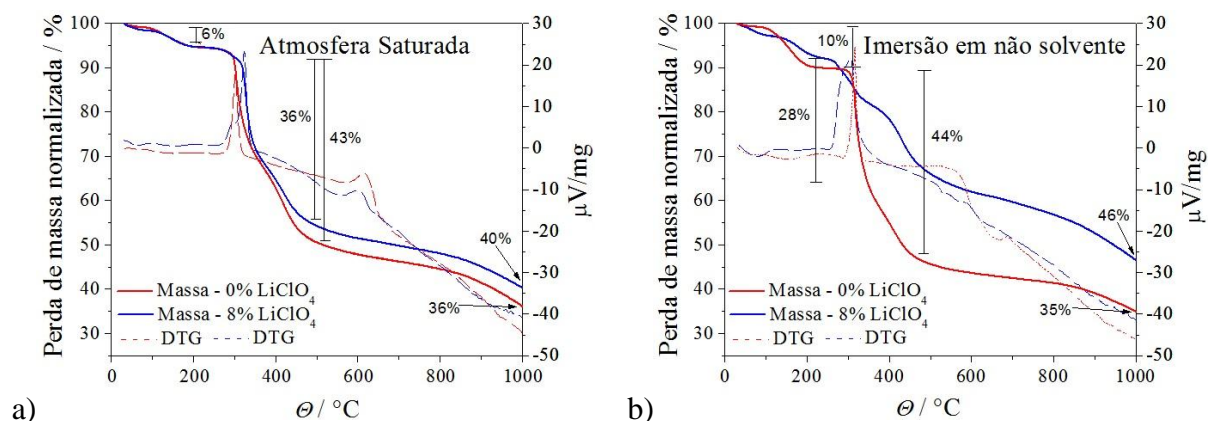


Figura 13 - Curvas TGA (linha cheia) /DTG (linha tracejada) para os eletrólitos sólidos poliméricos de PAN/PVA com proporções de 0 e 8% de sal de lítio dissolvidos na matriz polimérica obtidos por inversão de fases em a) atmosfera saturada de acetona e b) por imersão direta em acetona.

Antes que a poliacrilonitrila atinja temperaturas por volta de 325 °C durante seu aquecimento, os grupos nitrilas que o polímero apresenta em sua estrutura sofrem um processo de ciclização, os grupos nitrilas adjacentes formam anéis, e logo em seguida ocorre a degradação da PAN, a estrutura cíclica sofre decomposição e carbonização (SILVERSTEIN *et al.*, 2004). A curva de DTA apresenta um pico exotérmico em 300 °C, o qual corresponde a reação de ciclização da PAN (GOPALAN *et al.*, 2008). Segundo Junior *et al.* (2011), a degradação da PAN geralmente se principia a temperaturas próximas a 160 °C, porém isto não foi observado, pois sua copolimerização com o PVA e a presença de perclorato de lítio retardam tal fenômeno. Conforme os termogramas pode-se verificar a degradação térmica do copolímero PAN foi iniciada a uma temperatura próxima de 270 °C, acontecendo praticamente em uma única etapa.

As curvas termogravimétricas mostraram uma perda de massa inicial variando de 6 a 10% em razão da umidade presente no material. A degradação térmica dos eletrólitos sólidos

poliméricos ocorreu significativamente a partir da temperatura de 300 °C, restando um resíduo de 35% a 46% da amostra dos filmes, dependendo da porcentagem de sal de lítio presente.

4.6 CARACTERIZACAO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Primeiramente, as medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para os géis obtidos pela mistura de PAN/PVA, EC/DMC e variadas proporções LiClO₄. A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier para os géis e eletrólitos sólidos poliméricos produzidos com o copolímero PAN/PVA, porcentagens diferentes de LiClO₄ e plastificantes EC/DMC 1:1 (V/V).

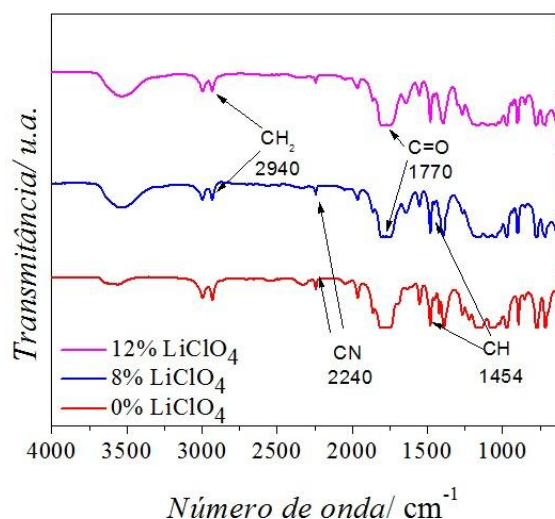


Figura 14 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier realizados para os géis obtidos pela mistura de solventes EC/DMC 1:1 (V/V), PAN/PVA com diferentes porcentagens de LiClO₄.

Verificam-se bandas que absorvem nas regiões características de ligações presentes na PAN são: 2940 cm⁻¹ para CH₂; 2240 cm⁻¹ para C≡N; 1074 cm⁻¹ para C-C e 1251 cm⁻¹ C-N. Observa-se também a banda em 1770 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico C=O referente à PVA (SILVERSTEIN *et al.*, 2004).

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho com transformada de Fourier para os eletrólitos sólidos poliméricos obtidos pela mistura de solventes EC/DMC 1:1 (V/V), PAN/PVA e variadas concentrações de LiClO₄, por inversão de fases em atmosfera saturada de acetona e imersão direta em acetona.

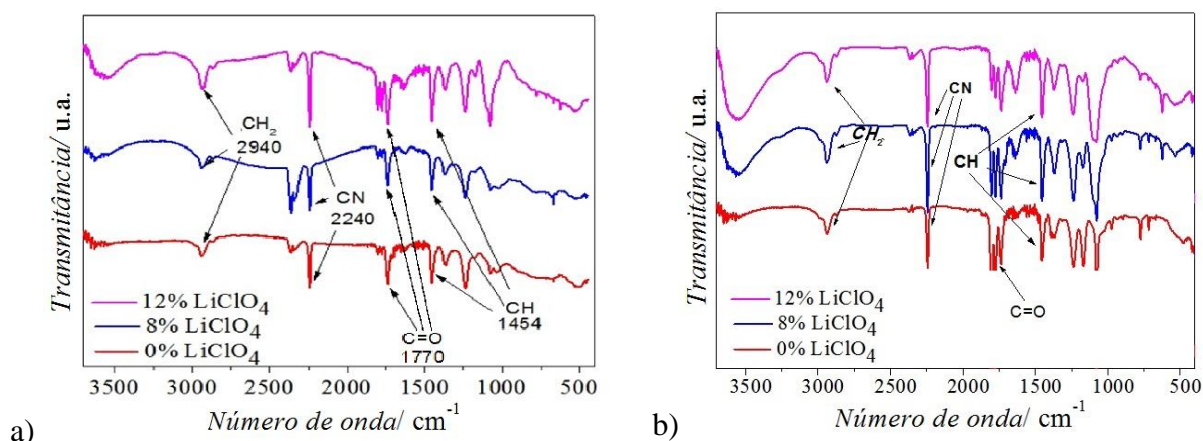


Figura 15 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier realizados para os eletrólitos sólidos poliméricos obtidos pela mistura de solventes EC/DMC 1:1 (V/V), PAN/PVA e variadas concentrações de LiClO_4 , por inversão de fases a) em atmosfera saturada de acetona e b) imersão direta em acetona.

Uma vez que a estrutura de PAN envolve apenas uma espinha dorsal de ligações C-C simples e de alta densidade de grupos CN, uma possível mudança da vibração CN, devido à presença do sal ou o solvente ou de ambos pode fornecer uma informação importante sobre a interação entre os grupos CN e os íons Li^+ do sal de lítio. A banda vibracional de cerca de 2240 cm^{-1} (atribuído à ligação $\text{C}\equiv\text{N}$) nos espectros dos filmes finos, quando comparada ao filme sem lítio com aqueles que possuem lítio, se mantém constante. Este fato sugere a inexistência ou baixa interação entre as moléculas de PAN e LiClO_4 . Os principais modos vibracionais dos espectros dos eletrólitos sólidos poliméricos estão dispostos na Tabela 3.

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

Ligação	Faixa de Absorção (cm^{-1})	Comentários
C-H	1454	Estiramento assimétrico presentes no copolímero.
$\text{C}\equiv\text{N}$	2240	Estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ presente na PAN
C-C	1074	Atribuída às ligações do copolímero PAN-PVA
CH_2	2940	Estiramento simétrico da PAN.
C=O	1770	Estiramento assimétrico atribuído à mistura de solventes

4.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para determinar a condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos sólidos à base de PAN/PVA e verificar a influência da quantidade de LiClO₄ sobre a condutividade iônica. Os valores de condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos foram calculados utilizando a expressão:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (4)$$

em que l , R e A são, respectivamente, a espessura do filme, resistência e a área da seção transversal do filme polimérico. Os filmes dos eletrólitos sólidos poliméricos foram utilizados com espessura aproximada de 20 μm . A resistência foi obtida a partir da leitura no eixo real dos valores de resistência extraídos das extrapolações, na região de altas frequências, do semicírculo do diagrama do plano complexo (AMARAL, 2005). A área do filme é referente àquela que manteve interface com os dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável durante a realização da medida. A área da seção transversal foi de aproximadamente 0,3318 cm^2 .

Na Figura 16 são mostrados espectros de impedância eletroquímica representados na forma do diagrama de plano complexo, obtido à temperatura ambiente, para o eletrólito sólido polimérico preparado com EC/DMC 1:1 (V/V), copolímero PAN/PVA e variações de porcentagem de LiClO₄, para filmes obtidos por inversão de fases em atmosfera saturada de acetona.

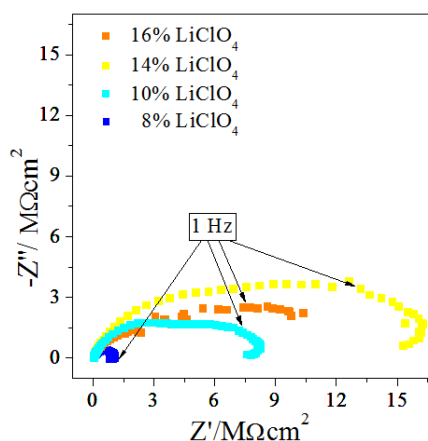


Figura 16 - Diagramas de Nyquist obtidos, à temperatura ambiente, entre dois eletrodos bloqueantes de aço inoxidável para os eletrólitos sólidos poliméricos preparados com

EC/DMC 1:1 (V/V), PAN/PVA e variações na porcentagem de LiClO₄ dissolvidos, preparados pelo método de inversão de fases em atmosfera saturada de acetona.

Segundo os diagramas obtidos houve um aumento da resistência dos filmes à medida que foi acrescida a concentração de LiClO₄. Este fato é justificado pelo enrijecimento da cadeia polimérica observado pelo aumento nos valores de *Tg*, devido à possível formação de pares iônicos neutros, diminuindo os movimentos segmentais desta, principal responsável pelo transporte iônico no caso dos eletrólitos sólidos poliméricos. Em contrapartida, com uma maior porcentagem de sal de lítio presente na matriz polimérica há uma maior quantidade de transportadores de carga, o que favoreceria a condução iônica.

Espera-se que os poros dos filmes obtidos por atmosfera saturada apresentem uma regularidade de distribuição por todo o filme e sejam de menor diâmetro que os poros formados por inversão de fases por imersão direta em não solvente. Acredita-se que esta distribuição uniforme dos poros favorece a condução iônica por meio dos movimentos da cadeia polimérica. A Tabela 4 apresenta os valores de condutividade dos eletrólitos sólidos poliméricos obtidos pelas duas metodologias de inversão de fase, calculados a partir da expressão (4).

Tabela 4 - Valores de condutividade iônica dos ESP's obtidos pelas duas metodologias de inversão de fase

Metodologia/ Percentual de LiClO ₄ nos EPS's	Condutividade / S cm ⁻¹
Atmosfera saturada / 8%	5,63 x 10 ⁻⁹
Atmosfera saturada / 10%	4,07 x 10 ⁻¹⁰
Atmosfera saturada / 14%	3,47 x 10 ⁻¹⁰
Atmosfera saturada / 16%	3,72 x 10 ⁻¹⁰
Imersão em não solvente / 8%	4,85 x 10 ⁻¹¹
Imersão em não solvente / 10%	2,16 x 10 ⁻¹¹
Imersão em não solvente / 14%	2,85 x 10 ⁻¹²
Imersão em não solvente / 16%	6,79 x 10 ⁻¹²

Um fator importante para formação de complexos entre a cadeia polimérica e o cátion do sal dissolvido, Li⁺, e garantir um efetivo transporte iônico através dos movimentos segmentais da cadeia polimérica é a presença de alta concentração de grupos polares de solvatação como -O- e C ≡N presentes no copolímero PAN/PVA. A solvatação do Li⁺

também é realizada pelos heteroátomos (O) presentes nos plastificantes EC e DMC (AMARAL, 2005).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos com a realização do trabalho até o momento foi possível:

- 1- Obter filmes finos e autossustentáveis utilizando a mistura do copolímero PAN/PVA como matriz polimérica, EC/DMC como plastificantes e diferentes proporções de sal de lítio dissolvido nesta matriz;
- 2- Obter filmes finos por inversão de fases por imersão direta em não solvente que se mostraram mais resistentes e manuseáveis que os filmes obtidos por inversão de fases em atmosfera saturada de não solvente;
- 3- Obter filmes finos com espessura média de 20 μm , sendo esta característica muito positiva vista a tendência de miniaturização dos dispositivos eletroeletrônicos e das baterias;
- 4- Obter filmes com porosidade em escala micrométrica ($\sim 2 \mu\text{m}$), devido ao processo de inversão de fases por imersão direta em não solvente;
- 5- Obter filmes com caráter predominantemente amorfo, mesmo para a maior concentração de sal de lítio investigada, tornando-se aptos para difusão de íons lítio, já que a condução iônica ocorre preferencialmente na fase amorfa;
- 6- Obter filmes com valores de T_g entre -64°C e -58°C , valores muito inferiores à temperatura ambiente, permitindo seu uso como ESP;
- 7- Obter filmes que apresentaram alta estabilidade térmica, temperatura de degradação acima de 300°C , garantindo segurança no intervalo de temperatura de operação das baterias;
- 8- Verificar que os espectros de infravermelho dos ESP's apresentaram bandas vibracionais características do copolímero PAN/PVA;
- 9- Obter filmes por inversão de fase em atmosfera saturada de acetona com condutividade iônica da ordem de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, valores maiores que os dos filmes obtidos por imersão direta em acetona, da ordem de $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$.

6 AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Rede Mineira de Química, à Crylor Radici e à FAPEMIG.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A.; ISA MD. B. K.; OSMAN, Z. Conductivity and Structural Studies of Plasticized Polyacrylonitrile (PAN) – Lithium Triflate Polymer Electrolyte Films. Malaya, Malaysia, 2011.
- AMARAL, F. A. “Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio”. Tese de Doutorado, UFSCAR 2005.
- AMARAL, F. A.; DALMOLIN, C.; CANOBRE, S. C.; BOCHHI, N.; ROCHA FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. Electrochemical and physical properties of poly(acrylonitrile)/poly(vinyl acetate)-based gel electrolytes for lithium ion batteries. Universidade de São Carlos, Journal of Power Sources, 2006.
- ARMAND, M. B. Polymer electrolytes. Annual Review of Materials Science 16, 1986, pp. 245–261.
- BANDARA, L. R. A. K.; DISSANAYAKE, M. A. K. L.; MELLANDER, B. E. Ionic conductivity of plasticized (PEO-LiCF₃SO₃) electrolytes. Electrochimica Acta, v.43, p.1447-1451, 1998 *apud* MACHADO, G.O.”Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose-hidroxietilcelulose e hidrooxipropilcelulose”. Tese de Doutorado, USP 2004.
- BARIL, D.; MICHOTB, C.; ARMAND, M. Solid State Ionics 94, p. 35-47, 1997.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, Sonia R. Pilhas e Baterias: funcionamento e impacto ambiental. Revista QNesc. Nº 11. São Paulo: SBQ, p. 3-5, 2000.
- CHANDRASEKHAR, V. Polymer Solid Electrolytes: synthesis and structure. Advances in Polymer Science, v.135, A95, p. 139-205, 1972 *apud* MACHADO, G.O.”Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose-hidroxietilcelulose e hidrooxipropilcelulose”. Tese de Doutorado, USP 2004.
- CUNHA, F. O. V. “Desenvolvimento de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) para a aplicação como eletrólito polimérico”. Tese de Doutorado, UFRGS 2005.
- DANCZUK, M. “Eletrólitos sólidos poliméricos a base de quitosana”. Dissertação de Mestrado, USP 2007.
- DIAS, F. B.; PLOMP, L.; VELDHUIS, J. B. J. Trends in polymer electrolyte for secondary lithium batteries. J. Power Sources 2000, vol. 88, p. 169–191.
- FAUTEX, D.; MASSUCCO, A.; MCLIN, M. et al. Lithium polymer electrolyte rechargeable battery. Electrochimica Acta, v.40, n.13-14, p.2185-2190, 1995 *apud* MACHADO, G.O.”Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose-hidroxietilcelulose e hidrooxipropilcelulose”. Tese de Doutorado, USP 2004.
- GOPALAN, A. I.; SANTHOSH, P.; M, K. M.; *et al.* Development of electrospun PVdF–PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries. Journal of Membrane Science, 2008, vol. 325, p. 683-690.
- GUSSO, C. Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2008.
- GUYOMARD, D.; TARASCON, J. M.. “High voltage stable liquid electrolytes for Li_{1+x}Mn₂O₄/carbon rocking-chair lithium batteries”. J. Power Sources, 1995, p. 54-92 *apud* AMARAL, F. A. “Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio”. Tese de Doutorado, UFSCAR 2005.

- HELVAJIAN, H. *Microengineering for Aerospace Systems*, ISBN 1-884989-03-9, Aerospace Press, El Segundo, CA, and AIAA, Reston, VA, 1999 (online).
- JAVIYA, S.; YOGESH; GUPTA, S. *et al.* Porometry Studies of the Polysulfone Membranes on Addition of Poly(ethylene Glycol) in Gelation Bath During Preparation. *J. Mex. Chem. Soc.* 2008, 52(2), 140-144.
- JUNIOR, C. A. R., PARDINI, L. C., ALVES, N. P., FLEMING, R. R. Estudo termogravimétrico da poliacrilonitrila com o plastificante glicerol, 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Anais, 2011.
- KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. *Synthetic Membranes for Membrane Processes. Synthetic Polymeric Membranes*, Springer Laboratory 2008, pp 5-18.
- NEYERTZ, S.; BROWN, D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes. *Journal of Chemical Physics*, v.104, n.10, 0.3797-3809, 1996 *apud* MACHADO, G.O. "Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir dos derivados de celulose-hidroxiethylcelulose e hidroxiethylcelulose". Tese de Doutorado, USP 2004.
- NOOKALA M.; SCANLON, L. G.; MARSH, R. A. Preparation and characterization of a hybrid solid polymer electrolyte consisting of poly(ethyleneoxide) and poly(acrylonitrile) for polymer-battery application. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol.65, p. 2191- 2199.
- PASTORE, H. O. *Condução Iônica e Eletrólitos Sólidos*, Chemkeys, 2001, 6 pp., Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001.
- SCROSATI, B.. "Challenge of portable power". *Nature*, 373: 557, 1995 *apud* AMARAL, F. A. "Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio". Tese de Doutorado, UFSCAR 2005.
- SCROSATI, B.; VICENT C. A., *Polymer Electrolytes: The Key to Lithium Polymer Batteries*. MRS Buletin, Março, 2000
- ARMOND, R. A. S. Z. "Estudo de Eletrólitos Poliméricos a base de Poliéter por Espectroscopia Raman, Análise Térmica e Condutividade Iônica". Tese de Doutorado, UFMG, 1999.
- SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 4, p. 249-255, 2005.
- SILVERSTEIN, M. S.; NAJARYA, Y.; LUMELSKYA, Y.; *et al.* Complex formation and degradation in poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) containing metal nitrates. *Polymer*, 2004, vol. 45, p. 937-947.
- SLANE, S.; SHAPOW, E. Conductivity of polyacrylonitrile based lithium polymer electrolytes. US Army Research Laboratory, 1994, p. 1.
- SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea – Uma abordagem para o ensino médio. *Química Nova na Escola*, v.10, nº20, p.21-25, 2004.
- VIEIRA, D.; AVELLANEDA, C.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. *Electrochimica ACTA*, V.53, N. 4, P.1404-1408,2007. *apud* MOTA, L. P. "Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatina comercial para aplicação em células solares". Dissertação de Mestrado, USP 2010.
- VIEIRA, W. G. *Ciência e tecnologia dos materiais*. Apostila de ensino, UFAL 2009.