



**UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA**  
**INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO**

**Electrólitos Poliméricos para Sistemas Electroquímicos de Energia**

Maria João Carrilho Plancha  
(Licenciada)

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química

**Orientador:** Doutor César Augusto Correia de Sequeira

**Co-Orientador:** Doutora Carmen Mireya Rangel Archila

**Júri**

**Presidente:** Reitor da Universidade Técnica de Lisboa

**Vogais:** Doutor Manuel Lopes da Cunha Belo  
Doutor Armando José Latourette de Oliveira Pombeiro  
Doutora Carmen Mireya Rangel Archila  
Doutora Verónica Cortes de Zea Bermudez  
Doutor César Augusto Correia de Sequeira  
Doutor António José Boavida Correia Diogo  
Doutor João Carlos Salvador Santos Fernandes

**Maio de 2008**

# Resumo

Na primeira parte do trabalho são sintetizados filmes poliméricos de poli(óxido de etileno) dopado com cloreto de zinco, iodeto de zinco, cloreto de níquel ou iodeto de níquel.

Os filmes, com espessuras na gama 50-100 $\mu$ m, são caracterizados morfológica e microestruturalmente, procedendo-se também à análise do comportamento térmico dos mesmos.

O estabelecimento de diagramas de equilíbrio de fases permite prever termodinamicamente a melhor relação estrutura/condução iónica. Esta propriedade é estudada na gama 20-155°C, determinando-se a influência da temperatura e da concentração salina na condutividade dos electrólitos.

A caracterização electroquímica prossegue com a determinação dos números de transferência catiónica, que permitem identificar o tipo de transportadores de carga. Factores como a possibilidade de existência de associação iónica nos electrólitos PEO-MX<sub>2</sub>, são considerados nos estudos electroquímicos.

Os domínios de estabilidade electroquímica são analisados em função da temperatura, determinando-se tensões de decomposição e tensões de descargas catódica e anódica.

Na última fase deste trabalho é escolhido o electrólito polimérico que apresenta melhores propriedades para incorporação numa bateria totalmente sólida. As minicélulas, com cátodos de inserção baseados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> como electrólito, são estudados a 55°C. A capacidade de retenção de carga e o comportamento das baterias a ciclos de descarga/carga são analisados.

## Palavras-chave

electrólitos poliméricos; diagramas de equilíbrio de fases; condutividade iónica; números de transferência catiónica; estabilidade electroquímica; baterias poliméricas de zinco

# Abstract

Polymeric films based on the polymer, poly(ethylene oxide), doped with several concentrations of zinc chloride, nickel chloride, zinc iodide or nickel iodide, are synthesized.

Morphology, microstructure and thermal behaviour studies of homogeneous thin films with 50 to 100  $\mu\text{m}$  of thickness are done.

The equilibrium phase diagrams construction allows a thermodynamic evaluation of the best relation structure/ionic conduction. This property is studied in the temperature range 20-155°C and the influence of salt concentration on the electrolytes conductivity is also analysed.

The electrochemical characterization proceeds with the estimation of cationic transference numbers allowing the identification of charge carriers nature. Factors like the possibility of ionic association existence on the PEO-MX<sub>2</sub> electrolytes are considered in the electrochemical studies.

The electrochemical stability windows with the determination of electrolyte's decomposition voltages and anodic and cathodic discharge voltages are analysed for some selected temperatures.

In the last part of this study, the polymer electrolyte that presents the best properties for its use in a completely solid state battery is chosen. The performance of mini-cells with insertion cathodes based on niobium oxide, zinc anodes and PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> as the electrolyte is studied at 55°C. The lifetime and the behaviour of the batteries to charge/discharge cycles are evaluated.

## Keywords

polymer electrolytes; phase diagrams; ionic conductivity; cationic transference numbers; electrochemical stability; Zn polymer batteries

---

# AGRADECIMENTOS

---

Este trabalho foi elaborado com a contribuição de diversas pessoas e instituições às quais manifesto o meu agradecimento, realçando os seguintes:

Ao Professor César Sequeira, orientador da tese, pelo incentivo e orientação científica prestados no decorrer do trabalho realizado.

À Doutora Mireya Rangel, co-orientadora da tese por parte do INETI, pela orientação e apoio sem o qual este trabalho não seria possível.

Ao Professor M.J. Hudson da Universidade de Reading, Inglaterra, pela facilidade concedida na realização dos ensaios de Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial aplicados ao estudo presente.

À JNICT, pelo apoio financeiro que permitiu a realização do estágio na Universidade de Reading, Inglaterra e a participação nas Jornadas “Journées d'Electrochimie 1993”, realizadas em Grenoble – St. Martin D'Hères, França.

Aos técnicos das Oficinas do DMTP, em particular Saúl Oliveira, pela construção de acessórios necessários à preparação das células electroquímicas utilizadas.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização de Materiais do DMTP, nomeadamente Augusto Geraldês e Luís Bellot da Microscopia Electrónica de Varrimento, pelos trabalhos de operação deste equipamento e Teresa Magalhães da técnica de Difracção de Raios X que para além de operar o equipamento de DRX, sempre se mostrou disponível na execução de trabalhos de impressão de difractogramas e no fornecimento de ficheiros de dados para análise, sempre que lhe eram solicitados.

À Eng<sup>a</sup> Helena Carvalho do DMTP, pela disponibilização do equipamento de TGA/DTA que permitiram a realização de análises térmicas para estabelecimento final dos diagramas de equilíbrio de fases em construção.

À Eng<sup>a</sup> Teresa Marcelo do DMTP, pelo ensinamento prestado no manuseamento do equipamento de TGA/DTA e do software associado à realização dos ensaios e obtenção de resultados.

Ao Doutor Christopher Brett da Universidade de Coimbra e ao Doutor João Salvador do IST, pela disponibilidade demonstrada na resolução de um problema surgido no decorrer do trabalho, ligado a perda de dados de Espectroscopia de Impedância Electroquímica.

Ao Eng<sup>o</sup> José Miguel Figueiredo, Director do DMTP do INETI, à Doutora Manuela Oliveira, presidente do Conselho Científico do INETI, à Comissão de Trabalhadores do INETI e também à Doutora Mireya Rangel, responsável pelo Laboratório de Electroquímica de Materiais do DMTP, pelo apoio prestado e realização das diligências necessárias à resolução do problema financeiro das propinas devidas ao IST.

Ao INETI, por proporcionar as condições e meios necessários à realização e conclusão do trabalho.

A todos os colegas da Unidade de Electroquímica de Materiais, pelo apoio e amizade demonstrados ao longo da realização deste trabalho.

À D. Alzira Moreira, pelos trabalhos de apoio documental e administrativo que proporcionaram poupança de tempo para tarefas mais ligadas ao trabalho de investigação.

À M<sup>a</sup> Antónia Travassos e à Raquel Silva, pelo apoio e disponibilidade demonstrados. À Maria Pinho, pelo apoio documental efectuado e disponibilidade também demonstrada.

À Teresa Paiva, pela boa disposição e empenho na realização de trabalhos de operação do MEV e revelação de fotografias.

À Ana Sá, pelas frutuosas discussões científicas e encorajamento dispensado ao longo do decorrer do trabalho.

Ao Paulo Luz, um agradecimento especial pelo constante interesse manifestado e pela grande e valiosa ajuda prestada nas mais diversas áreas.

Aos meus pais, pela aceitação das horas tardias de regresso a casa, após longas permanências no laboratório.

Ao Jorge, meu marido, pela compreensão por muitas vezes me ter faltado o tempo para mais dedicação a ele e ao meu filho, André, em vários períodos de realização deste trabalho. Aos dois, pelo incentivo para a realização e conclusão do mesmo.

# Índice

---

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Índice	v
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xxv

## **Capítulo I: Electrólitos Poliméricos – Formação, Propriedades e Aplicações**

1. Introdução	1
2. Formação de Complexos Poliméricos	6
2.1. Interações ião-polímero	8
2.2. Interações ião-ião	10
2.3. Polímeros base	
2.3.1. Poli(óxido de etileno)	14
2.3.2. Outros polímeros	19
3. Estrutura e Propriedades dos Electrólitos Poliméricos	
3.1. Introdução. Estrutura cristalográfica	27
3.2. Estrutura morfológica / Cristalinidade	32
3.3. Comportamento térmico / Diagramas de fase	52
3.4. Transporte iónico	
3.4.1. Introdução	62
3.4.2. Condutividade	63
3.4.2.1. Mobilidade iónica. Modelos	64
3.4.2.2. Influência da concentração salina	76
3.4.2.3. Influência da pressão	82

3.4.3. Números de transferência	
3.4.3.1. Introdução	85
3.4.3.2. Métodos de determinação	87
4. Aplicações dos Electrólitos Poliméricos	
4.1. Baterias poliméricas	100
4.2. Dispositivos electrocrómicos	105
4.3. Células fotoelectroquímicas	109
4.4. Outras aplicações	111

### **Capítulo II: Técnicas Experimentais. Fundamentos Teóricos**

1. Espectroscopia de Impedância Electroquímica	
1.1. Introdução	115
1.2. Fundamentos	116
1.3. Comentários	130
2. Voltametria Cíclica e Voltametria Unidireccional	132
3. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)	
3.1. Introdução	135
3.2. Análise termogravimétrica	136
3.3. Análise térmica diferencial	140
3.4. Combinação simultânea TGA/DTA	146
4. Difracção de Raios X	147
5. Microscopia Electrónica de Varrimento	151
6. Cronoamperometria e Cronopotenciometria	153

### **Capítulo III: Parte Experimental**

1. Introdução	
1.1. Âmbito do trabalho	157

---

1.2. Estudos e ensaios realizados	157
2. Procedimento Experimental	
2.1. Síntese dos electrólitos poliméricos	159
2.2. Preparação de cátodos de inserção	162
2.3. Células electroquímicas e Eléctrodos	
2.3.1. Caracterização electroquímica dos electrólitos sintetizados	162
2.3.2. Caracterização electroquímica das baterias	164
2.4. Montagens e Condições de ensaio	165
2.4.1. Medidas de condutividade do electrólito e de números de transferência catiónica por EIS	166
2.4.2. Medidas de números de transferência catiónica por método ac/dc	167
2.4.3. Medidas de condutividade electrónica	168
2.4.4. Medidas de tensão de decomposição	168
2.4.5. Medidas de tensões limite de descarga	168
2.4.6. Ensaio de caracterização morfológica, microestrutural e análise térmica	169

## Capítulo IV: Resultados e Discussão

1. Sistema PEO-ZnCl <sub>2</sub>	
1.1. Caracterização morfológica, microestrutural e propriedades térmicas	
1.1.1. Estrutura morfológica	171
1.1.2. Cristalinidade	173
1.1.3. Comportamento térmico	174
1.1.3.1. Recristalização	179
1.1.3.2. Estabilidade térmica	188
1.1.4. Equilíbrio de fases	191
1.2. Caracterização electroquímica	
1.2.1. Condutividade do electrólito	197
1.2.1.1. Efeito da temperatura	200
1.2.1.2. Efeito da concentração salina	207
1.2.2. Condutividade electrónica	219
1.2.3. Números de transferência catiónica	221



1.2.4. Domínio de estabilidade electroquímica	232
1.2.4.1. Tensões de decomposição	232
1.2.4.2. Potenciais de descarga anódica e de descarga catódica	234
2. Sistema PEO-ZnI <sub>2</sub>	
2.1. Caracterização morfológica, microestrutural e propriedades térmicas	
2.1.1. Estrutura morfológica	239
2.1.2. Cristalinidade	240
2.1.3. Comportamento térmico	242
2.1.3.1. Recristalização	245
2.1.3.2. Estabilidade térmica	246
2.1.4. Equilíbrio de fases	247
2.2. Caracterização electroquímica	
2.2.1. Condutividade iónica	251
2.2.1.1. Efeito da temperatura	252
2.2.1.2. Efeito da concentração salina	256
2.2.2. Números de transferência catiónica	260
2.2.3. Domínio de estabilidade electroquímica	262
2.2.3.1. Tensões de decomposição	263
2.2.3.2. Potenciais de descarga anódica e de descarga catódica	265
3. Sistemas PEO-NiCl <sub>2</sub> e PEO-NiI <sub>2</sub>	
3.1. Caracterização morfológica, microestrutural e propriedades térmicas	
3.1.1. Estrutura morfológica	271
3.1.2. Cristalinidade	272
3.1.3. Comportamento térmico	274
3.1.3.1. Estabilidade térmica	281
3.2. Caracterização electroquímica	
3.2.1. Condutividade iónica	283
3.2.2. Números de transferência catiónica	288
4. Baterias de Electrólito Polimérico	
4.1. Constituição da célula	293
4.2. Características da descarga	298
4.2.1. Nível de inserção e eficiência coulômbica	303

4.2.2. Eficiência energética e energia específica na descarga	307
4.2.3. Alterações estruturais na descarga	308
4.3. Reversibilidade do processo de intercalação / Ciclos de recarga da bateria	310
4.4. Estabilidade da bateria	325
<b>Capítulo V: Conclusões e ideias para trabalhos futuros</b>	<b>327</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>339</b>
<b>Anexo I</b>	<b>385</b>
<b>Sub-anexo I.1</b>	<b>387</b>
<b>Sub-anexo I.2</b>	<b>391</b>
<b>Sub-anexo I.3</b>	<b>395</b>
<b>Sub-anexo I.4</b>	<b>399</b>
<b>Anexo II</b>	<b>401</b>



# Índice de Figuras

---

Figura 1	Esquema do ciclo termodinâmico para a solvatação catiónica em poli(óxido de etileno) com uma relação molar oxigénio:catião de 4:1.	9
Figura 2	Estrutura do PEO. (a) Plano paralelo ao eixo da hélice; (b) Plano perpendicular ao eixo da hélice. Os círculos mais escuros correspondem aos átomos de oxigénio. Reprodução da ref. [21].	15
Figura 3	Modelo para a dessolvatação interfacial na interface do eléctrodo. Reprodução da ref. [63].	19
Figura 4	Estruturas poliméricas usadas na formação de electrólitos poliméricos. Alguns exemplos: (I) Poli(acrilato); (II) Poli[bis(metoxietoxi)etoxi]fosfazeno] (MEEP); (III) Copolímero ramificado baseado no poli(óxido de etileno) com cadeias laterais de tri(oxietileno), vulgarmente chamado TEC.	20
Figura 5	Arquitecturas poliméricas para redução da cristalinidade [82].	24
Figura 6	Representação de uma esferulite: (a) Aspecto geral; (b) Pormenor de uma lamela; (c) Pormenor das cadeias “pregueadas” que formam a lamela. Reprodução da ref. [183].	33
Figura 7	Diagrama de fases esquemático de um sistema polimérico com um complexo cristalino à temperatura ambiente. L-líquido (fase amorfa); CC-complexo cristalino; PC-polímero cristalino; $x_e$ -composição eutética em fracção molar; $T_e$ -temperatura eutética.	53

Figura 8	Mecanismo esquemático que mostra os caminhos alternativos para a migração de cargas num campo eléctrico.	80
Figura 9	Representação esquemática do movimento de pares iónicos, resultante de alterações de conformação, assistido pelo movimento segmental do polímero.	81
Figura 10	Isotérmicas da condutividade iónica vs. concentração salina de um determinado electrólito.	81
Figura 11	Representação esquemática dos circuitos equivalentes correspondentes às altas (a), médias (b) e baixas frequências (c), de uma célula de electrólito polimérico, simétrica, com eléctrodos não bloqueantes relativamente ao catião e respectiva resposta no plano complexo de impedâncias (d). Reprodução da ref. [436].	91
Figura 12	Circuito equivalente total de uma célula com eléctrodos reactivos. Reprodução da ref. [436].	92
Figura 13	Esquema do corte transversal de uma bateria laminar de lítio, utilizando um electrólito polimérico.	101
Figura 14	Estrutura esquemática de um dispositivo electrocrómico de estado sólido. Adaptado da ref. [481].	109
Figura 15	Diagrama esquemático de uma célula fotoelectroquímica típica. Adaptado da ref. [485].	110
Figura 16	Representação sinusoidal do potencial e corrente alternados [528].	116
Figura 17	Impedância representada no plano complexo.	117
Figura 18	Espectros de impedância no plano complexo e diagramas de Bode para elementos eléctricos puros. Nos diagramas de Bode, $m$ é o declive da recta.	118

Figura 19	Circuito RC (a) e sua impedância representada no plano complexo (b).	119
Figura 20	Circuito equivalente de Randles.	121
Figura 21	Representação no plano complexo da semicircunferência abatida por efeito da depressão de Cole-Cole [534].	124
Figura 22	Circuito equivalente (a) e espectro de impedâncias no plano complexo, previsto para o caso do uso de eléctrodos completamente bloqueantes numa célula electroquímica com ausência de adsorção específica (b) [540].	126
Figura 23	Efeito da rugosidade superficial dos eléctrodos na impedância dos electrólitos sólidos. a- Eléctrodos planos; b e c- Eléctrodos de superfície rugosa (em c, mais rugosa que em b) [540].	128
Figura 24	Perfis potencial-tempo usados em voltametria cíclica.	133
Figura 25	Exemplos de curvas termogravimétricas.	138
Figura 26	Registo da temperatura da amostra (a) e da diferença de temperaturas entre a amostra e a referência (b), em função do tempo ou da temperatura do sistema.	141
Figura 27	Curva DTA esquemática de um polímero típico.	144
Figura 28	Comparação esquemática do traçado DTA com o diagrama de fases.	145
Figura 29	Diagrama de fases de um sistema binário $A_xB$ .	149
Figura 30	Espectros esquemáticos da difracção de: (a)-líquidos ou sólidos amorfos; (b)-sólidos cristalinos.	150
Figura 31	Perfil potencial-tempo (a) e resposta típica no plano I-t (b), para um ensaio potencioestático de cronoamperometria.	154

Figura 32	Curva típica E-t obtida num ensaio de cronopotenciometria.	155
Figura 33	Fotografias de alguns filmes sintetizados: (a) $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ ; (b) $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ ; (c) $\text{PEO}_{20}\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (d) $\text{PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Escala: 1:1.4.	161
Figura 34	Esquema das células de 3 eléctrodos tipo sanduíche usadas nos ensaios de determinação das tensões de descargas catódica e anódica dos electrólitos poliméricos em estudo.	163
Figura 35	Diagrama esquemático da bateria de estado sólido estudada.	165
Figura 36	Esquema da instrumentação utilizada nas medidas de impedância electroquímica.	167
Figura 37	Micrografias obtidas por MEV dos electrólitos: (a) $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ ; (b) $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ ; (c) $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ ; (d) $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$ .	171
Figura 38	Espectros de difracção de raios X para o sistema $\text{PEO-ZnCl}_2$ . Os picos mais característicos para cada fase cristalina estão também assinalados: (*) $\text{PEO}$ ; (+) complexo intermediário, $[\text{P}(\text{EO}_4\text{ZnCl}_2)]$ .	173
Figura 39	Traçados de TGA(—)/DTA(—) para o sistema $\text{PEO-ZnCl}_2$ . Estão indicadas as razões molares polímero:sal e a escala de perda de peso em percentagem. Os registos de DTA encontram-se normalizados para a massa da amostra.	175
Figura 40	Análise térmica do electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ . Curvas TGA(—) /DTA(—) com A-1 <sup>o</sup> aquecimento; B-2 <sup>o</sup> aquecimento.	177
Figura 41	Traçado de parte da curva DTA do 2 <sup>o</sup> aquecimento do electrólito $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ , evidenciando um processo endotérmico a temperaturas elevadas.	177

Figura 42	Curva TGA(—)/DTA(—) para o $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$ com o ciclo: aquecimento-arrefecimento-aquecimento.	181
Figura 43	Grau de recristalização do PEO obtido por ensaios de difracção de raios X em função do tempo de permanência à temperatura ambiente, após ciclo de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ de composições $n=8$ , $n=12$ e $n=16$ . As linhas traçadas são apenas ajustes aos pontos estimados.	183
Figura 44	Difractograma de raios X para os electrólitos com $n=8$ (a) e $n=16$ (b) antes de qualquer aquecimento ( <b>A</b> ) e após aquecimento a $75^\circ\text{C}$ e arrefecimento ( <b>B</b> e <b>C</b> ): (a) <b>B</b> - após 5 minutos; <b>C</b> - após 2 dias. (b) <b>B</b> - após 1 minuto; <b>C</b> - após 2 dias.	185
Figura 45	Grau de recristalização do complexo obtido por ensaios de difracção de raios X em função do tempo de permanência à temperatura ambiente, após ciclo de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ de composições $n=4$ , $n=8$ , $n=12$ e $n=16$ . As linhas traçadas são apenas ajustes aos pontos estimados.	187
Figura 46	Difractograma de raios X para os electrólitos com $n=4$ (a) e $n=12$ (b) antes de qualquer aquecimento ( <b>A</b> ) e após ciclo de aquecimento/arrefecimento ( <b>B</b> e <b>C</b> ): (a) Após aquecimento a $191^\circ\text{C}$ e arrefecimento - ( <b>B</b> ) após 1 minuto; ( <b>C</b> ) após 4 dias. (b) Após aquecimento a $146^\circ\text{C}$ e arrefecimento - ( <b>B</b> ) após 6 minutos; ( <b>C</b> ) após 12 dias.	188
Figura 47	Traçado de TGA (—) / DTA(—) para o electrólito $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ .	189
Figura 48	Mecanismo de degradação proposto nos electrólitos baseados em PEO.	190
Figura 49	Traçado TGA do $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ em ar. A tabela inserida indica os valores dos pontos inicial (1) e final (2) do ensaio, assinalados na curva.	191



Figura 50	Diagrama de fases de equilíbrio construído para o sistema polimérico $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ .	192
Figura 51	Traçado DTA obtido por ensaio térmico efectuado ao electrólito $\text{PEO}_{64}\text{ZnCl}_2$ ; (b) Difractograma obtido por ensaio de difracção de raios X efectuado à temperatura ambiente ao mesmo electrólito.	193
Figura 52	Traçado DTA do electrólito $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ .	194
Figura 53	Espectros de impedância no plano complexo da célula $\text{Zn}/\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2/\text{Zn}$ , a $45^\circ\text{C}$ (a) e a $98^\circ\text{C}$ (b).	199
Figura 54	Dependência da condutividade do electrólito com a temperatura para o sistema $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ . (X) $n=4$ ; ( $\square$ ) $n=8$ ; ( $\diamond$ ) $n=12$ ; ( $*$ ) $n=16$ .	201
Figura 55	Representação VTF da condutividade do electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ versus temperatura.	205
Figura 56	Variação da condutividade molar dos electrólitos do sistema $\text{PEO}-\text{ZnCl}_2$ com a concentração salina molar, sob a forma de isotérmicas. Junto aos pontos experimentais encontram-se os valores da concentração salina na fase amorfa, $n_{\text{FA}}$ .	210
Figura 57	Variação da corrente com o tempo para vários valores de tensão aplicada à célula $\text{Pt}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Pt}$ em ensaios de polarização potencioestática efectuados a: (a) $24^\circ\text{C}$ ; (b) $70^\circ\text{C}$ .	219
Figura 58	Correlações $I$ vs. $\Delta V$ a 2 temperaturas, para determinação da condutividade electrónica do $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ .	220
Figura 59	Espectros de impedância no plano complexo para: (a) $\text{Zn}/\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2/\text{Zn}$ a $76^\circ\text{C}$ ; (b) $\text{Zn}/\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2/\text{Zn}$ a $64^\circ\text{C}$ . ( ) Dados experimentais; (—) Resultados do ajuste NLLS; (----) Extrapolação da simulação (NLLS).	222

Figura 60	Valores característicos de velocidade de permuta ( $s^{-1}$ ) de moléculas de $H_2O$ de iões hidratados em solução aquosa. Adaptado da ref. [657], com dados adicionados de outras fontes [658]. Linha tracejada: limite estimado para a mobilidade catiónica [7].	224
Figura 61	Variação da corrente com o tempo durante os ensaios de polarização potencioestática à célula $Zn/PEO_4ZnCl_2/Zn$ a $20^\circ C$ , a várias tensões aplicadas.	227
Figura 62	Variação da corrente com o tempo durante os ensaios de polarização potencioestática à célula $Zn/PEO_4ZnCl_2/Zn$ a $55^\circ C$ , a várias tensões aplicadas.	228
Figura 63	Corrente de estado estacionário, $I(\infty)$ , em função da tensão aplicada, $V$ , para a célula com o electrólito polimérico $PEO_4ZnCl_2$ , a $20^\circ C$ .	229
Figura 64	Corrente de estado estacionário, $I(\infty)$ , em função da tensão aplicada, $V$ , para a célula com o electrólito polimérico $PEO_4ZnCl_2$ , a $55^\circ C$ .	229
Figura 65	Voltametria unidireccional para o electrólito $PEO_4ZnCl_2$ entre eléctrodos de platina para: (a) $20$ e $55^\circ C$ ; (b) $97^\circ C$ ; (c) $150^\circ C$ . Velocidade de varrimento, $5mVs^{-1}$ .	233
Figura 66	Voltamograma cíclico obtido a $55^\circ C$ para o electrólito $PEO_4ZnCl_2$ entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, $5mVs^{-1}$ .	235
Figura 67	Resultados de ensaios de voltametria cíclica efectuados à célula electroquímica com o electrólito $PEO_4ZnCl_2$ a várias temperaturas. (a) Ramos anódicos obtidos a $20^\circ C$ , $55^\circ C$ , $97^\circ C$ e $150^\circ C$ ; (b) Ramos catódicos obtidos a $20^\circ C$ e $55^\circ C$ ; (c) Ramos catódicos obtidos a $97^\circ C$ e $150^\circ C$ .	236
Figura 68	Voltamograma cíclico obtido a $150^\circ C$ para o electrólito $PEO_4ZnCl_2$ entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência-Ni; Velocidade de varrimento- $5mVs^{-1}$ .	237

Figura 69	Voltamograma cíclico obtido a 97°C para o electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência-Ni; Velocidade de varrimento- $5\text{mVs}^{-1}$ .	238
Figura 70	Micrografias obtidas por MEV dos electrólitos: (a) $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ ; (b) $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$ ; (c) $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ ; (d) $\text{PEO}_{16}\text{ZnI}_2$ .	239
Figura 71	Espectros de difracção de raios X para o sistema $\text{PEO-ZnI}_2$ . Os picos mais característicos para cada fase cristalina estão também assinalados: (*) PEO; (+) complexo C1; (•) complexo C2.	241
Figura 72	Traçados de TGA (----) / DTA(—) para o sistema $\text{PEO-ZnI}_2$ . Estão indicadas as razões molares polímero:sal e a escala de perda de peso em percentagem. Os registos de DTA encontram-se normalizados para a massa da amostra.	243
Figura 73	Curvas DTA de ciclos térmicos com 2 aquecimentos a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para os electrólitos, $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$ (a) e $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ (b).	245
Figura 74	Curvas TGA dos electrólitos $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ com composições $n=8$ , $n=12$ e $n=16$ .	246
Figura 75	Diagrama de fases de equilíbrio construído para o sistema polimérico $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ . As temperaturas de transição foram observadas por: DTA (nossos resultados) - ♦; DSC [191] - □.	248
Figura 76	Traçado DTA obtido por ensaio térmico efectuado ao electrólito $\text{PEO}_{40}\text{ZnI}_2$ ; (b) Difractograma obtido por ensaio de difracção de raios X efectuado à temperatura ambiente ao mesmo electrólito.	249
Figura 77	Espectros de impedância no plano complexo para a célula $\text{Zn}/\text{PEO}_n\text{ZnI}_2/\text{Zn}$ . (a) $n=8$ ; $T=58^\circ\text{C}$ , (b) $n=12$ ; $T=96^\circ\text{C}$ . (+) Dados experimentais; (—) Resultados do ajuste NLLS; (----) Extrapolação da simulação (NLLS).	251

Figura 78	Dependência da condutividade do electrólito com a temperatura para o sistema $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ . (X) $n=4$ ; ( $\square$ ) $n=8$ ; ( $\diamond$ ) $n=12$ ; ( $*$ ) $n=16$ .	252
Figura 79	Isotérmicas de $\log\sigma$ em função da composição, $x_{\text{ZnI}_2}$ , para o sistema $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ .	256
Figura 80	Voltametria unidireccional para o electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ entre eléctrodos de platina para: (a) 20 e 55°C; (b) 97°C; (c) 150°C. Velocidade de varrimento, $5\text{mVs}^{-1}$ .	263
Figura 81	Voltamograma cíclico obtido a 55°C para o electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ entre eléctrodos de Pt. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, $5\text{mVs}^{-1}$ .	265
Figura 82	Ramos anódicos obtidos nos ensaios de voltametria cíclica efectuados à célula Pt/ $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ /Pt a várias temperaturas. (a) 20°C e 55°C; (b) 97°C e 150°C. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, $5\text{mVs}^{-1}$ .	267
Figura 83	Ramos catódicos obtidos nos ensaios de voltametria cíclica efectuados à célula electroquímica Pt/ $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ /Pt a várias temperaturas. (a) 20°C e 55°C; (b) 97°C e 150°C. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, $5\text{mVs}^{-1}$ .	268
Figura 84	Voltamograma cíclico obtido a 97°C para o electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência-Ni; Velocidade de varrimento- $5\text{mVs}^{-1}$ .	269
Figura 85	Micrografias obtidas por MEV dos electrólitos: (a) $\text{PEO}_5\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (b) $\text{PEO}_{20}\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (c) $\text{PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (d) $\text{PEO}_{15}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	271
Figura 86	Espectros de difracção de raios X para os electrólitos estudados do sistema $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para o PEO puro e para o sal $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	273

Figura 87	Traçados de (a) DTA e (b) TGA, para o electrólito $\text{PEO}_{10}\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A curva a cinzento em ambas as figuras representa o andamento da temperatura ao longo do ensaio de aquecimento, arrefecimento e 2º aquecimento efectuados. A escala do tempo no gráfico inserido (curva TGA) é a mesma que na curva DTA.	275
Figura 88	Traçado da curva DTA de uma amostra de $\text{PEO-NiCl}_2$ com composição $n=15$ , obtido 4 dias após o aquecimento do electrólito a $161^\circ\text{C}$ durante 20h.	278
Figura 89	Curvas TGA(-----)/DTA(—) da análise térmica do electrólito $\text{PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	279
Figura 90	Traçados TGA(-----)/DTA (—) obtidos no arrefecimento e 2º aquecimento do electrólito $\text{PEO}_4\text{NiI}_2$ .	281
Figura 91	Traçado TGA(—)/DTA(—) do electrólito inicial $\text{PEO}_{10}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	282
Figura 92	Espectros de impedância no plano complexo obtidos para a célula $\text{Ni/PEO}_5\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O/Ni}$ a três temperaturas diferentes.	284
Figura 93	Variação do logaritmo da condutividade iónica com o inverso da temperatura para os electrólitos dos sistemas: (a) $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x=1$ para $T>130^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$ e $x=2$ para as temperaturas inferiores); (b) $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	285
Figura 94	Espectros de impedância no plano complexo a $66^\circ\text{C}$ para: (a) $\text{Ni/PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O/Ni}$ ; (b) $\text{Ni/PEO}_{15}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O/Ni}$ . (+) Dados experimentais; (—) Resultados do ajuste NLLS; (-----) Extrapolação da simulação (NLLS).	288
Figura 95	Variação da corrente com o tempo durante o ensaio de polarização potencioestática, com aplicação de uma tensão de cerca de $33\text{mV}$ à célula $\text{Ni/PEO}_{10}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O/Ni}$ , a $56^\circ\text{C}$ .	291

Figura 96	Corrente de estado estacionário, $I(\infty)$ , em função da tensão aplicada, $V$ , para a célula com o electrólito polimérico $\text{PEO}_{10}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a $56^\circ\text{C}$ .	292
Figura 97	Representação esquemática do funcionamento da célula electroquímica $\ominus\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ comp.} \oplus$ durante a descarga.	294
Figura 98	Representação esquemática da célula $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ comp.}$ , mostrando-se as partículas activas do material de inserção $\text{Nb}_2\text{O}_5$ e as partículas de grafite, com o electrólito polimérico, $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , na sua interligação.	295
Figura 99	Variação do potencial da célula durante a descarga de uma bateria $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ comp.}$ a $55^\circ\text{C}$ , através da aplicação de uma carga de $100\text{k}\Omega$ . O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ comp.}$ foi composto por: 80% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 10% de grafite e 10% de $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ .	297
Figura 100	Capacidades de descarga da célula $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \text{ comp.}$ a várias densidades de corrente; (b) Tensão da célula em função do tempo para a parte inicial da descarga a: $3\mu\text{Acm}^{-2}$ -a; $10\mu\text{Acm}^{-2}$ -b; $50\mu\text{Acm}^{-2}$ -c; $100\mu\text{Acm}^{-2}$ -d; $200\mu\text{Acm}^{-2}$ -e.	299
Figura 101	Tempo de descarga vs. densidade de corrente para a célula $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a $55^\circ\text{C}$ . A linha contínua indica uma relação do tipo exponencial.	301
Figura 102	Relação entre a carga limite de descarga e a densidade de corrente, para uma bateria de $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	301
Figura 103	Tensão aos terminais e potenciais de eléctrodo durante a descarga a $10\mu\text{Acm}^{-2}$ , até $0.2\text{V}$ , de uma bateria $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	302
Figura 104	Nível de inserção e capacidade específica prática ao longo da descarga galvanostática a $10\mu\text{Acm}^{-2}$ de uma bateria de $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	305

Figura 105	Difractogramas do cátodo composto de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : (a)-antes de qualquer descarga; (b)-após descarga completa a 10μAcm <sup>-2</sup> . <b>G</b> , grafite; <b>EP</b> , electrólito polimérico, PEO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> .	309
Figura 106	Varição da tensão da célula Zn/PEO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a 55°C, durante a descarga, o período de repouso em circuito aberto e a carga com uma densidade de corrente de 10μAcm <sup>-2</sup> . As linhas descontínuas separam os vários estados representados.	311
Figura 107	Ciclo de descarga e recarga e 2 <sup>a</sup> descarga (gráfico inserido) da bateria Zn/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , com i=10μAcm <sup>-2</sup> .	312
Figura 108	Ensaio de polarização galvanostática (i=100μAcm <sup>-2</sup> ) à bateria de Zn/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a 55°C. <b>D1</b> e <b>C1</b> : 1 <sup>a</sup> descarga e recarga, respectivamente; <b>D2</b> : 2 <sup>a</sup> descarga (gráfico inserido – as unidades dos eixos são as mesmas que as do gráfico com o 1 <sup>o</sup> ciclo); <b>V<sub>ca</sub></b> : tensão em circuito aberto. As setas representadas indicam a sequência dos ensaios e da variação da tensão de célula, E <sub>cél</sub> .	313
Figura 109	(a)-Curvas galvanostáticas da descarga inicial (D1) e da descarga após recarga (D2) a 10μAcm <sup>-2</sup> da bateria de Zn/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (b)-Perfis da tensão da célula e da corrente ao longo do tempo da recarga potenciostática da mesma amostra, a 1.2V.	315
Figura 110	Curvas de descarga (inicial-D1 e após recarga a 1.2V durante 30 minutos-D2) da bateria de Zn/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , a 20μAcm <sup>-2</sup> .	315
Figura 111	Comportamento a ciclos não profundos de descarga/carga da célula Zn/PEO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a 55°C. <b>D1</b> a <b>D6</b> representam as descargas galvanostáticas, a 10μAcm <sup>-2</sup> dos ciclos 1 a 6, <b>C1</b> a <b>C6</b> , as respectivas cargas potenciostáticas a 1.2V dos mesmos ciclos e <b>D7</b> , a 7 <sup>a</sup> descarga após os 6 ciclos. A curva a azul diz respeito à descarga contínua até 0.2V de uma outra amostra da mesma célula.	316

Figura 112	Descargas obtidas em onze ciclos de descarga/carga de uma bateria de $Zn/Nb_2O_5$ com condições de profundidade de descarga de cerca de 2.5%. Carga a 1.2V (30 minutos) e descargas a $10\mu Acm^{-2}$ . As curvas D1 a D11 representam as descargas dos ciclos 1 a 11.	318
Figura 113	Capacidades, Q, postas em jogo, em: “Bateria A” – 12 <sup>a</sup> descarga até 0.2V após 11 descargas com 2.5% de profundidade e recargas (curva A (D12)); “Bateria B” – descarga inicial até 0.2V (curva B (D1)). A curva A (D12) inicia-se no valor de $Q_{acumulado}$ , após os 11 ciclos de descarga/carga.	319
Figura 114	Capacidade de descarga de uma bateria $Zn/Nb_2O_5$ em função do número do ciclo respectivo. Ciclos com descargas galvanostáticas a $50\mu Acm^{-2}$ (profundidade de descarga de 7.5%) e cargas potencioestáticas a 1.2V durante 30 minutos.	321
Figura 115	Tensão em circuito aberto de uma bateria $Zn/Nb_2O_5$ a 55°C em função do tempo.	325
Figura 116	Representação de uma estrutura cristalina do $Nb_2O_5$ [725].	401
Figura 117	Difractograma do $Nb_2O_5$ na forma de pó, utilizado no cátodo composto para o estudo das baterias de $Zn/Nb_2O_5$ e riscas das fichas de difracção de raios X “standard” [726-729] de três modificações estruturais do óxido e do $Nb_{16.8}O_{42}$ . Ficha n <sup>o</sup> 32-711: M- $Nb_2O_5$ ; Ficha n <sup>o</sup> 37-1468: H- $Nb_2O_5$ ; Ficha n <sup>o</sup> 27-1003: T- $Nb_2O_5$ ; Ficha n <sup>o</sup> 01-71-336: $Nb_{16.8}O_{42}$ .	402
Figura 118	Estrutura cristalográfica em corte do H- $Nb_2O_5$ . Os octaedros sombreados estão ao mesmo nível. Os círculos a cheio representam átomos de nióbio tetraedricamente coordenados [680].	404
Figura 119	Representação dos cinco tipos de cavidades existentes no H- $Nb_2O_5$ (I a V) e número de cada um por célula unitária do H- $Nb_2O_5$ . Adaptado da referência [680].	404





# Índice de Tabelas

---

Tabela I	Solubilidade de sais em polímeros coordenantes, essencialmente em poli(óxido de etileno), PEO. Reprodução da ref. [82].	16
Tabela II	Propriedades electroquímicas (a 25°C e assumindo-se um condutor iónico múltiplo) e propriedades mecânicas desejadas, de um electrólito polimérico para aplicação em baterias secundárias de lítio [9].	103
Tabela III	Resultados de análise térmica diferencial para as várias composições do sistema polimérico PEO <sub>n</sub> ZnCl <sub>2</sub> .	176
Tabela IV	Grau de recristalização do PEO obtido por difracção de raios X após ciclos de aquecimento/arrefecimento, para os electrólitos PEO <sub>8</sub> ZnCl <sub>2</sub> , PEO <sub>12</sub> ZnCl <sub>2</sub> e PEO <sub>16</sub> ZnCl <sub>2</sub> . Os picos <b>P<sub>1</sub></b> e <b>P<sub>2</sub></b> referem-se aos picos característicos de maior intensidade, do polímero puro.	182
Tabela V	Grau de recristalização do complexo intemediário, [P(EO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> )] obtido por difracção de raios X após ciclos de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos PEO <sub>n</sub> ZnCl <sub>2</sub> com n=4, 8, 12 e 16.	186
Tabela VI	Valores de energia de activação, E <sub>a</sub> , obtidos acima e abaixo da temperatura de transição, T <sub>t</sub> , para os electrólitos PEO <sub>n</sub> ZnCl <sub>2</sub> , com n=8, 12 e 16.	203
Tabela VII	Parâmetros da equação VTF aplicada ao comportamento da condutividade com a temperatura para o electrólito PEO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> .	205
Tabela VIII	Parâmetros da equação VTF aplicada ao comportamento da condutividade com a temperatura para o electrólito PEO <sub>16</sub> ZnCl <sub>2</sub> , entre 64°C e 150°C.	206

Tabela IX	Valores de concentração salina efectiva na fase amorfa, $n_{FA}$ , dos electrólitos $PEO_nZnCl_2$ com $n=8, 12$ e $16$ , para valores de temperatura abaixo e acima da temperatura de fusão do eutético ( $T_t$ ). Consideraram-se 2 valores de quantidade relativa de fase amorfa inicial existente abaixo de $T_t$ (FA).	207
Tabela X	Valores de densidade, $\rho$ , e concentrações salinas molares, $c$ , nos electrólitos do sistema $PEO-ZnCl_2$ para cada valor de razão $O/Zn$ efectivo na fase amorfa ( $n_{FA}$ ).	209
Tabela XI	Números de transferência catiónica dos electrólitos $PEO-ZnCl_2$ sintetizados.	222
Tabela XII	Parâmetros obtidos nos ensaios ac e dc da célula $Zn/PEO_4ZnCl_2/Zn$ a $55^\circ C$ , e número de transferência catiónica, $T_+$ , calculado.	231
Tabela XIII	Tensões de decomposição do electrólito $PEO_4ZnCl_2$ para quatro temperaturas de trabalho.	234
Tabela XIV	Potenciais de descarga para o electrólito $PEO_4ZnCl_2$ para quatro temperaturas diferentes.	236
Tabela XV	Resultados do ramo do 1 <sup>o</sup> aquecimento das análises TGA/DTA efectuadas aos vários electrólitos do sistema polimérico $PEO_nZnI_2$ .	244
Tabela XVI	Valores de energia de activação, $E_a$ , obtidos acima e abaixo da temperatura de transição, $T_t$ , para os electrólitos do sistema $PEO_nZnI_2$ .	253
Tabela XVII	Parâmetros $T_0$ e $A$ , obtidos após ajuste da equação VTF aos dados de condutividade iónica dos electrólitos $PEO_nZnI_2$ , para a região de temperaturas $T > T_t$ .	254
Tabela XVIII	Números de transferência catiónica dos electrólitos $PEO_nZnI_2$ , obtidos pelo método ac de Sørensen e Jacobsen [436].	261

Tabela XIX	Tensões de decomposição do electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ para quatro temperaturas de trabalho.	264
Tabela XX	Potenciais de descargas anódica e catódica para o electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , a quatro temperaturas diferentes.	266
Tabela XXI	Resultados de análise térmica diferencial e termogravimetria acoplada para as várias composições do sistema polimérico inicial $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	277
Tabela XXII	Resultados de análise térmica diferencial e termogravimetria acoplada para as várias composições do sistema polimérico inicial $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	280
Tabela XXIII	Valores de $T_d$ para cada uma das composições dos electrólitos do sistema $\text{PEO-NiI}_2$ .	282
Tabela XXIV	Valores de energia de activação, $E_a$ , obtidos acima e abaixo da temperatura de transição, $T_t$ , para os electrólitos dos sistemas $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ( $x=1$ para $T > 130^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$ e $x=2$ para as temperaturas inferiores) e $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	286
Tabela XXV	Estimativas dos números de transferência catiónica em função da temperatura, para amostras de electrólitos dos sistemas $\text{PEO-NiCl}_2$ e $\text{PEO-NiI}_2$ . Os números de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ de hidratação, $x$ , para os electrólitos com cloreto de níquel são: $x=1$ para $T > 130^\circ\text{C}$ ( $n=15, 20$ ) e para $T > 140^\circ\text{C}$ ( $n=5, 10$ ), e $x=2$ para as temperaturas inferiores.	289
Tabela XXVI	Resultados das descargas efectuadas a células $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$ comp. a $55^\circ\text{C}$ , com composições do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ comp. diferentes, mantendo-se 10% de $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ adicionado em cada um dos cátodos.	296

Tabela XXVII Resultados de ciclos de descarga galvanostática a várias densidades de corrente e carga potencioestática a 1.2V durante 30 minutos, efectuados a diferentes células de Zn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com vários níveis de profundidade de descarga inicial. Q<sub>D1</sub> é a capacidade obtida na 1<sup>a</sup> descarga e E<sub>D1</sub> e E<sub>D2</sub>, são respectivamente, as tensões médias de descarga observadas nas 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> descargas dos ciclos. **(a)** descarga a 10μAcm<sup>-2</sup>; **(b)** descarga a 20μAcm<sup>-2</sup>; **(c)** descarga a 50μAcm<sup>-2</sup>; **(d)** descarga a 100μAcm<sup>-2</sup>.

320

# Capítulo I

## Electrólitos Poliméricos – Formação, Propriedades e Aplicações

---

### 1. Introdução

Os electrólitos poliméricos são definidos como condutores iónicos sólidos, formados pela dissolução de sais em polímeros polares de elevado peso molecular.

O interesse destes materiais, surgiu principalmente devido às aplicações tecnológicas como electrólitos sólidos, em baterias de elevada energia específica e outros dispositivos electroquímicos, postas em evidência pela primeira vez por Armand e colaboradores [1]. Para além das vantagens associadas aos electrólitos sólidos em geral, relativamente aos electrólitos líquidos tradicionais, como sejam a eliminação dos problemas de vazamento quando se usam componentes líquidos em geradores electroquímicos, dando origem a perda de electrólito e possivelmente de corrosão, o alargamento do domínio de electroactividade e a redução de distâncias interpolares implicando uma diminuição de massa e consequente ganho de energia mássica, os polímeros orgânicos têm propriedades mecânicas tais, que permitem a realização de filmes finos, diminuindo desse modo a resistência interna dos geradores. Sobretudo devido à sua elasticidade e deformabilidade, podem suportar as variações de volume dos eléctrodos no curso dos ciclos de carga/descarga ao assegurar-se um bom contacto permanente. Este aspecto é particularmente importante nas baterias recarregáveis que usam cátodos baseados num composto de inserção, como sejam o  $\text{TiS}_2$  ou o  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [2]. Outra vantagem é a estabilidade dimensional, dando origem por um lado, a uma capacidade para a miniaturização das baterias e por outro lado, à possibilidade de fabrico de pilhas em série, configurações necessárias para aplicações de larga escala como os veículos eléctricos. Outra característica importante tem a ver com o fabrico das baterias: todos os elementos, eléctrodos e electrólito, podem ser laminados automaticamente através da tecnologia de revestimento, bem desenvolvida [3]. A construção de uma bateria de estado sólido com electrólito polimérico é mais tolerante ao choque, vibração e deformação mecânica. Para além disso, uma vez que não contêm qualquer líquido, as células podem ser acondicionadas num pacote de plástico fino, sob vácuo, em vez do usual contentor rígido metálico que não previne a corrosão. Esta característica única elimina a possibilidade de

explosão, devido à inexistência de pressões internas [4]. A baixa toxicidade e o baixo custo de fabrico e elevado desempenho, são outras características que reforçam a importância destes materiais, quer a nível tecnológico, quer a nível fundamental [5, 6].

O electrólito polimérico tem numa bateria de estado sólido duas funções principais: é o material separador dos eléctrodos e é o meio através do qual, os iões são transportados entre o ânodo e o cátodo. Este facto implica que os electrólitos poliméricos devem ter condutibilidade (ou condutividade) iónica elevada e ao mesmo tempo devem possuir boa resistência mecânica e inexistência de condutividade electrónica. A maioria dos esforços têm sido efectuados no sentido de sintetizar materiais com cada vez melhores propriedades mecânicas, químicas e eléctricas, procurando-se a todo o momento, combinações de novos polímeros e novos sais. Também a compreensão das interacções envolvidas na formação de electrólitos poliméricos e o desenvolvimento de modelos para a descrição do mecanismo de transporte iónico, têm sido, desde o início, áreas de investigação [6-8]. Estudos de células electroquímicas baseadas nos electrólitos poliméricos, bem como desenvolvimento de dispositivos práticos, têm sido também efectuados [9-11].

Embora a existência destes compostos tenha sido dada a conhecer em 1966 [12], apenas nos anos setenta foi reconhecida a sua natureza iónica [13, 14].

A sua facilidade de preparação, permitiu o rápido aparecimento de complexos baseados normalmente no poli(óxido de etileno) de peso molecular elevado, (*poly(ethylene oxide)*, *PEO*, em inglês), utilizando vários sais em concentrações diversas. O critério para a formação destes electrólitos estava claramente dependente da carga deslocalizada do anião, uma condição relacionada com a energia de rede do sal correspondente [15].

Um dos passos mais importantes que contribuíram para o avanço na compreensão das propriedades dos electrólitos poliméricos foi o reconhecimento que embora exista a formação de fases cristalinas estequiométricas, a condução iónica depende significativamente da existência de uma região elastómera [16]. Mais tarde, usando a técnica de ressonância magnética nuclear, foi evidenciado que na fase cristalina não existe movimento iónico [17].

Devido à existência de vários tipos de reticulação entre as cadeias poliméricas, polímeros amorfos acima da sua temperatura de transição vítrea podem exibir propriedades mecânicas, similares em vários aspectos a verdadeiros sólidos. No entanto, ao nível microscópico, processos de relaxação local podem produzir graus de liberdade que em alguns aspectos não são significativamente diferentes dos observados em líquidos comuns [18]. Através da observação da igual dependência com a temperatura e pressão, da condutividade iónica e da relaxação  $\beta$  (ou  $\alpha_a$ ), que é o processo associado à transição vítrea, de um elevado número de sistemas de sais numa gama de polímeros “solvatantes”, foi

evidenciado que a mobilidade iónica nos electrólitos poliméricos está associada de perto com relaxações estruturais locais. No entanto, em contraste com a situação existente com a condução iónica nas soluções líquidas, não pode ser relacionada com a viscosidade macroscópica do polímero amorfo.

A condutividade de um electrólito, sendo afectada pelos movimentos das cadeias poliméricas [19], é determinada por dois parâmetros: mobilidade dos transportadores de carga iónica e sua concentração. Tanto as interacções catião-anião, como as interacções ião-polímero, afectam as mobilidades, esperando-se também que as primeiras contribuam para a determinação do número efectivo de transportadores de carga. A extensão com que os pares iónicos são dissociados, contribuindo este processo para aumentar o transporte de carga, é determinada pela constante dieléctrica do polímero. Sendo esta relativamente baixa nos polímeros estudados, a existência daquelas espécies imóveis é bastante plausível. Para fases com baixas concentrações de sal, a formação de pares iónicos ocorre com grande extensão, enquanto para concentrações mais elevadas, formam-se provavelmente aglomerados iónicos maiores, a maioria dos quais com carga. Os mecanismos de condução devem ter em conta a possibilidade quer do movimento de aglomerados iónicos com carga, quer da troca dos catiões e aniões entre pares iónicos e aglomerados maiores. A dependência da condutividade dos electrólitos poliméricos com a concentração é muito mais difícil de interpretar que em sistemas convencionais, pois para além das interacções ião-ião, as interacções ião-polímero, que se manifestam sob a forma de alterações nas conformações das cadeias poliméricas, têm um efeito directo na condução iónica devido às suas acções na redução da mobilidade do polímero através da formação de ligações “cruzadas” transientes. A mobilidade dos transportadores iónicos aumenta com os movimentos segmentais rápidos das cadeias do polímero, por expansão do volume livre local e por diminuição da viscosidade local à volta dos iões transportadores de carga [20].

Através do estudo de células polarizadas, tornou-se evidente que tanto os aniões como os catiões são móveis embora o possam ser com extensões diferentes. Esta característica importante está novamente relacionada com as propriedades de comportamento líquido dos electrólitos poliméricos. Os processos de solvatação nestes electrólitos são regulados por alterações entálpicas. A dissolução do sal só tem lugar se as interacções ião-polímero exotérmicas compensam a energia de rede. A solvatação aniónica provém como resultado de ligações de hidrogénio enquanto que a solvatação de catiões é principalmente resultado de interacções electrostáticas. Uma vez que a maioria dos polímeros solvatantes nos electrólitos poliméricos não têm capacidades para a formação de ligações de hidrogénio, a entalpia de solvatação está principalmente relacionada com interacções electrostáticas entre a carga positiva do catião e a partilha parcial de um par de



electrões do átomo coordenante do polímero (o oxigénio no PEO, p.e.), levando à formação de uma ligação de coordenação [21]. A mobilidade dos aniões é influenciada principalmente por efeitos estereoquímicos, enquanto que a do catião está fortemente relacionada com o carácter da ligação. De facto, quanto maior é a capacidade do catião formar ligações de coordenação com o polímero, mais baixa será a sua mobilidade. Deste modo, catiões altamente polarizáveis como o  $Mg^{2+}$  ou o  $Ca^{2+}$ , são essencialmente imóveis em complexos com PEO como polímero solvatante. Catiões como  $Li^+$  ou  $Na^+$ , que reagem fracamente com os átomos de oxigénio etéreos “duros”, têm uma mobilidade muito maior [22].

Ao contrário do que estava estabelecido até recentemente, Gadjourava e seus colaboradores, ao conseguirem fazer uma comparação directa da condução iónica nos electrólitos poliméricos,  $PEO_6LiSbF_6$  totalmente cristalino e  $PEO_6LiSbF_6$  totalmente amorfo, chegaram à conclusão que na fase cristalina a condução iónica era maior do que na fase amorfa (valores de condutividade mais elevados, de mais de uma ordem de grandeza para as temperaturas menores) [23]. Mais tarde, mostrou-se que os electrólitos cristalinos  $PEO_6LiPF_6$  e  $PEO_6LiAsF_6$  conduziam também melhor que as respectivas fases amorfas [24] e mais recentemente, os electrólitos poliméricos cristalinos  $PEO_6LiN(SO_2CF_3)_2$  e  $PEO_6Li_2SiF_6$  apresentaram também valores superiores para esta propriedade [25]. Um meio estático, onde existam sítios de coordenação permanentes para a migração iónica ocorrer, como o do electrólito cristalino, conduz a valores de condutividade iónica mais elevados, do que um meio dinâmico, como é o do electrólito amorfo, com movimentos lentos de pequenos segmentos de cadeia polimérica, que criam ao acaso, sítios de coordenação adjacentes aos iões, para onde eles saltam. Deste modo, é acentuada a importância da obtenção de novos electrólitos poliméricos cristalinos, com estruturas organizadas, contendo sítios de coordenação que poderão estar já parcialmente ocupados por potenciais iões móveis [23, 24]. Estes electrólitos poliméricos cristalinos representam uma nova classe de electrólitos sólidos, distintos no seu mecanismo de condução, dos electrólitos poliméricos amorfos convencionais e distintos nas suas propriedades mecânicas, dos cerâmicos cristalinos com condução iónica.

Para descrever o comportamento dos electrólitos poliméricos onde tanto os catiões como os aniões são móveis como já se referiu, não é suficiente conhecer a sua condutividade. Outro parâmetro necessário, é o número de transporte catiónico, propriedade crítica para as baterias baseadas nos electrólitos poliméricos [26]. Este parâmetro tem sido no entanto, de difícil determinação correcta e há poucos métodos de caracterização disponíveis. Para além disso, encontram-se significativas variações nas propriedades de transporte para electrólitos poliméricos similares, especialmente para o número de transporte

catiónico. Este parâmetro, é na realidade o número de transferência catiónica para sais parcialmente associados.

As propriedades de transporte para electrólitos poliméricos baseados no PEO, mostram grandes variações com a concentração salina [27-30], pelo que se devem utilizar métodos de avaliação que tenham em conta estas variações durante os ensaios. O uso de modelos numéricos permite resolver problemas como a relação sinal/ruído que acontece com o uso de pequenas perturbações nos ensaios, de modo a considerar as propriedades de transporte constantes, durante esses mesmos ensaios [8]. Tanto os resultados de estado estacionário, como transitórios, podem ser modulados em ensaios de cronoamperometria p.e., e avaliadas situações com grandes diferenças de concentração, como as células de concentração. Para além disso, esta metodologia permite testar diferentes casos teóricos: propriedades constantes *versus* dependentes da concentração e comportamento do electrólito ideal *versus* não ideal [8].

A maior parte dos estudos nos electrólitos poliméricos têm sido baseados no uso do PEO comercial facilmente disponível e manuseável como polímero solvatante para os sais. Este polímero é altamente cristalino até *ca.* 60°C e forma complexos cristalinos de elevada temperatura de fusão com muitos sais. Os electrólitos formados usando PEO são geralmente sistemas multifásicos, constituídos por fases cristalinas ricas em sal, fases cristalinas de polímero puro e fases amorfas com os sais dissolvidos. A condutividade é assim frequentemente afectada por factores como cristalização lenta e processos de redistribuição salina entre as fases, resultando em valores dependentes da história térmica, métodos de preparação, etc. O efeito da cristalização do PEO na condução iónica (devido por exemplo a uma redução na temperatura), é complexa. Para além da tortuosidade para a migração iónica aumentar, o que faz diminuir a condutividade uma vez que o PEO cristalino é por natureza esferulítico, muitas das cadeias poliméricas na região amorfa junto ao polímero que está a cristalizar ficam imobilizadas, com a redução consequente do movimento segmental. O aumento da concentração do sal na região que permanece amorfa devido à sua exclusão dos cristais de PEO, aumenta portanto a densidade de transportadores de carga iónica na região. No entanto, a temperatura de transição vítrea efectiva aumenta, pelo que a mobilidade iónica é reduzida.

Segundo o que ainda está presentemente aceite pela quase totalidade dos cientistas, a formação de fases cristalinas de qualquer tipo dá origem a uma redução do poder de condução iónica tornando o electrólito menos adequado para aplicações práticas. A maioria dos estudos mais recentes concentraram-se assim em técnicas sintéticas para a produção de

copolímeros e estruturas com pontos de reticulação as quais têm cristalinidade reduzida, mas mantêm propriedades mecânicas aceitáveis numa escala macroscópica.

Métodos recentes envolvendo polimerização iniciada por plasma têm sido usados para obtenção de electrólitos poliméricos ultrafinos com melhores propriedades eléctricas [31].

O uso de criptandos inicialmente utilizados para encapsular o catião salino, de modo a aumentar a condução aniónica [32], tem sido recentemente também aplicado como um meio de aumentar a parte amorfa dos materiais semicristalinos [33].

Têm também sido feitos esforços para formar polímeros com diferentes grupos de coordenação para que as interacções ião-polímero variem com consequentes alterações na condutância e números de transporte. Uma das estratégias mais recentes para formar electrólitos poliméricos com apenas um dos iões condutor, nomeadamente o catião, para o melhoramento do desempenho das baterias de lítio, é a imobilização do anião através, quer da adição de agentes neutros complexantes de aniões aos sistemas poliméricos [34-44], quer da utilização de sais poliméricos altamente dissociáveis, constituídos por polianiões [45-55]. Uma outra possibilidade para reduzir a mobilidade aniónica e aumentar a contribuição do catião no transporte de carga é a utilização de electrólitos onde o anião se encontra ligado covalentemente à cadeia polimérica [56, 57].

Para além dos “sistemas sólidos secos”, que usam o polímero como um solvente sólido e não incluem qualquer líquido orgânico, o campo dos electrólitos poliméricos passou por mais dois estádios: os “polímero-gel”, que contêm líquidos orgânicos como plastificantes, os quais com um sal de lítio permanecem encapsulados na matriz polimérica e os “polímeros compósitos” ou “porosos”, que incluem sólidos inorgânicos de elevada área superficial em proporção com os sistemas de “electrólito polimérico seco” ou “polímero-gel” [31, 58].

## 2. Formação de Complexos Poliméricos

Se as variações de entalpia e entropia associadas à transferência dos iões constituintes de um sal da sua rede cristalina para as posições de equilíbrio no meio solvatante, produzirem uma redução na energia livre do sistema, o sal dissolve-se no solvente. Assim, as interacções exotérmicas ião-solvente devem compensar as interacções catião-anião do sal, as quais determinam a sua energia reticular.

A variação total de entropia é determinada não só pelo ganho de entropia proveniente da destruição da rede cristalina, mas também pelas alterações de determinadas estruturas que

possam existir no solvente e por interações específicas de curto alcance as quais podem provocar um ordenamento do solvente pelos iões. Nos sistemas poliméricos, a perda de entropia translacional do solvente causada pela solvatação iónica é muito menor que para solventes de baixo peso molecular, principalmente se o ião for solvatado por grupos coordenantes ou sítios da mesma cadeia polimérica. A entropia da solução é assim provavelmente positiva nestes sistemas e não deve variar grandemente de sal para sal [21]. A extensão deste ganho entrópico diminui no entanto, à medida que se aumenta a concentração em sal, uma vez que o número de interações electrostáticas aumenta.

Pelo contrário, a entalpia do processo depende muito do sistema e para a avaliação da termodinâmica de formação dos electrólitos poliméricos devem ser considerados os seguintes termos:

(a) energia de formação da cavidade no solvente, a qual será relativamente baixa para os polímeros com baixa densidade de energia coesiva (polímeros com temperaturas de transição vítrea e de fusão baixas);

(b) interações específicas de curto alcance entre os iões e os grupos solvatantes, como seja a formação de ligações de coordenação;

(c) forças electrostáticas de longo alcance, em particular as energias de interacção catião-anião as quais contribuem provavelmente de um modo substancial para a compensação da energia de rede do sal.

Fazendo a aproximação de que para a formação dos vários complexos polímero-sal, os factores entrópicos, as energias de reorganização do polímero e as energias coulômbicas catião-anião residuais são constantes para um dado poliéter e um dado catião, Shriver e colaboradores mostraram a existência de uma correlação entre a formação de complexos e as energias de rede dos sais de metal alcalino, sendo os sais constituídos pelos aniões de grande dimensão,  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ , os de menores energia de rede e com maior tendência para a formação de complexos [59].

A preparação de complexos poliméricos é em geral muito simples. O método usual é a formação de uma forma intermediária do complexo no qual haja uma grande mobilidade dos iões, através da mistura física do polímero e do sal, por aquecimento ou adição de um co-solvente. Conforme o método utilizado, a forma desejada é obtida por arrefecimento do estado fundido [60] ou por evaporação do co-solvente da solução líquida [61]. Enquanto que o método de fusão tem a desvantagem da possibilidade de decomposição térmica, os métodos com a utilização de um co-solvente tendem a introduzir impurezas, a menos que o solvente seja muito puro. A remoção do co-solvente é efectuada durante a formação do electrólito num filme fino (*ca.* 100 $\mu\text{m}$ ).

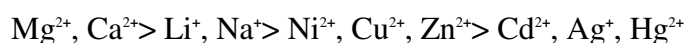
A composição de um dado electrólito polimérico baseado p.e. no polímero PEO e no sal genericamente representado por  $\text{MX}_y$  ( $\text{M}^+$ -catião metálico e  $\text{X}^-$ -anião) pode ser exprimida através da fórmula  $\text{PEO}_n\text{MX}_y$  onde o índice  $n$ , representa a proporção entre o número de moles do monómero,  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})$ , e o número de moles de sal,  $\text{MX}_y$ , existentes. Do mesmo modo, a razão entre o número de átomos de oxigénio e o número de catiões metálicos presentes no electrólito é dado por este índice.

### 2.1. Interacções ião-polímero

Uma vez que a maioria dos polímeros solvatantes envolvidos nos electrólitos poliméricos não têm capacidades para a ligação por pontes de hidrogénio, não existe a solvatação do anião e a entalpia de solvatação é principalmente resultado da interacção electrostática entre a carga positiva do catião e a carga negativa dos grupos dipolares das extremidades pertencentes ao polímero, ou a partilha parcial de um par de electrões de um átomo de coordenação do polímero, levando à formação de uma ligação de coordenação.

Segundo o Princípio que classifica os ácidos e bases em “duros” e “macios [62], moléculas como os éteres e certas aminas que têm átomos dadores com elevada electronegatividade mas baixa polarizabilidade, são consideradas bases “duras”. Por outro lado, os tioéteres são exemplos de bases “macias”, pois retêm os seus electrões menos firmemente e são altamente polarizáveis. Os catiões caracterizados como ácidos “duros” são pequenos, não têm pares electrónicos não emparelhados na camada de valência e têm em geral baixa polarizabilidade. Pelo contrário, os catiões de dimensão elevada, polarizáveis e com pares electrónicos não emparelhados, actuam como ácidos “macios”. Os complexos mais estáveis são os formados quer por ácidos e bases “duros”, quer por ácidos e bases “macios”.

Dos complexos mais estudados, os catiões constituintes podem ser grosseiramente ordenados dos ácidos mais “duros” para os mais “macios” do seguinte modo:



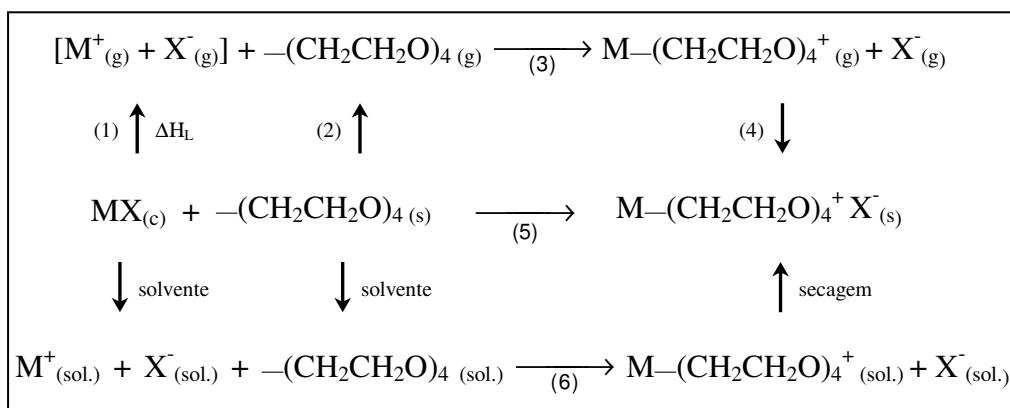
Considerando-se o poli(óxido de etileno), PEO, como uma molécula polibásica “dura”, é de esperar que o ião  $\text{Mg}^{2+}$  forme complexos muito fortes com este polímero, enquanto que o  $\text{Hg}^{2+}$  deve apenas interactuar fracamente com os átomos de oxigénio etéreos “duros”.

Quando os grupos solvatantes fazem parte de uma macromolécula, é necessário considerar-se, para além dos factores associados aos solventes de baixo peso molecular,

outros, como sejam a distância entre os grupos coordenantes sequenciais e os efeitos estereoquímicos que introduzem tensões na conformação do polímero devido às rotações da cadeia principal requeridas para otimizar as posições de coordenação à volta do ião.

Assim, nem o poli(óxido de metileno),  $(\text{CH}_2\text{-O})_n$ , nem o poli(óxido de trimetileno),  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ , tendem a formar electrólitos poliméricos devido ao espaçamento existente entre os heteroátomos, o que dá origem a uma incapacidade destes polímeros para adoptar conformações de baixa energia onde coordenações múltiplas intrapolímero-ião pudessem ocorrer [63]. Também o poli(óxido de propileno), (*PPO*, em inglês), com a fórmula química geral,  $(\text{-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O-})_n$ , apesar da característica doadora mais elevada dos seus átomos de oxigénio, tem um poder solvatante menor que o PEO, devido ao impedimento estereoquímico dos grupos metilo. Já outro polímero, o poli[bis(metoxietoxi)etoxi]fosfazeno] (MEEP),  $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$  com seis átomos de oxigénio por unidade de repetição, apresenta um elevado poder de coordenação e solvatação para os catiões, o que facilita a separação dos pares iónicos, maximizando a quantidade de sal que pode ser dissolvida no polímero [64].

Com vista à obtenção de uma estimativa da energia de interacção oxigénio-metal, foi proposto por Papke e colaboradores, um ciclo termodinâmico de solvatação catiónica em PEO, assumindo-se um número de coordenação oxigénio:catião de 4:1 [15]. Este ciclo apresenta-se de seguida no esquema da figura 1, estando a reacção típica para a formação de complexos poliéter-sal representada na equação inferior, ou seja, a solvatação inicial dos sólidos e a secagem final da solução passando pelo passo (6).



**Fig.1:** Esquema do ciclo termodinâmico para a solvatação catiónica em poli(óxido de etileno) com uma relação molar oxigénio:catião de 4:1.

Uma vez que o complexo livre de solvente é termodinamicamente estável, a variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , para o passo (5) deverá ser negativa.

Verificou-se que as energias coulômbicas catião-anião deveriam contribuir grandemente para a entalpia total observada, uma vez que a energia de interacção média O--Na<sup>+</sup> (o estudo foi feito com electrólitos poliméricos contendo sais deste catião) era substancialmente menor que a energia reticular que era necessário vencer para a formação do complexo polímero-sal de sódio. O processo de solvatação do anião pelo PEO é por outro lado pouco importante uma vez que os átomos de oxigénio etéreos estão coordenados ao catião, deixando o anião a interactuar apenas com os segmentos tipo hidrocarboneto da cadeia. Estes autores mostraram que a maior parte da energia de rede do sal se perde na formação do complexo e que deverá haver um termo de entropia substancialmente positivo no passo (5), o que é esperado, comparando com a variação da entropia largamente positiva que existe na solvatação de muitos sais comuns em água [15].

### 2.2. Interacções ião-ião

Para além das interacções ião-polímero, também as interacções entre iões afectam o mecanismo de mobilidade iónica nos electrólitos poliméricos.

Em soluções iónicas convencionais, existe uma competição entre a acção das forças térmicas que provocam a distribuição aleatória dos iões e a acção das forças electrostáticas que dão origem a uma distribuição ordenada de energia potencial mínima. A relativa importância das interacções electrostáticas ião-ião depende grandemente da natureza do solvente e da concentração dos iões.

A interacção entre cargas iónicas tem sido tratada com frequência com base no conceito de que a constante dieléctrica ou permitividade relativa macroscópica dá uma medida da capacidade do solvente resistir aos efeitos de um campo eléctrico exterior.

Para soluções diluídas num solvente com permitividade relativa  $\epsilon$ , a transferência de uma mole de catiões univalente e uma mole de aniões univalente do infinito para formarem pares iónicos isolados com uma separação  $r$ , dá origem a uma queda de potencial,  $\Delta U$ , dada por [21, 65]:

$$\Delta U = N_A e^2 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon r \quad (1)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permitividade do vácuo,  $e$ , a carga electrónica e  $N_A$ , o número de Avogadro. Nestas soluções, a distância média entre os iões é tão elevada que o efeito das forças

electrostáticas é pequeno, mas à medida que as distâncias são reduzidas, as atracções e repulsões tornam-se mais significativas. Quando a distância de separação atinge um valor mínimo,  $r_{\min}$ , abaixo do qual a estabilização electrostática mútua entre dois iões de carga oposta é superior à energia de colisões térmicas que tende a afastá-los, forma-se um par iónico. Esta formação ocorre a concentrações iónicas mais baixas em solventes com valores baixos de permitividade relativa.

A formação de pares iónicos pode ser avaliada através do cálculo de constantes de equilíbrio,  $K_A$ , para o processo de associação iónica [65]:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \left( \frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon kT} \right)^3 \int_2^b e^y y^{-4} dy \quad (2)$$

onde  $y=2r_{\min}/r$ ,  $r_{\min}=z_+ z_- e_0^2 / (2\epsilon kT)$ ,  $b=z_+ z_- e_0^2 / \epsilon a kT$  e  $a$  é a distância mínima de aproximação entre os iões (soma dos raios dos iões positivo e negativo).

Assim a formação de pares iónicos é privilegiada pelos factores que fazem aumentar  $K_A$ , ou seja, solventes com baixa permitividade relativa, iões com raio iónico pequeno (baixo valor de  $a$ ) e valores elevados de  $z_+$  e  $z_-$ .

Para solventes com valores de permitividade relativa muito baixos, como sejam os poliéteres, polímeros mais frequentemente usados nos electrólitos poliméricos, à medida que a concentração do sal aumenta, aglomerados maiores de 3, 4 ou mais iões tornam-se estáveis. Resultados de estudos sobre a condutividade de sais, efectuados em PEO de baixo peso molecular no estado líquido, foram interpretados em termos de formação de pares e tripletos iónicos [66]. Verificaram que em soluções de  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  numa gama baixa de concentrações, aparentemente cerca de 80% dos iões se encontravam presentes como pares iónicos não condutores. Quando se aumentava a concentração do sal, a condutividade aumentava também como era previsto, havendo formação de agregados iónicos móveis. Esta explicação para o aumento da condutividade pode ser também válida para electrólitos poliméricos numa gama de baixas concentrações (razões de oxigénio/sal  $\geq 50:1$  [18]) onde as separações interiónicas médias são ainda relativamente elevadas.

Para concentrações mais elevadas, formam-se grandes agregados iónicos múltiplos (os quais não devem ser móveis, especialmente em solventes poliméricos de elevado peso molecular). Nazri e colaboradores mostraram, por aplicação de espectroscopia de infravermelhos efectuada a electrólitos PEO- $\text{LiClO}_4$  com diferentes concentrações de sal de lítio, que a partir de uma razão molar O:Li de aproximadamente 16:1, a concentração de iões isolados começava a decrescer aumentando progressivamente a concentração de pares



iônicos surgindo a formação de agregados salinos maiores para concentrações O:Li<10:1 [67].

Foi mostrado por Cameron e colaboradores que para meios concentrados, o aumento da condutividade deve-se a que, à medida que a concentração aumenta, os pares iônicos se tornam progressivamente menos estáveis relativamente aos iões dissociados, uma vez que os iões livres vão estabilizando pelo progressivo aumento efectivo das atmosferas iónicas [68].

As forças electrostáticas interiônicas para além de serem um factor importante na determinação do comportamento do transporte iónico nos electrólitos poliméricos, têm também um papel na estabilização desses sistemas relativamente aos seus componentes isolados.

A energia potencial de um catião e anião separados no complexo polimérico por uma distância  $r_{\text{complexo}}$  é dada por, à semelhança da equação (1):

$$\Delta U_{\text{complexo}} = N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{\text{complexo}} \quad (3)$$

onde  $\epsilon$  é a permitividade relativa do complexo polimérico. No sal cristalino puro, o potencial de dois iões separados por  $r_{\text{xt}}$  é dado por:

$$\Delta U_{\text{xt}} = N_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{\text{xt}} \quad (4)$$

Assumindo-se que a distribuição dos iões no complexo e no sal têm a mesma geometria, a razão destas duas quantidades dá uma medida grosseira da redução na estabilização coulômbica quando se forma o electrólito polimérico:

$$\Delta U_{\text{complexo}} / \Delta U_{\text{xt}} = 1/\epsilon (r_{\text{xt}}/r_{\text{complexo}}) \quad (5)$$

Sendo a dimensão  $r$  proporcional à raiz cúbica do volume por unidade de fórmula química do sal, e atribuindo-se um valor de  $1.3\text{g/cm}^3$  para a densidade de um complexo n:1 PEO:sal, tem-se [15]:

$$\frac{\Delta U_{\text{complexo}}}{\Delta U_{\text{xt}}} = \frac{1}{\epsilon} \sqrt[3]{\frac{1.3x}{\rho(x+n \cdot 44)}} \quad (6)$$

sendo  $x$ , o peso molecular do sal e  $\rho$ , a sua densidade.

Embora não seja satisfatório o uso de parâmetros macroscópicos característicos de um meio quando se tratam fenómenos a uma escala atómica, a utilização de um valor de 5-6 para a permitividade relativa do PEO parece ser adequada [21]. Papke e colaboradores chegaram assim ao resultado de que 90% da energia de rede do sal será perdida na formação do complexo [15]. No entanto, se os iões não estiverem uniformemente distribuídos e houver um número significativo de pares iónicos ou agregados maiores, a estabilização coulômbica relativa pode ser significativamente aumentada.

Através de estudos espectroscópicos e medidas de condutividade em complexos de  $\text{NaBF}_4$  e  $\text{NaBH}_4$  com poli(óxido de etileno), postulou-se a existência de formação de pares iónicos apenas no complexo com  $\text{NaBH}_4$ , de modo a interpretar os resultados obtidos [69, 70]. Enquanto que o anião  $\text{BF}_4^-$  mostrou uma estrutura de bandas vibracionais correspondente a uma simetria tetraédrica, indicando portanto que não houve perturbação no ambiente local circundante à volta do anião, o anião  $\text{BH}_4^-$  mostrou ter uma simetria menor e houve um desdobramento de modos vibracionais degenerados, o que foi interpretado como uma evidência forte da existência de interacções catião-anião. Assumiu-se que as interacções ião-polímero são neste caso muito fracas pelo que a diminuição da simetria do anião foi apenas provocada pelas interacções catião-anião. Por outro lado, ao contrário do PEO- $\text{NaBF}_4$ , o electrólito PEO- $\text{NaBH}_4$  com estequiometria 4.5:1, mostrou uma condutividade iónica muito menor (por um factor de *ca.* 100) na mesma gama de temperaturas relativamente a outros complexos semicristalinos com sais de Na com a mesma estequiometria, sugerindo os autores que este facto poderia ser simplesmente justificado pela imobilização dos catiões móveis devido à formação de pares iónicos [1].

Estudos espectroscópicos semelhantes provaram a existência de pares iónicos noutros complexos como PEO- $\text{LiNO}_3$  [71] ou PPO- $\text{NaSCN}$  [72]. Também Catlow e colaboradores através de um estudo por EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*, em inglês) da estrutura local de complexos PEO-sais de Rb, mostraram a existência de pares iónicos RbI com distâncias de 3.7Å entre os dois iões, soma dos correspondentes raios iónicos [73].

Cálculos computacionais baseados nas geometrias espaciais das moléculas e suas orbitais, têm sido utilizados para obter as forças relativas de interacção de um ião lítio com aniões adequados [37, 74, 75] para incorporação nos electrólitos poliméricos [74]. São assim sugeridos sistemas para síntese, nomeadamente de novos sais de lítio que contenham aniões fracamente coordenados aos iões  $\text{Li}^+$ . O efeito de se adicionar uma molécula “solvente” ao catião serve para modelar os pares iónicos de um modo real, pois num electrólito polimérico, as espécies, nomeadamente estes agregados, não estão isoladas num meio não interactivo. Existem interacções ião-polímero que não podem ser desprezadas.

A construção de complexos 1:1:1 anião-catião-polímero baseada no conhecimento das geometrias de pares iónicos estáveis, tem permitido fazer estudos comparativos para vários aniões, mantendo mais ou menos constante a unidade ião lítio-etilenoglicol (molécula modelo utilizada para um segmento de PEO) [75].

A existência de interações interiónicas fortes, tem importantes implicações no comportamento de transporte iónico. Se o sal está presente principalmente na forma de agregados iónicos, a condutividade é devida não só ao movimento destas unidades com carga (p.e. tripletos, no caso de sais com os dois iões de igual carga), como há também a considerar os mecanismos com que os iões simples se deslocam de um aglomerado para outro.

### 2.3. Polímeros base

#### 2.3.1. Poli(óxido de etileno)

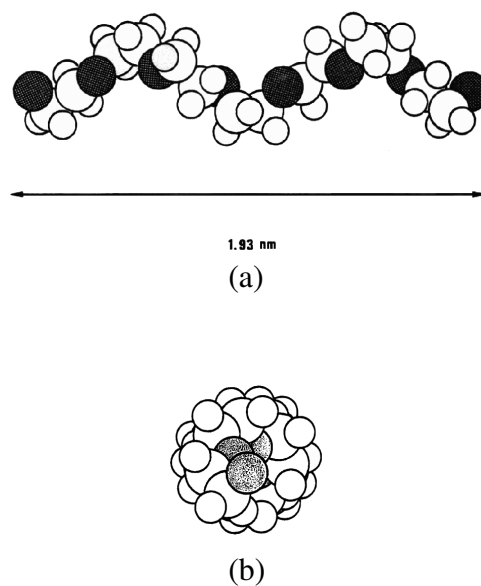
A maioria dos electrólitos poliméricos estudados baseiam-se no PEO, o poliéter mais simples, quer isolado, quer como componente de uma estrutura mais complexa, copolimérica ou em rede.

Os poliéteres são capazes de complexar os catiões metálicos do mesmo modo que certos líquidos e de os transportar sob a acção de um campo eléctrico. Estes complexos iónicos comparam-se aos complexos coroa ião-éter [76, 77] e aos criptatos [78, 79]. É a presença de pares electrónicos livres sobre os átomos de oxigénio, combinada à grande flexibilidade e à configuração das cadeias, que conferem aos poliéteres o seu grande poder de solvatação, responsável pela formação de complexos com os sais metálicos tanto no estado líquido como no estado sólido. O aumento da solvatação dos poliéteres relativamente aos éteres simples deve-se ao seu carácter multidentado. De um ponto de vista entrópico, a complexação será mais eficiente quando os átomos de oxigénio solvatantes pertencem à mesma molécula e não a moléculas isoladas.

A unidade monomérica do PEO é definida pela estrutura (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), sendo obtido por polimerização catalítica do óxido de etileno. À temperatura ambiente, o PEO de peso molecular elevado, é um polímero resistente, altamente cristalino e termoplástico, caracterizando-se por uma elevada alongação e uma capacidade para se orientar quando sob tensão [80]. É um polímero linear e estereoregular e dissolve-se à temperatura ambiente em H<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>CN. O ponto de fusão do PEO depende do seu peso molecular médio e da distribuição de pesos moleculares da amostra, sendo reportados usualmente valores na gama de 60°C para pesos moleculares de 4x10<sup>3</sup>, até 66°C para pesos moleculares de 1x10<sup>5</sup> [21].

Devido à natureza semicristalina deste polímero, a avaliação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , tem sido difícil, tendo havido discrepância geral de resultados provavelmente devido às quantidades variáveis de fase cristalina [80]. Para polímeros de peso molecular acima de 2000, determinaram-se valores de  $T_g$  entre  $-65^\circ\text{C}$  e  $-60^\circ\text{C}$ , dependendo da história térmica da amostra. Estes valores indicam uma boa flexibilidade das cadeias. Abaixo de  $T_g$ , as reorganizações de cadeias a longa distância tornam-se demasiado lentas para permitir a recristalização. À fase amorfa quando  $T < T_g$ , chama-se vítrea e quando  $T > T_g$ , elastómera (quase líquida). A transição vítrea é visualizada pelas técnicas de análise térmica, Calorimetria de Varrimento Diferencial ou Análise Térmica Diferencial, através de um desvio da linha de base, devido à absorção de calor resultante da passagem do estado sólido rígido (estado vítreo da fase amorfa) para o estado líquido viscoso (estado elastómero da fase amorfa) com o início dos movimentos das cadeias poliméricas.

A simplicidade da unidade monomérica favorece um elevado grau de cristalinidade (da ordem de 80% à temperatura ambiente para uma massa molecular de 900000 e densidade 1.1). A estrutura da fase cristalina foi determinada por Arlie e colaboradores [81]. É constituída por esferulites de estrutura lamelar, frequentemente encontradas nos polímeros cristalinos. O tamanho e forma destas esferulites dependem grandemente da história térmica da amostra. As cadeias têm uma configuração helicoidal que é também frequentemente encontrada nos polímeros estereoregulares. A estrutura cristalográfica do PEO apresenta-se na figura 2.



**Fig.2:** Estrutura do PEO. (a) Plano paralelo ao eixo da hélice; (b) Plano perpendicular ao eixo da hélice. Os círculos mais escuros correspondem aos átomos de oxigénio. Reprodução da ref. [21].

O polímero PEO comercializado apresenta uma condutividade residual na ordem de  $10^{-9} \text{Scm}^{-1}$  à temperatura ambiente, a qual pode ser resultante da presença de impurezas, particularmente dos resíduos catalíticos,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  [82].

Como já foi referido, a presença de um par electrónico não envolvido numa ligação, sobre cada átomo de oxigénio ao longo da cadeia, assim como a sua configuração estereoquímica, conferem a este polímero um forte poder de solvatação, responsável pela formação de numerosos complexos com sais metálicos, quer de metais alcalinos e alcalino-terrosos, quer de metais de transição.

Na tabela I, encontra-se esquematizado a combinação de catiões e aniões que de um modo geral formam sais solúveis neste polímero.

**Tabela I:** Solubilidade de sais em polímeros coordenantes, essencialmente em poli(óxido de etileno), PEO. Reprodução da ref. [82].

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
Cl <sup>-</sup>	+ <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-		+	+	-	-	+	+	+	+	+	
Br <sup>-</sup>	+	+	-	-	-	-	-		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
I <sup>-</sup>	+	+	+	-	-	+	-	+	+	+			+	+	+	+	+	
SCN <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+		+	+		+			+	+		
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		+	+	+	+	+	+
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		+																
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+																
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+				+							
AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+	+																
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	+																	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+																	
	V <sup>2+/3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+/3+</sup>	Fe <sup>2+/3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Hf <sup>3+</sup>	Ta <sup>3+</sup>	W <sup>5+</sup>	Ir <sup>3+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Th <sup>4+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Mo <sup>5+</sup>
Cl <sup>-</sup>	+/+	+	+/+	+/+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Br <sup>-</sup>	+/+	+	+	+			+	+	+	+	+							
I <sup>-</sup>	+	+	+	+				+	+									
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	+		+				+	+									
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	+		+					+									
	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>2+/3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Lu <sup>3+</sup>	
Cl <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Br <sup>-</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
I <sup>-</sup>	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

<sup>a</sup> +, complexo conhecido ou com formação esperada; -, sem solubilidade.

Verifica-se assim que sais de todos os metais alcalinos podem ser incorporados no PEO, tendo sido feita a preparação de uma série de electrólitos com estes sais por Armand e seus colaboradores [1]. Sais contendo o catião amónio,  $\text{NH}_4^+$ , foram também incorporados no PEO. A única restrição à formação dos complexos residia na escolha do anião, o qual deveria ter um grande raio iónico, com uma carga deslocalizada, facto relacionado com a

energia de rede do sal respectivo, cujo valor aproximado acima do qual não há formação de complexo é *ca.*  $720 \text{ Jmol}^{-1}$  [83]. Assim, podem ser formados complexos cristalinos com NaI,  $\text{NaBF}_4$  e NaBr, enquanto que sais como o NaF e o NaCl, separam-se do polímero, logo que os últimos traços do co-solvente utilizado (normalmente metanol ou acetonitrilo) são removidos.

A existência do complexo cristalino PEO-NaSCN foi confirmada por estudos de espectroscopia de infravermelhos e de calorimetria de varrimento diferencial, tendo havido também a confirmação da ausência de sal livre neste sistema, através de análise por difracção de raios X [84].

Enquanto que também os tiocianatos de potássio e amónio formam complexos cristalinos, Lundberg e seus colaboradores mostraram que os iodetos destes catiões formam elastómeros amorfos [12].

A existência de formação de complexos entre o PEO e os sais de metal alcalino, não implica que a condução iónica exista. Wong e colaboradores ao estudarem a resposta à frequência dieléctrica da condutividade do complexo PEO- $\text{NaBH}_4$ , verificaram um comportamento semelhante a um isolante eléctrico [85].

Também sais como o LiI,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiClO}_4$  formam complexos cristalinos estáveis com o PEO, enquanto que os complexos de PEO-LiSCN são amorfos [83].

Uma vez que o principal interesse dos electrólitos poliméricos esteve dirigido desde o início para a sua utilização em sistemas de armazenamento de energia, grande parte dos estudos realizados têm envolvido o uso de sais de lítio, pelo que não é de estranhar o aparecimento de muitos complexos PEO-LiX, sendo  $\text{X}^-$ , tanto um anião comum como o  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ , como também um anião de grande dimensão mono ou divalente, como por exemplo o ião  $(\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}=\text{C})_4\text{B}^-$  ou o ião  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$  [82]. Sais de Li com aniões contendo flúor, como o  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ou o  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  [86-91] e o  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Li}$  (com  $n=4, 8$  e  $10$ ) foram também formados e estudados, para uso em células galvânicas de Li [92].

A capacidade do PEO dissolver sais de catiões divalentes e aniões monovalentes, foi demonstrada pela primeira vez por Blumberg e colaboradores que sintetizaram e estudaram soluções PEO-sal formadas com  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  [93]. No entanto, foi apenas a partir de meados dos anos oitenta, que estudos sobre complexos formados entre o PEO e sais tão diversos como  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [94],  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  e  $\text{PbI}_2$  [95],  $\text{MgCl}_2$  [96],  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{ZnI}_2$  [97],  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [98],  $\text{NiBr}_2$  [99] e  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  [100] foram iniciados.

Enquanto que os resultados obtidos através de um estudo efectuado por EXAFS do electrólito polimérico  $\text{PEO}_4\text{CaI}_2$  possivelmente hidratado, indicaram a ausência de pares iónicos entre as duas primeiras camadas vizinhas do catião [2], os electrólitos

PEO<sub>n</sub>M(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com M=Zn, Pb e n=9, 16 e 24, apresentaram a formação de pares iónicos e agregados maiores, com uma maior extensão para as amostras mais concentradas, num estudo efectuado por FTIR [101]. Também o sistema PEO<sub>n</sub>ZnX<sub>2</sub> (com X=I, Br) anidro apresentou evidências para a formação de pares iónicos [102]. Electrólitos como o PEO-Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> de composições até pelo menos 4:1 não mostraram evidência para a formação de qualquer complexo cristalino, sendo completamente amorfos e estáveis à temperatura ambiente durante meses [103]. Também os complexos sintetizados por Atchia e colaboradores envolvendo PEO e sais de M(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-N-CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> com M=Pb, Ni e Cu, mostraram ser de um modo geral completamente amorfos, para composições n≤12 e acima da temperatura ambiente [104].

A amorfização crescente com a concentração salina dos complexos formados pela adição de Ba(SCN)<sub>2</sub> ao PEO, foi atribuída a um tipo de cruzamento fraco estabelecido entre as cadeias poliméricas através do ião Ba<sup>2+</sup>, resultando num aumento do grau de distorção do esqueleto polimérico [105]. O mesmo resultado foi obtido para complexos formados entre o PEO e o sal Fe(SCN)<sub>3</sub>.

Outros sais de metais trivalentes têm sido com sucesso incorporados no PEO, como sejam p.e. os sais, La(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [106, 107], La(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [108], EuCl<sub>3</sub> e EuBr<sub>3</sub> [109-111], Nd(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [112] e Tm(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [113].

Têm também sido estudados complexos condutores iónicos com mistura de sais e PEO. Alguns exemplos são os sistemas: PEO-CaBr<sub>2</sub>-CaI<sub>2</sub> (30:1:1) [18], PEO-Na<sup>+</sup>/Hg<sup>2+</sup> [103] e PEO<sub>9</sub>KCu<sub>x</sub>I<sub>1+x</sub> com x=Cu/K≤1 [114]. Neste último caso, o KI actua como electrólito suporte, favorecendo a formação do complexo CuI<sub>2</sub><sup>-</sup>, que transporta a carga dos catiões Cu<sup>+</sup> através de um mecanismo veicular. Outro exemplo é o sistema baseado no PEO onde são dissolvidas misturas dos sais LiTFSI e sulfatos oligoetéreos de lítio, que devido à elevada dissociação iónica destes últimos, tornam o electrólito polimérico mais condutor catiónico, relativamente ao electrólito apenas com LiTFSI [55].

Também ácidos inorgânicos podem formar com o PEO, complexos estáveis. O ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [115] e o NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> e ácidos similares são alguns exemplos [18].

Em síntese, pode-se dizer que os electrólitos à base de PEO não são análogos aos electrólitos sólidos cristalinos, sendo antes electrólitos líquidos orgânicos altamente viscosos que se comportam macroscopicamente como sólidos mas são microscopicamente líquidos [83]. O polímero é assim um solvente e como outros solventes electrolíticos, é capaz de dissolver elevadas concentrações de sais iónicos devido às fortes interacções ião-solvente que se sobrepõem às energias de rede dos sais. Tal como outros solventes apróticos, o PEO

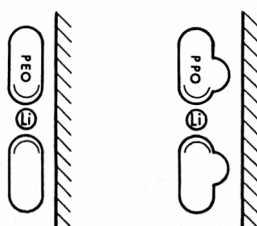
solvata os catiões mais fortemente que os aniões, através de associação catiónica forte com os átomos de oxigénio etéreos das cadeias poliméricas. Se a solvatação catião-cadeia for muito fraca, o electrólito não se forma.

Factores como o processo de formação do filme, história térmica, resíduos de água e solvente de baixo peso molecular são críticos e é frequentemente difícil reproduzir as condições de modo a que os resultados de morfologia e mobilidade iónica sejam directamente comparáveis.

### 2.3.2. Outros polímeros

A seguir ao PEO, o poli(óxido de propileno), PPO, foi provavelmente o segundo polímero mais usado nos estudos de electrólitos poliméricos, devido maioritariamente à sua natureza amorfa. No entanto, o impedimento estereoquímico dos grupos metilo, que se sobrepõe ao poder dador dos átomos de oxigénio ligados a um carbono secundário, tornam este polímero com propriedades solvatantes inferiores ao PEO, tornando-o portanto mais selectivo quanto aos possíveis sais que possam ser dissolvidos e formar complexos poliméricos. Foi mostrado por Armand e seus colaboradores que o PPO apenas formava complexos com sais de Li e Na, mas não com K [1].

As condutividades dos sistemas PPO-sal são, acima de temperaturas da ordem dos 60-66°C, inferiores às apresentadas pelos sistemas análogos de PEO. M. Armand, num seu trabalho de revisão, apresenta resultados dos electrólitos poliméricos  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$  e  $\text{PPO}_8\text{LiClO}_4$ , onde se verifica que o sistema baseado no PPO apresenta as maiores resistências de electrólito e de transferência de carga [63]. A explicação para este facto pode estar mais uma vez no impedimento estereoquímico provocado pelo grupo metilo do PPO. Para além da limitação dos movimentos das cadeias requeridas para a condutividade, o ião  $\text{Li}^+$  no PPO, tem mais dificuldade em dessolvatar-se e aproximar-se da superfície do eléctrodo na interface, do que no PEO (figura 3).

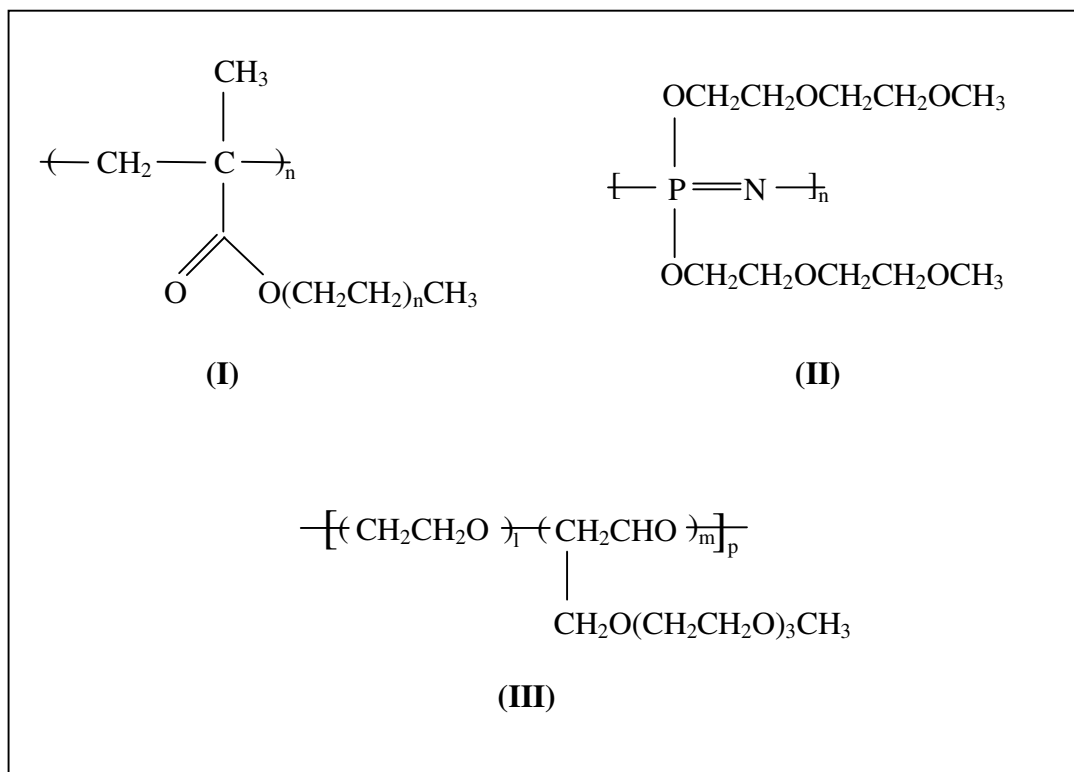


**Fig.3:** Modelo para a dessolvatação interfacial na interface do eléctrodo. Reprodução da ref. [63].



Embora os polímeros PEO e PPO formem complexos mais estáveis e possuam condutividades iônicas mais elevadas que qualquer outro grupo de polímeros solvatantes sem adição de solventes orgânicos [31], têm sido sintetizados e estudados complexos poliméricos baseados noutros polímeros de modo a tentar obter-se melhores propriedades do que as dos anteriores complexos. Um exemplo é a tentativa de se obter o menor grau de cristalinidade possível, uma das limitações do PEO.

O poli(acrilato), constituído por unidades de complexação semelhantes ao PEO, devido à sua arquitectura propicia o entrelaçamento entre as várias cadeias, reduzindo a tendência para a cristalização. A estrutura deste polímero esquematiza-se na figura 4, juntamente com outros polímeros estudados e usados na formação de electrólitos poliméricos.



**Fig.4:** Estruturas poliméricas usadas na formação de electrólitos poliméricos. Alguns exemplos: **(I)** Poli(acrilato); **(II)** Poli[bis(metoxietoxi)etoxi]fosfazeno (MEEP); **(III)** Copolímero ramificado baseado no poli(óxido de etileno) com cadeias laterais de tri(oxietileno), vulgarmente chamado TEC.

Os polímeros homólogos ao PEO e ao PPO, mas com o átomo de enxofre em vez do oxigénio, foram usados para preparar complexos com sais de Ag, como o  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  e o  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$  [59]. Estes complexos são baseados no poli(sulfureto de etileno) e poli(sulfureto de propileno), da classe dos politioalcanos, materiais predominantemente amorfos de fórmula  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{S}$ , com  $m=2-6$  [82].

A condutividade apresentada por estes compostos é bastante baixa devido à rigidez da ligação C-S-C, em comparação com os homólogos complexos com poliéteres.

Num estudo teórico recente efectuado por P. Johansson com electrólitos poliméricos amorfos baseados nos oligómeros lineares,  $\text{CH}_3\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X})_n\text{CH}_3$  ( $n=0-5$ ;  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{NH}$  ou  $\text{S}$ ) complexados com o ião  $\text{Li}^+$ , o poli(sulfureto de etileno), PSE, mostrou ser mais lábil nas ligações  $\text{Li}^+-\text{X}$ , enquanto o número de coordenação para os iões  $\text{Li}^+$  era ainda elevado [116]. A interacção mais fraca do átomo de S com o ião  $\text{Li}^+$ , pode ser vantajosa no que diz respeito aos números de transporte catiónico, dando origem a valores mais elevados.

Outros heteroátomos têm também sido introduzidos na cadeia polimérica, como sejam o N (poliiminoalcanos), o P (polifosfazenos) ou o Si (polisiloxanos).

O poli(etilenoimina), PEI, apresentando quando cristalino uma estrutura semelhante ao PEO, pode no entanto ser obtido com uma ramificação bastante elevada contendo uma mistura de grupos amina primários, secundários e terciários na razão 1:2:1, não se efectuando deste modo a cristalização e obtendo-se um polímero totalmente amorfo [117]. O PEI, de fórmula  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$ , tem ligações bastante fortes com os catiões “d” (Cu, Ag, Ni) e “f” (terras raras), devido à característica “macia” do centro de solvatação da amina [7].

No estudo referido anteriormente [116], verificou-se que ao contrário do que se esperava a priori, a energia de coordenação total é mais elevada para o PEI do que para o PEO para cada número de coordenação, nos complexos com  $\text{Li}^+$ . É talvez devida à complexação mais forte dos catiões com o PEI do que com o PEO, que a condutividade iónica encontrada em trabalhos anteriores, é mais baixa para os electrólitos poliméricos baseados no PEI [117, 118].

O PEI coordena-se também facilmente a ácidos inorgânicos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) formando um outro tipo de electrólitos poliméricos que são os condutores protónicos [82].

O poli(fosfazeno), de fórmula geral  $(\text{R}_2\text{P}=\text{N})_n$ , tem sido usado como polímero base na preparação de vários copolímeros com misturas de cadeias laterais etéreas, de vários tamanhos [31, 82]. O grupo  $-\text{P}=\text{N}-$  não participa na coordenação dos catiões, pelo que ajuda a aumentar a condutividade iónica do electrólito polimérico. Shriver e seus colaboradores sintetizaram uma série de sistemas baseados em poli(fosfazeno), tendo sido o mais bem

sucedido, o MEEP já referido anteriormente, polímero com cadeias bastante flexíveis [119]. A estrutura deste sistema encontra-se também na figura 4 atrás.

Apesar de apresentar quando complexado com alguns sais de Li, Na e Ag valores de condutividade elevados (da ordem dos  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  Scm<sup>-1</sup> à temperatura ambiente), conforme o sal usado e a sua concentração [31, 120-122], as propriedades mecânicas são muito fracas, pelo que não é muito aplicável em termos práticos. Para além disso, é um líquido de elevada viscosidade à temperatura ambiente e a sua síntese é bastante difícil, não sendo ainda comercializado.

Os electrólitos poliméricos com os sais de anião triflato (trifluorometanossulfonato, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e cationes dipositivos, Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, apresentaram valores de condutividade inferiores aos dos complexos com os sais dos iões monopositivos referidos anteriormente e os electrólitos com os sais dos cationes tripositivos, Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> e Co<sup>3+</sup>, ainda se apresentaram menos condutores [120].

Outro exemplo de um polímero flexível que tem sido utilizado como polímero base para a produção de copolímeros é o poli(siloxano), de fórmula geral (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>, sendo o poli(dimetilsiloxano), um dos mais utilizados [82]. O electrólito polimérico baseado neste polímero com o sal LiClO<sub>4</sub>, apresenta condutividades a 20°C da ordem dos 10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup> [31]. A susceptibilidade das ligações Si-O-C à hidrólise e subsequente degradação estrutural é um problema grave, a menos que a humidade seja completamente eliminada. Pelo contrário, as ligações Si-C são muito estáveis, pelo que se devem utilizar copolímeros contendo este tipo de ligação.

Tal como os sistemas baseados no poli(fosfazeno), também estes apresentam fracas propriedades mecânicas, sendo a formação de redes com intercruzamento de ligações ou seja a reticulação, uma técnica utilizada para ultrapassar esta limitação.

As observações de que a interacção cooperativa entre os átomos de oxigénio etéreos dos poliéteres com os iões salinos, contribuem para a criação de um elevado número de transportadores iónicos e que a mobilidade segmental dos polímeros é muito elevada à temperatura ambiente, o que contribui para uma elevada mobilidade dos transportadores iónicos, levaram à síntese de outros polímeros base para a utilização como electrólitos poliméricos, com características similares aos poliéteres, *i.e.*, elevada concentração de grupos altamente polares e uma baixa temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, para que a condutividade iónica seja elevada. Assim apareceram vários estudos com poliésteres como polímeros base de electrólitos poliméricos.

Um dos primeiros polímeros desta classe a ser utilizado foi o poli(succinato de etileno) complexado com  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  e  $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ , apresentando o complexo com o sal  $\text{LiBF}_4$  valores de condutividade a  $41^\circ\text{C}$  da ordem dos  $10^{-7}\text{Scm}^{-1}$  [59].

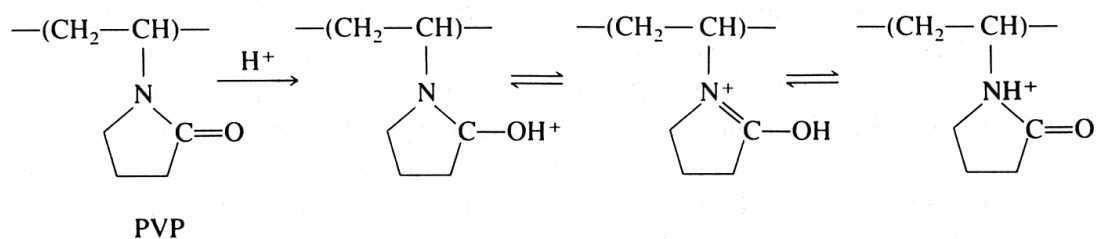
Um outro poliéster semelhante a este e com valores de  $T_g$  e  $T_f$  (temperatura de fusão da fase cristalina) próximos às do PEO é o poli(adipato de etileno), PAE,  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n$  [123].

O electrólito polimérico  $\text{PAE}_4\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , apresentou valores de condutividade superiores ao  $\text{PEO}_{4.5}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e aos electrólitos formados com poli(succinato de etileno) e  $\text{LiBF}_4$ . No entanto, acima de  $T_f$  ( $55^\circ\text{C}$ ), as propriedades mecânicas são muito fracas não servindo portanto para aplicação numa célula prática [123].

Por outro lado, uma avaliação preliminar de protótipos de células primárias utilizando como polímero base do electrólito polimérico com o sal  $\text{LiBF}_4$ , o poli(carbonato de trimetileno), sugeriu uma estabilidade no funcionamento das células, mesmo sob condições não óptimas usadas nos estudos de investigação [124]. Os electrólitos obtidos com este polímero apresentaram-se totalmente amorfos e com excelentes propriedades mecânicas. No entanto os valores de condutividade iónica obtidos, são significativamente inferiores aos valores reportados para certos electrólitos amorfos contendo o oxietileno, como unidade estrutural.

Um outro poliéster utilizado como polímero base para uso como electrólito polimérico foi o poli( $\beta$ -propiolactona), de fórmula  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_n$ , que com o sal  $\text{LiClO}_4$ , apresentou uma condutividade crescente à medida que a concentração salina aumentava, chegando a valores máximos de  $3.7 \times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$  a  $70^\circ\text{C}$  no complexo ainda amorfo [125].

Outros polímeros base utilizados para formação de electrólitos poliméricos condutores de prótons são as poliamidas, como a poli(vinilpirolidona), PVP [126] e a poli(acrilamida), PAAM, que possuem uma basicidade comparável à da  $\text{H}_2\text{O}$  e à dos éteres, pelo que podem ser protonadas através do átomo de oxigénio ou do azoto [82]:

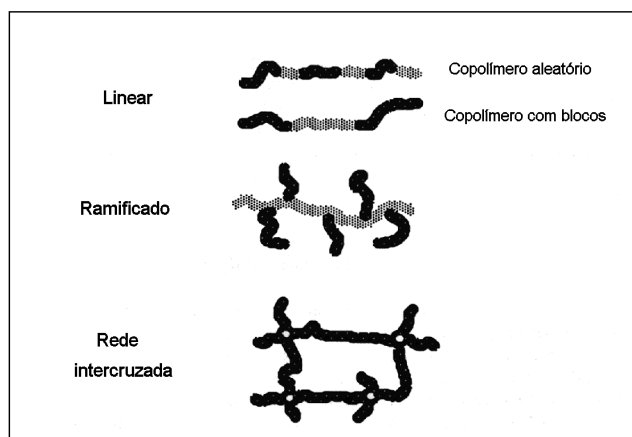


Foi observado para o sistema PAAM-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção de 1:1.5, um valor de condutividade invulgar de 10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> a 20°C, não se podendo afirmar seguramente que foi devido à troca do protão na mesma cadeia.

O polímero NAFION, tendo ligados na cadeia principal grupos -SO<sub>3</sub>H, fortemente acídicos, é um dos materiais condutores protónicos mais atractivos tecnologicamente, obtendo-se quando totalmente protonado, condutividades da ordem dos 10<sup>-1</sup>Scm<sup>-1</sup> a 25°C [127]. A característica altamente condutora deste material deve-se à difusão protónica que pode ocorrer via dois mecanismos, difusão estrutural (“saltos” de protões ao longo das moléculas de água adsorvidas) e difusão veicular [128-130]. As propriedades de transporte e de condução da fase aquosa na membrana polimérica acídica, serão também afectadas pelas interacções com os grupos sulfonato, e pela restrição do tamanho da fase aquosa que se forma nestas membranas [131].

Outros polímeros recentemente utilizados e estudados como electrólitos poliméricos são o poli(éter uretano), PEU [132], o poli(metacrilonitrilo), PMAN [133], o poli(vinilsulfona), PVS [134], o poli(fluoreto de vinilideno), *PVDF* (em inglês) [134-137], o poli(metacrilato de metilo), PMAM [138-140] e o poli(cloreto de vinilo), *PVC* (em inglês) [141-144].

Com o objectivo de obter melhores propriedades eléctricas e mecânicas, diminuindo a cristalinidade dos sistemas, têm também sido produzidos polímeros baseados numa estrutura base, mas em que são introduzidas outras estruturas secundárias com maior ou menor dimensão. Assim surgiram os copolímeros lineares aleatórios e em blocos, os polímeros ramificados e os polímeros reticulados (“redes inter cruzadas”). Na figura 5, encontram-se esquematizadas as várias arquitecturas de polímeros referidas.



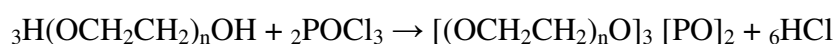
**Fig.5:** Arquitecturas poliméricas para redução da cristalinidade [82].

A introdução de algumas unidades de óxido de oxi-propileno nas cadeias de poli(óxido de etileno), impede a sua recristalização, enquanto se mantêm as boas propriedades solvatantes do PEO relativamente aos iões  $\text{Li}^+$  [145]. Os resultados das medidas de condução eléctrica dos electrólitos com os sais de Li,  $\text{LiAsF}_6$  e  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , mostram claramente a baixa cristalinidade do sistema de copolímeros, devido à inexistência de alteração de declives relacionada com a recristalização do PEO ou sua fusão, nas representações dos valores de condutividade em função do inverso da temperatura. Observaram-se também maiores valores obtidos em toda a gama de temperaturas para o sistema com PEO/PPO, principalmente à temperatura ambiente (quase 10 vezes), uma vez que não há recristalização, ao contrário do que acontece com o PEO.

Também a copolimerização do óxido de etileno (*EO*, em inglês) e do alil-glicidil-éter (AGE) resultou num decréscimo marcado da cristalinidade, assim como do ponto de fusão [146]. Enquanto os blocos de PEO funcionam como solvatantes, as unidades AGE têm o papel de “plastificante interno”, sendo as responsáveis pelo decréscimo da cristalinidade. Nos sistemas reticulados resultantes da posterior distribuição aleatória das unidades AGE ao copolímero obtiveram-se melhores propriedades mecânicas, enquanto que a cristalinidade e a temperatura de fusão diminuíram ainda mais ou resultaram num sistema completamente amorfo (dependendo do processo de síntese utilizado) à temperatura ambiente e subambiente. Foram obtidas nestas redes poliméricas com LiTFSI bons desempenhos à temperatura ambiente, mostrando ser um meio mais condutor iónico que o melhor sistema PEO-LiTFSI linear.

Outras redes estudadas por Watanabe e seus colaboradores foram as baseadas em trióis de PEO e de PPO ligados por diisocianatos, nomeadamente o 2,4-diisocianato de tolueno [147, 148]. Estas unidades de isocianato incorporadas, originam um electrólito polimérico com elevadas quantidades de grupos de grande dimensão, os quais não contribuem muito para o mecanismo de condução, dificultando mesmo o movimento iónico. O uso de grupos de reticulação mais pequenos, que consumam somente apenas uma fracção volumica desprezável, pareceu ser a melhor escolha para otimizar, quer a condutividade, quer as propriedades mecânicas destes electrólitos poliméricos “cruzados” quimicamente [149].

Uma rede amorfa obtida por reticulação de PEGs (poli(etilenoglicóis)) com grupos éster-fosfato, mais flexíveis, através da reacção [150]:



apresentou, complexada com o sal  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , carácter totalmente amorfo e condutividades superiores que os sistemas anteriores.

Outro exemplo, é a reticulação química do poli(etilenoglicol) 2000 com 4,4',4"-metilidenotrisfenilisocianato [151], formando um polímero com um aspecto de borracha, amorfo e de elevada resistência mecânica [152]. Os complexos poliméricos obtidos com os sais  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  e  $\text{Li}[(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$  mostraram condutividades iônicas elevadas, tendo o sistema contendo o sal com o anião plastificante  $[(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]^-$ , apresentado valores ligeiramente superiores a todas as temperaturas uma vez que a rede polimérica é amorfa [151].

Também os resultados obtidos com os electrólitos poliméricos constituídos pelo copolímero poli(estireno-co-anidrido maleico) com poli(etilenoglicol) 400 e o sal  $\text{LiClO}_4$ , indicaram que estes electrólitos podem ser usados em situações onde são requeridos a elevadas temperaturas, valores elevados de condutividade iónica e estabilidade mecânica [153].

Ao constatarem que a reticulação de polímeros, embora permitam diminuir a cristalinidade dos electrólitos poliméricos assim formados, diminuem também a mobilidade das cadeias poliméricas, o que não é favorável ao transporte iónico mais rápido, Ikeda e seus colaboradores, optaram pela síntese e estudo de poliéteres ramificados, com as cadeias laterais também constituídos por grupos tri(oxietilenos), os chamados TECs [154]. A estrutura química do TEC sintetizado encontra-se representada na figura 4 atrás. A presença das cadeias de tri(oxietileno) na cadeia principal do PEO, fez diminuir a cristalinidade dos segmentos de oxietileno, sendo o conteúdo em fase amorfa dos electrólitos poliméricos mais elevado. Os TECs com mais cadeias laterais apresentaram cristalinidades menores, embora o tamanho das cristalites das unidades de oxietileno não variasse. Foram obtidos valores bastante elevados de condutividade iónica dopando os polímeros com  $\text{LiClO}_4$ , ou seja, da ordem dos  $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$  [154]. As propriedades mecânicas foram também avaliadas, tendo-se obtido resultados muito bons. Os TECs sintetizados foram considerados materiais elastómeros macios, não se verificando pontos de reticulação no polímero.

Também Kerr e colaboradores prepararam polímeros lineares com unidades de óxido de trimetileno (TMO), unidades de óxido de etileno (PEO) e unidades alternadas de TMO e EO, verificando que a condução iónica a baixa temperatura é superior para os electrólitos com unidades TMO, dado que a menor reticulação iónica que existe nestes polímeros (derivado da fraca dependência da temperatura de transição vítrea com a concentração salina), leva a mais movimentos segmentais das cadeias poliméricas [155].

Na obtenção de electrólitos poliméricos por reacção entre dois ou mais polímeros e um determinado sal, poderá ocorrer uma diminuição da temperatura de transição vítrea. Deverá haver assim um controlo para que a propriedade solubilizante de um dos polímeros (ou de ambos) não seja perdida e se forme uma estrutura microheterógena [156]. Foi o que aconteceu com o electrólito polimérico derivado do poli[dimetilsiloxano-g-poli(óxido de etileno)], onde o sal incorporado,  $\text{LiClO}_4$ , interagiu preferencialmente com os segmentos do poli(óxido de etileno) [157].

Estudos de química quântica têm sido levados a efeito para determinar a força de ligação do ião  $\text{Li}^+$  aos átomos de oxigénio em polialcóxidos como o PEO, o PTMO, poli(óxido de trimetileno) e o PPO [158]. A determinação das alturas das barreiras de energia para o movimento dos iões ao longo das cadeias, dependendo do nº de coordenação do lítio, dão indicações importantes para a síntese da estrutura polimérica mais adequada [159, 160].

Havendo muitos outros trabalhos já efectuados, apresentaram-se apenas alguns resultados obtidos com os mais diversos sistemas poliméricos, tendo-se referido vários exemplos de polímeros base e estruturas poliméricas que têm sido sintetizados e estudados de modo a otimizar as propriedades importantes para as aplicações dos electrólitos poliméricos.

### **3. Estrutura e Propriedades dos Electrólitos Poliméricos**

#### **3.1. Introdução. Estrutura cristalográfica**

Tal como noutras áreas da Ciência dos Materiais, a determinação da estrutura atómica dos electrólitos poliméricos é um desafio difícil mas importante para a compreensão das propriedades físico-químicas destes materiais, que irão influenciar nomeadamente, o mecanismo da condução iónica.

A obtenção da estrutura dos cristais de um composto cristalino pertencente a um electrólito polimérico (EP) particular, fornece o conhecimento para as estruturas locais presentes na fase amorfa desse EP [161]. Os modelos estruturais existentes dos complexos poliméricos baseados no PEO têm sido propostos com base na utilização de várias técnicas como sejam, a difracção de raios X nomeadamente a técnica EXAFS e várias técnicas espectroscópicas como infravermelhos (IV), Raman e ressonância magnética nuclear (RMN). Combinando p.e., a espectroscopia vibracional de IV de alta resolução aplicada às fases cristalinas e amorfas de um electrólito polimérico, com os resultados de difracção de



raios X da fase cristalina, a estrutura local presente na fase amorfa, pode ser estabelecida [162].

A existência duma estrutura helicoidal de cadeias macromoleculares, onde os átomos de oxigénio têm os seus pares de electrões livres dirigidos para o interior da hélice é geralmente admitida.

No trabalho de Papke e colaboradores onde a estrutura de complexos formados entre o PEO e uma série de sais de metal alcalino foi determinada por espectroscopia de infravermelhos e Raman, propôs-se para o polímero uma conformação, descrita aproximadamente como uma hélice comprimida relativamente à conformação do PEO puro também helicoidal mais alongada e aberta [163].

Através de estudos espectroscópicos e análise detalhada de raios X, foi determinada para a cadeia polimérica do PEO, a conformação trans (CC-OC), trans (CO-CC), gauche (OC-CO) ou  $T_2G$  [71] com 7 unidades  $CH_2CH_2O$  em duas voltas da hélice com uma distância de repetição cristalográfica de  $19.3\text{\AA}$  [164]. Com a formação dos complexos, este valor baixa para cerca de  $9-11\text{\AA}$ , nomeadamente  $8.1\text{\AA}$  para o complexo PEO-KSCN, permitindo uma coordenação do catião a 4 átomos de oxigénio etéreos [13]. Através de modelos moleculares da hélice com a conformação  $T_2GT_2\bar{G}$ , verificou-se que os iões  $Na^+$  e  $K^+$ , devido aos valores dos seus raios iónicos, poderiam acomodar-se dentro do “túnel” helicoidal, ao contrário dos iões maiores  $Rb^+$  e  $Cs^+$ , observação que foi correlacionada com a natureza altamente cristalina dos complexos PEO-NaX e PEO-KX em contraste com os complexos com sais de rubídio e cézio, amorfos [163]. A natureza amorfa destes dois últimos complexos, foi explicada por um modelo estrutural diferente: envolvimento dos catiões metálicos na coordenação de tipo aleatório a átomos de oxigénio de cadeias adjacentes do PEO, com conformações de PEO puro. Os dados espectroscópicos indicaram a ausência de formação de pares iónicos, nos complexos de sódio e potássio, presumindo-se que o anião se encontra fora da hélice [13, 163].

A partir da obtenção de resultados espectroscópicos similares aos obtidos para o PEO puro e quase idênticos aos observados para os complexos PEO-NaX, Papke e colaboradores, noutro trabalho, sugeriram que a cadeia do poliéter pode envolver também tal como os iões  $Na^+$  e  $K^+$ , os catiões  $Li^+$ , havendo uma ligeira distorção da conformação  $T_2GT_2\bar{G}$ , de modo a que a coordenação a estes catiões mais pequenos seja mais efectiva [71]. Também noutro trabalho mais recente, o catião  $Li^+$  encontra-se no interior de uma conformação helicoidal do PEO, sendo o número máximo de catiões dentro da configuração descrita, correspondente a uma razão O:Li de 3:1 [165]. O número de coordenação preferida para os complexos PEO-sais de Li, é no entanto de 5, conforme os cálculos teóricos de dinâmica molecular,

recentemente obtidos [166] e que o trabalho de Andreev e colaboradores confirmou para o sistema  $\text{PEO}_3\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  [167].

No trabalho de Frech e colaboradores onde foi efectuado um estudo detalhado das fases cristalina e amorfa do sistema  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ , verificou-se que a estrutura da fase amorfa do complexo 3:1, é muito similar à do complexo cristalino, com apenas uma perda de ordem de longo alcance e aparecimento de alguma desordem nos ângulos de torção da hélice [161]. Apenas um ião  $\text{Li}^+$  se localiza dentro de cada volta da hélice, estando coordenado directamente a 3 átomos de oxigénio étereos. A coordenação à volta do ião  $\text{Li}^+$  é completada por mais 2 átomos de oxigénio, um de cada anião  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , formando assim, um arranjo de coordenação 5, numa geometria aproximadamente trigonal-bipiramidal. Cada anião  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  faz ponte com os catiões de Li vizinhos formando um arranjo zigzag  $\text{Li}^+-\text{CF}_3\text{SO}_3^--\text{Li}^+$ , por doação de um átomo de oxigénio para cada 2 iões  $\text{Li}^+$ , enquanto que o outro átomo de O sobranete de cada anião, permanece não coordenado. Esta estrutura mantém-se inalterada desde  $-173^\circ\text{C}$  até ao ponto de fusão,  $179^\circ\text{C}$  [162]. Cada cadeia está associada com um único grupo de catiões e aniões, os quais não se ligam a qualquer outra cadeia, pelo que cada cadeia forma um complexo de coordenação isolado e infinitamente longo [162, 165, 168]. As interacções intercadeias são apenas do tipo dipolo-dipolo ou Van der Walls, portanto de 2ª ordem, comparadas com as interacções intracadeias.

Através de análise de raios X efectuada aos complexos  $\text{PEO}_4\text{NaSCN}$  e  $\text{PEO}_4\text{KSCN}$ , Parker e colaboradores propuseram um modelo estrutural diferente, de uma hélice dupla para estes complexos [169]. No entanto, cálculos efectuados demonstraram que esta não acomoda o ião  $\text{K}^+$  [83].

Ao contrário dos modelos anteriores, em que os catiões dos complexos cristalinos se encontravam envolvidos por um grupo intramolecular de átomos de oxigénio étereos, T. Hibma obteve ao estudar o complexo  $\text{PEO-KSCN}$ , uma estrutura helicoidal um pouco irregular para o PEO (com uma projecção de forma anelar), com os catiões posicionados fora da hélice, estabilizados portanto com átomos de oxigénio de mais de uma cadeia polimérica [170]. Também o complexo  $\text{PEO:HgCl}_2$  de estequiometria 4:1, mostrou ter conformações do PEO ( $T_5GT_5\bar{G}$ ) que coordenam o átomo metálico sem o envolver [171].

Num trabalho mais recente efectuado por P.G. Bruce, as estruturas cristalinas dos complexos  $\text{PEO}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{PEO}_3\text{NaClO}_4$ ,  $\text{PEO}_4\text{KSCN}$ ,  $\text{PEO}_4\text{NH}_4\text{SCN}$  e  $\text{PEO}_4\text{RbSCN}$  são discutidas [172]. E contrariamente ao estabelecido até essa altura, mesmo os catiões de raio iónico maior se encontram dentro da estrutura helicoidal do PEO, embora a conformação da cadeia se altere com o aumento do tamanho do catião. O número de coordenação à volta dos catiões aumenta de 5, no caso do  $\text{Li}^+$ , para 7 no caso do  $\text{Rb}^+$ . Em todos os exemplos estudados, a vizinhança imediata à volta do catião é composta por 2 aniões, sendo os outros

ligandos, átomos de oxigénio da cadeia de PEO. Cada ião está associado apenas a uma cadeia, pelo que não há ligações cruzadas ionicamente.

No trabalho de Andreev e colaboradores foi encontrada uma estrutura diferente para a vizinhança do catião  $\text{Na}^+$  no electrólito polimérico  $\text{PEO}_{1,1}\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  [173]. O número total de átomos de oxigénio coordenados à voltado ião  $\text{Na}^+$  é de 6, mas apenas 2 pertencem à cadeia polimérica do PEO. Estes são consecutivos e pertencentes à mesma cadeia e os outros 4 átomos de oxigénio são constituintes de 4 aniões triflato diferentes.

Por outro lado, ao contrário de todos os complexos de PEO conhecidos até essa altura, a determinação da estrutura cristalina do complexo  $\text{PEO}_6\text{LiAsF}_6$  mostrou que os aniões não estão coordenados aos catiões, encontrando-se localizados fora de túneis cilíndricos formados por pares de cadeias poliméricas do PEO (conformação não helicoidal) [174]. Os catiões de Li encontram-se dentro destes túneis e coordenam-se aos átomos de oxigénio etéreos das duas cadeias simultaneamente, envolvendo três átomos de oxigénio de uma cadeia e dois de outra, dando uma coordenação total à volta do ião  $\text{Li}^+$  de 5 e formando uma pirâmide quadrangular ligeiramente distorcida. Cada átomo de O etéreo está coordenado a apenas um ião  $\text{Li}^+$  e o sexto átomo de oxigénio etéreo não está envolvido na coordenação do catião.

As estruturas cristalinas dos sistemas  $\text{PEO}_6\text{LiSbF}_6$  e  $\text{PEO}_6\text{LiPF}_6$ , à temperatura ambiente, são similares à do sistema anterior, encontrando-se os catiões  $\text{Li}^+$  alinhados ao longo do eixo de uma superfície formada por duas cadeias de PEO [175]. No caso do  $\text{PEO}_6\text{LiPF}_6$ , esta superfície aproxima-se a um cilindro, enquanto que no caso do sistema  $\text{PEO}_6\text{LiSbF}_6$  é melhor descrita como um paralelepípedo recto. Também nestes casos, os aniões  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{SbF}_6^-$  não estão coordenados aos catiões e tal como na estrutura do sistema  $\text{PEO}_6\text{LiAsF}_6$ , estão localizados no espaço entre as cadeias. As únicas diferenças entre as estruturas destes três sistemas, são devidas ao tamanho diferente dos aniões. À medida que o tamanho do anião aumenta, o grau de desordem diminui. Enquanto que os iões  $\text{Li}^+$  e  $\text{PF}_6^-$ , formam um arranjo em ziguezague ao longo do eixo do complexo  $\text{PEO}_6\text{LiPF}_6$ , aquele torna-se mais linear à medida que o tamanho do anião aumenta. No caso do sistema  $\text{PEO}_6\text{LiSbF}_6$ , os aniões quase se eclipsam, quando vistos ao longo do eixo  $a$ , um dos parâmetros da rede cristalina [175].

Um dos problemas dos métodos de difracção de raios X que têm sido utilizados para a obtenção da estrutura local à escala atómica, é que uma parte substancial da informação pertence a zonas da amostra não directamente relacionadas com as espécies condutoras. É difícil por estes métodos obter informação estrutural da fase amorfa, sendo por isso utilizada a técnica EXAFS para os materiais totalmente amorfos. Com esta nova técnica, é possível obter informação da estrutura local à volta de um átomo particular, quer o material seja

vítreo, amorfo, líquido ou cristalino. No entanto por razões tecnológicas, elementos leves como o Li não podem ser analisados por esta técnica. É no entanto excelente para toda a gama de catiões divalentes desde o  $Mg^{2+}$  até ao  $Pb^{2+}$  [83].

A primeira utilização desta técnica num electrólito polimérico divalente foi efectuada por Andrews e colaboradores que estudaram o  $PEO_4CaI_2$ , tendo-se verificado que os iões  $Ca^{2+}$  estavam rodeados por 10 átomos de oxigénio na primeira camada de coordenação [2]. No entanto, não foi possível determinar se as contribuições dos átomos de oxigénio provinham da matriz de PEO ou da presença possível de uma camada de hidratação, uma vez que todas as condições usadas não excluía a presença da  $H_2O$ . Em complexos  $PEO_nZnX_2$  ( $X=I, Br$  e  $n=8-30$ ), os estudos por EXAFS sugeriram que o catião Zn está coordenado a 2 iões halogenetos e, a 4 ou 6 átomos de oxigénio, quando  $X=I$  ou  $X=Br$ , respectivamente [102].

Num estudo estrutural efectuada por Cai e colaboradores ao  $PEO_8NiBr_2$ , a estrutura atómica local do anião foi determinada por AXS (*Anomalous (Resonance) X-Ray Scattering*, em inglês), uma técnica de difracção de raios X que dá origem a informação mais precisa que a técnica EXAFS no que diz respeito ao número de coordenação e à estrutura a uma distância média [176]. Verificou-se assim que em média, o  $Br^-$  se encontra perto de um ião  $Ni^{2+}$  e 4 átomos de carbono, com distâncias concordantes com as encontradas por EXAFS entre o catião  $Ni^{2+}$  e os ligandos mais próximos, 4 átomos de oxigénio e 2 iões brometo. Os resultados indicam que as espécies  $Br^-$  nos electrólitos  $PEO_8NiBr_2$ , podem estar em dois ambientes diferentes: um associado com os iões  $Ni^{2+}$  e o outro com os átomos de carbono das cadeias de PEO. Esta configuração estrutural mostra claramente a existência de formação de pares iónicos e indica que os iões  $Br^-$  têm ligações mais fracas nas suas vizinhanças locais comparativamente aos iões  $Ni^{2+}$ , pelo que não é de estranhar que dados de condutividade indiquem que o  $PEO_8NiBr_2$  seja um melhor condutor de aniões que de catiões [99].

Num modelo dinâmico molecular proposto por Lin e seus colaboradores foram representadas as regiões amorfas do poli(óxido de etileno) para uso no estudo dos mecanismos de transporte iónico, tendo sido comparadas características estruturais e dinâmicas do modelo com as obtidas experimentalmente [177]. No entanto, o modelo apresentado não tem em conta a condição de não equilíbrio das regiões amorfas pois as temperaturas de interesse dos electrólitos poliméricos encontram-se entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão [178]. Embora ainda não seja possível a simulação que inclua ao mesmo tempo num formato realístico, regiões amorfas e cristalinas, é possível o desenvolvimento de métodos para subtrair dos dados as contribuições cristalinas, de modo a extrair um sinal atribuível às regiões amorfas [178].

Foi também demonstrado num trabalho efectuado por Aabloo e Thomas, que este método de simulação pode ser usado para modelar o comportamento dos iões numa superfície de PEO [179]. Assim, a simulação efectuada ao sistema polimérico PEO-NdCl<sub>3</sub> previu o aparecimento gradual de uma região amorfa junto à superfície polimérica e a tendência para o ião Nd<sup>3+</sup> se coordenar a um ião Cl<sup>-</sup> junto à superfície e a dois iões Cl<sup>-</sup> na estrutura do PEO mais profunda.

As correlações estruturais de electrólitos poliméricos baseados no PPO têm sido também estudadas [180, 181]. No trabalho de Carlsson e colaboradores, onde se utilizou a técnica de difracção de neutrões no electrólito amorfo PPO-LiClO<sub>4</sub>, verificou-se que os aniões ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> não se coordenavam particularmente, embora se localizassem na vizinhança do catião para assegurar a neutralidade local da carga [181]. Comparando os resultados do electrólito polimérico com os do PPO puro, sugeriu-se uma estrutura mais ordenada, devido à coordenação do ião Li<sup>+</sup> a vários átomos de oxigénio etéreos, formando portanto cruzamentos entre cadeias e introduzindo contracção e ordem dos segmentos de cadeia. Deste modo, enquanto o catião tem um efeito de juntar as cadeias, o anião de raio iónico elevado, tem um efeito de as separar.

### 3.2. Estrutura morfológica / Cristalinidade

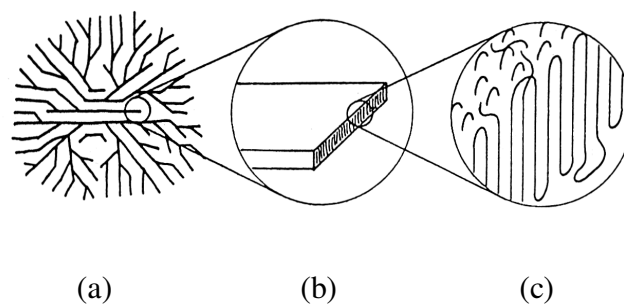
Os electrólitos poliméricos cristalizáveis como são os baseados no PEO, são termodinamicamente instáveis e apenas factores cinéticos impedem o sistema de cristalizar demais (embora a cristalinidade total não possa, em nenhum caso, ser atingida). Consequentemente, dependendo do período de tempo entre a formação do electrólito polimérico e o estudo subsequente, do modo de preparação e do tratamento posterior, o material pode exibir uma combinação de fases cristalinas e uma região amorfa. As proporções relativas destas fases podem alterar-se com o tempo e com as condições de armazenamento.

Quando a cristalização ocorre em sistemas poliméricos, normalmente formam-se esferulites, estruturas tridimensionais, constituídas por regiões cristalinas chamadas lamelas ou filamentos (onde a cadeia polimérica se encontra “dobrada”) [18], com material amorfo existente nos espaços entre estas. As esferulites estão por sua vez “embebidas” numa matriz amorfa, podendo esta região interesferulite não apresentar a mesma composição e outras propriedades físicas, das regiões amorfas intraesferulites.

Dependendo do processo de formação do electrólito polimérico, nomeadamente, no solvente usado e no método e velocidade de remoção deste, assim como na “história

térmica” subsequente do electrólito obtido, podem formar-se estados morfológicos vários, cada um com uma influência característica nas propriedades térmicas, eléctricas e outras propriedades físicas do sistema.

Em filmes obtidos por deposição a partir de soluções e baseados em polímeros de elevado peso molecular, obtêm-se inicialmente lamelas cristalinas de cerca de 150-200Å de espessura [182]. Estas tendem a juntar-se, crescendo radialmente de um modo tridimensional a partir de um centro comum, formando entidades aproximadamente esféricas. Na figura 6, representa-se esquematicamente a estrutura de uma esferulite obtida para o PEO. O seu diâmetro pode ir da ordem dos muitos micrómetros até à ordem dos centímetros, dependendo das condições.



**Fig.6:** Representação de uma esferulite: (a) Aspecto geral; (b) Pormenor de uma lamela; (c) Pormenor das cadeias “pregueadas” que formam a lamela. Reprodução da ref. [183].

A cinética de cristalização e o engrossamento lamelar podem ser lentos e significativamente afectados por impurezas que actuam como plastificantes ou centros de nucleação. Geralmente, o aquecimento de sistemas baseados em PEO de elevado peso molecular a temperatura acima do ponto de fusão da fase cristalina em questão (recozimento), dá origem a um aperfeiçoamento dos cristais, nomeadamente a lamelas bem definidas com cerca de 500-600Å de espessura [182]. Não é de prever, devido ao modo de formação dos filmes obtidos por deposição a partir de soluções, que a estrutura morfológica seja uniforme ao longo de toda a espessura do filme. Quando se utiliza outro método de preparação, como seja a formação após a fusão das fases cristalinas ou utilizando pressão e temperatura elevada, os electrólitos obtidos são uniformes mas apresentam morfologias diferentes. Lee e colaboradores observaram que as fases recristalizadas após fusão de

electrólitos PEO-NaSCN, não apresentavam evidências de esferulites, mas uma estrutura de “shish-kebab”, onde os fragmentos lamelares de espessura elevada, se encontravam juntos, enfileirados [182].

O comportamento verificado num estudo dos electrólitos poliméricos PEO-LiClO<sub>4</sub>, quanto à variação da condutividade iónica com o tempo, em condições exotérmicas após aquecimento a uma temperatura elevada, foi interpretado devido à lenta cinética de cristalização do PEO [184, 185]. Uma gradual e lenta cristalização secundária do PEO e de complexos PEO-sal, correspondendo a um engrossamento dos agregados esferulíticos, possivelmente através de lamelas subsidiárias que preenchiam os espaços entre os cristais lamelares dominantes, foram os processos que explicaram a relaxação da condutividade observada (diminuição rápida da condutividade durante as primeiras 10h e lenta a partir daí).

Através de um estudo detalhado efectuado por Neat e colaboradores a filmes de electrólito PEO-LiClO<sub>4</sub>, obtidos a partir de soluções de acetonitrilo com evaporação muito lenta deste e utilizando várias técnicas de análise como a microscopia óptica de luz polarizada, a microscopia electrónica de varrimento e a análise de raios X por dispersão de energias, verificou-se que o tipo e quantidade de esferulites presentes nos filmes eram dependentes da composição [186]. Verificou-se que havia três tipos de esferulites, com diferentes conteúdos salinos, diferentes velocidades de crescimento e diferentes temperaturas de fusão, mas para uma determinada composição apenas dois deles estavam presentes.

As zonas cristalinas pertencentes às diferentes esferulites (cristalites) estão associadas a complexos sal-polímero e a polímero puro. É nos filmes mais diluídos, que as cristalites de PEO puro aparecem. Durante a formação do filme de electrólito polimérico, o polímero cristaliza na forma de esferulites e à medida que estas crescem, a concentração de sal na região amorfa aumenta, aumentando a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e diminuindo a mobilidade das cadeias. A cristalização do polímero torna-se cada vez mais inibida à medida que  $T_g$  aumenta, até que a concentração salina na região amorfa é tal, que a  $T_g$  correspondente é suficientemente elevada para parar a cristalização da macromolécula. A estequiometria da fase amorfa final é assim constante, independentemente da estequiometria total do filme [102].

Para os sistemas de lítio, as proporções relativas de material amorfo e cada um dos tipos de região esferulítica, são fortemente dependentes da história térmica [186, 187]. No entanto, Yang e colaboradores através do estudo dos efeitos deste parâmetro na morfologia dos electrólitos PEO<sub>9</sub>LiClO<sub>4</sub> e PEO<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, verificaram que enquanto que o primeiro sistema apresentou diferentes morfologias para amostras sujeitas a diferentes ciclos térmicos, o segundo sistema apresentou morfologias similares [188]. Estes efeitos diferentes resultaram do facto da cinética de cristalização do PEO<sub>9</sub>LiClO<sub>4</sub> ser mais lenta que a do

PEO<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Neste último sistema a recristalização dá-se facilmente pelo que o equilíbrio de fases se faz rapidamente, não havendo alterações significativas na morfologia (e na condutividade) após armazenamento durante um longo período. Tempos de equilíbrio para a condutividade, de vários meses, têm sido reportados em estudos de compósitos PEO-sal-cerâmico [189, 190].

Resultados para sistemas divalentes, mostram comportamento esferulítico e dependência com a história térmica similares [101, 191].

A secagem com aquecimento tem sido muitas vezes evitada como método de preparação dos filmes, devido à existência de indução para a formação de esferulites não só do polímero puro como também dos complexos sal-polímero. Através do uso da microscopia óptica e da espectroscopia de infravermelhos, Wendsjö e colaboradores verificaram que embora o processo de recozimento aplicado a filmes de electrólito PEO<sub>n</sub>M(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com n=9 e M=Zn e Pb, não provocasse qualquer alteração nos resultados relativamente aos mesmos electrólitos sem qualquer tratamento térmico, para a composição n=16 verificaram que este tratamento deu origem a uma aceleração no crescimento das esferulites associadas ao PEO puro [101]. Por outro lado, qualquer processo que envolva aquecimento, poderá introduzir pelo menos fusão parcial das esferulites existentes e a extensão desta fusão ou qualquer variação no arrefecimento subsequente, pode afectar o processo de recristalização e alterar a quantidade e forma da fase amorfa residual onde a condução ocorre.

Num estudo sistemático do grau de cristalização de uma família de sistemas com halogenetos de catiões divalentes dissolvidos em PEO, verificou-se que o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> preparado com temperatura de secagem de 70°C, continha uma quantidade relativa de complexo cristalino para material amorfo, maior que quando preparado a 25°C, pelo que a temperatura mais elevada acelerou também neste caso o processo de cristalização [192].

Para além das cristalites de PEO puro que fundem a ~65°C e das cristalites de complexos ricos em sal que fundem acima de 110°C, dependendo do sal usado, pode também existir material cristalino de temperatura de fusão intermédia [186, 187]. Glasse e seus colaboradores quando estudaram os sistemas PEO-ZnX<sub>2</sub> com X=I, Br, Cl, obtidos a partir de soluções aquosas e secos à temperatura ambiente, encontraram esferulites com temperaturas de fusão da ordem dos 75-85°C, para os electrólitos com brometo e iodeto de zinco, atribuindo à ausência destas nos filmes de PEO-ZnCl<sub>2</sub>, a explicação para os valores mais elevados de condutividade iónica encontrados para este electrólito [191].

A morfologia de alguns complexos depende também da natureza do co-solvente utilizado e do tipo de preparação.



Gray e colaboradores, num estudo a electrólitos poliméricos baseados em PEO contendo sais de catiões multivalentes, encontraram morfologias diferentes quando filmes de PEO-Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foram preparados utilizando solventes ou a técnica de pressão com aquecimento, tendo os diferentes resultados, sugerido a ajuda dos solventes polares na solvatação do sal pelo polímero [106].

Payne e Wright observaram também diferentes morfologias quando filmes de PEO-LiBF<sub>4</sub> foram preparados a partir de soluções metanólicas ou de soluções acetoclorofórmicas, tendo sido encontradas diferentes temperaturas de fusão para a maior parte do material obtido em cada caso, o que foi explicado pelo diferente grau de entrelaçamento das cadeias do poliéter, na altura da sua associação com os catiões em competição com o solvente, antes da deposição do complexo na rede cristalina [193]. O uso de uma mistura de acetona e clorofórmio como solvente originou uma morfologia esferulítica bem definida [83], onde as unidades moleculares integradas catião-hélice dupla [169] estão dispostas em longas sequências da estrutura helicoidal sem defeitos, devido ao fraco poder solvatante da mistura de solventes. Os iões ficam deste modo livres para a complexação com o polímero, sem a necessidade de uma grande reorganização das cadeias para a estrutura final do complexo. Pelo contrário, o forte poder solvatante do metanol, atrasa a associação entre os iões e o poliéter, até o solvente ser quase todo removido, estado em que o entrelaçamento de cadeias impede o movimento de espirais de cadeias longas para formar sequências da hélice de raio elevado do complexo, resultando num material com estrutura helicoidal irregular, de temperatura de fusão mais baixa, a denotar a desintegração das unidades moleculares, sendo a sua morfologia semicristalina, mal definida.

Wendsjö e Yang também verificaram a formação de complexos diferentes no electrólito PEO<sub>16</sub>PbI<sub>2</sub>, quando usaram dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO) para dissolver o PbI<sub>2</sub>, tendo o primeiro solvente inibido a formação de PEO cristalino, ao contrário do DMSO [192]. Também o uso de água ou de uma mistura de acetonitrilo com metanol como co-solventes para a formação de electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>, deu origem a graus de cristalinidade diferentes com consequência nas propriedades de condução. Constatou-se também que os efeitos do solvente não se fazem sentir em filmes obtidos após aquecimento prolongado acima da temperatura de fusão mais elevada do material cristalino [191].

A presença de impurezas, como traços de solvente residual, afectam o comportamento morfológico dos sistemas poliméricos. As impurezas de baixo peso molecular podem ter um número diferente de efeitos e possivelmente competitivos. Por um lado, podem actuar como plastificantes, alterando a estrutura por quebra de ligações de coordenação entre os átomos de oxigénio etéreos da cadeia polimérica e o catião metálico,

causando um desacoplamento entre o movimento deste e o da cadeia polimérica. A mobilidade iónica aumenta devido à diminuição da viscosidade na vizinhança iónica, *i.e.*, há um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, resultando num aumento de condutividade. Por outro lado, podem contribuir para o aumento da velocidade de cristalização do polímero e alterar assim, a distribuição e a relação entre as fases amorfa e cristalina, diminuindo a condutividade total se a quantidade desta última aumentar.

Se a impureza for a água, altamente polar, existe uma grande probabilidade de ligação forte aos iões (especialmente a catiões pequenos e de carga elevada), havendo uma interferência com a estrutura do estado de transição através da qual o ião é transferido entre sítios de coordenação. Os átomos de oxigénio das moléculas de água fornecem possibilidades adicionais de coordenação para os catiões, ao longo da passagem de uma conformação para outra, reduzindo efectivamente a barreira de energia entre os dois estados conformacionais, facilitando assim a transição entre conformações. Este é um dos mecanismos possíveis para o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas.

De acordo com o trabalho de Wendsjö e seus colaboradores, a coordenação entre o átomo de oxigénio do PEO e os catiões, é enfraquecida devido à presença da água, pelo que é produzido um número superior de iões livres móveis que aumentam a condução nos complexos poliméricos [101]. Também devido à absorção da água, para concentrações elevadas do sal  $\text{NaClO}_4$  constituinte do sistema estudado, o número mais elevado de pares iónicos/agregados maiores possíveis de existir, diminui, formando-se mais iões livres. Deste modo, o aumento da condutividade com a quantidade de água existente no sistema, é maior para os electrólitos mais concentrados, que para os mais diluídos [102, 194]. Outro mecanismo possível, baseia-se na hipótese que o ião poderá migrar através de uma camada líquida de solução, criada dentro do filme polimérico pela absorção da água [195].

Num estudo efectuado a electrólitos PEO- $\text{LiClO}_4$  dos efeitos do método de preparação nas suas propriedades físicas, Weston e Steele verificaram que a presença de pequenas quantidades de água no acetonitrilo usado, produziu um efeito profundo na forma do complexo formado [61]. Assim, o solvente contaminado com água deu origem a electrólitos com valores de condutividade mais elevados e comportamento mais amorfo quando comparados com os filmes obtidos em condições anidras. Neste último caso, o material produzido tinha temperatura de fusão muito superior e o comportamento à condução iónica muito mais cristalino.

O efeito da hidratação dos electrólitos poliméricos por exposição à humidade atmosférica tem também sido estudado, verificando-se a destruição da cristalinidade na maioria dos casos [191, 192, 196] e consequente aumento da condutividade iónica [95, 191, 194, 197, 198].

O estudo da absorção da água em filmes semicristalinos de poli(álcool vinílico) (PAV) através de uma técnica de difracção de raios X, permitiu concluir que as moléculas de água se localizam somente nas regiões amorfas do polímero e que destroem também a cristalinidade, presumivelmente por ataque às cristalites na interface cristalino/amorfo [196]. Nesta região interfásica, a configuração das cadeias do PAV está na transição entre um ziguezague planar firmemente acondicionado onde o acesso aos grupos hidroxilo é restrito e uma região amorfa expandida onde existe mais volume livre disponível e as moléculas de água encontram menos resistência à difusão. A difusão da água dá-se devido ao gradiente de concentrações entre a região amorfa, onde existem poucos grupos hidroxilo disponíveis, e a região de transição onde ocorreu a última dissolução à superfície das cristalites, onde existem mais sítios de ligação potenciais para as moléculas de água em difusão. À medida que as moléculas de água penetram na região de transição referida, a estrutura do polímero abre-se forçadamente pelas moléculas de água, destruindo as ligações de hidrogénio intermoleculares e ligando-se aos grupos hidroxilo disponíveis. Como consequência deste processo, a estrutura planar em ziguezague transforma-se numa estrutura amorfa, uma vez que o tamanho efectivo dos grupos laterais incluindo a água, se torna muito elevado para as cadeias manterem a conformação anterior. Como resultado final, outras áreas novas de cristalites são expostas ao ataque pelas moléculas de água, e as regiões cristalinas são progressivamente dissolvidas. O valor encontrado neste estudo para o conteúdo em água necessário para amorfizar completamente os filmes de PAV, foi de ~60% [196].

Em electrólitos baseados em PEO contendo halogenetos de Pb, a sua cristalinidade não é no entanto afectada pela água [192], não se passando o mesmo por outro lado com a utilização de um outro sal de chumbo, o PEO-Pb(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Lauenstein e colaboradores utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, verificaram que para este último sistema, as quantidades relativas de fase cristalina encontradas quando o electrólito foi deixado em contacto com atmosferas de diferentes humidades para absorção de H<sub>2</sub>O, foram mais baixas comparativamente às do sistema PEO-Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [194]. Uma explicação possível dada por estes autores para a redução da cristalinidade com a hidratação, é a capacidade do catião hidratado para coordenar uma quantidade mais elevada de PEO que o ião livre, analogamente ao facto dos electrólitos PEO<sub>n</sub>Pb(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> serem menos cristalinos que os electrólitos PEO<sub>n</sub>Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, devido ao número de coordenação do Pb<sup>2+</sup> ser maior que o do Zn<sup>2+</sup> [199].

Também se verificou num estudo do efeito da absorção de água sobre o PEO e seus complexos com NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> e NaClO<sub>4</sub>, que enquanto para o complexo PEO<sub>10</sub>NaClO<sub>4</sub> houve alteração drástica da microestrutura lamelar do sistema, tornando-se amorfo quando exposto

a uma atmosfera húmida, para o  $\text{PEO}_{10}\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , pelo contrário, não houve destruição da estrutura cristalina, mas sim o engrossamento das cristalites do complexo polimérico [200].

Para além do catião, também a concentração do sal mostrou ter influência no grau de cristalinidade obtido, verificando-se uma cristalinidade mais elevada para menores concentrações de sal e uma velocidade de desaparecimento da fase cristalina com o aumento do conteúdo em  $\text{H}_2\text{O}$ , inferior. Assim, enquanto que o  $\text{PEO}_{24}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  se torna completamente amorfo quando absorve 40 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por cada ião zinco, o número total de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  absorvidas por cada  $\text{Zn}^{2+}$ , para o desaparecimento completo da fase cristalina no  $\text{PEO}_{16}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  é de apenas 18 [194].

Enquanto na maioria dos casos se verifica o aumento dramático da condutividade iónica com a absorção da  $\text{H}_2\text{O}$  pelos electrólitos poliméricos, Rietman e colaboradores verificaram o aumento da condutividade dos electrólitos  $\text{PEO-LiNO}_3$  e  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ , numa região de temperaturas mais baixas, quando se retirou toda a  $\text{H}_2\text{O}$  residual [201]. Este efeito foi atribuído às ligações por pontes de hidrogénio que se formam entre esta e os oxoaniões dos sais, que deixando de existir por secagem extra, dá origem ao aumento da mobilidade dos oxoaniões salinos e consequentemente, à condutividade dos electrólitos.

Muitos dos efeitos da absorção de  $\text{H}_2\text{O}$  são reversíveis como acontece nos sistemas  $\text{PEO-PbCl}_2$  [95] ou  $\text{PEO-CoBr}_2$  [202], mas há outros exemplos em que a desidratação parece deixar o electrólito polimérico num estado diferente do de antes da hidratação. É o caso do sistema  $\text{PEO}_8\text{NiBr}_2$  estudado por Huq e colaboradores, que após a desidratação apresentou um espectro de absorção de ultravioleta indicativo de uma coordenação média dos iões  $\text{Ni}^{2+}$  em complexos de geometria quadrangular plana, maior do que em geometria tetraédrica, distintamente do que acontece para o electrólito antes da hidratação [202].

Em resumo, os electrólitos poliméricos baseados no poli(óxido de etileno) são sistemas complexos, onde podem existir várias fases: uma fase cristalina de PEO puro, uma fase cristalina de complexo PEO-sal e uma fase amorfa ionicamente condutora constituída por polímero e sal onde as fases cristalinas estão embebidas. O grau de cristalinidade presente depende de uma série de factores, incluindo o tipo de catião e/ou anião, a concentração do sal, o conteúdo em  $\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura e a história térmica. O controlo morfológico é assim criticamente importante na produção de electrólitos poliméricos com propriedades de condutividade reproduzíveis e estáveis e propriedades mecânicas aceitáveis.

O uso de aditivos inertes parece ser um modo efectivo para melhorar a morfologia dos electrólitos poliméricos de modo a torná-los capazes de reter boa estabilidade mecânica a temperaturas onde começam a perdê-la, uma vez que estes se comportam como líquidos altamente viscosos, perdendo a vantagem associada à configuração de um verdadeiro

sistema de estado sólido. Aqueles compostos proporcionam uma matriz de suporte para a fase amorfa condutora e deste modo, enquanto é conservada uma estrutura rígida geral, mantém-se a configuração ao nível microscópico, necessária para assegurar uma fácil mobilidade iónica.

Os efeitos da adição de pós cerâmicos de várias naturezas a electrólitos com sais LiX complexados a PEO ou outros polímeros base, têm sido estudados, observando-se o melhoramento de propriedades mecânicas e eléctricas dos electrólitos relativamente aos mesmos sem estes aditivos [203-220]. No entanto, é necessário ter-se em conta a quantidade deste material que se adiciona. A formação de uma camada isoladora de partículas de cerâmico na superfície do eléctrodo é provável, quando é introduzida na matriz polimérica uma quantidade excessiva de fase cerâmica passiva, o que impede as reacções de eléctrodo acontecerem, prejudicando as propriedades interfaciais [218].

Brusatin e seus colaboradores verificaram o aumento substancial das propriedades mecânicas e eléctricas, de compósitos de poli(fosfazeno) (MEEP) com sílica, sintetizados através do uso do procedimento sol-gel, relativamente ao polímero puro, (MEEP) [221]. O complexo polimérico formado entre o sal  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e o compósito MEEP-sílica, apresentou um aumento significativo da condutividade à temperatura ambiente.

Também o composto vítreo de composição  $(0.55\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.19\text{B}_2\text{S}_3\cdot 0.25\text{LiI})$  adicionado ao electrólito  $\text{PEO}_6\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , conferiu a este um aumento da flexibilidade mecânica, tendo a condutividade do sistema à temperatura ambiente aumentado de  $10^{-6}\text{Scm}^{-1}$  sem o aditivo, para valores de  $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$  com o aditivo [222].

Os “Electrólitos Poliméricos Compósitos” (CPE, em inglês) baseados em pós de elevada área específica, p.e. de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{LiAlO}_2$  e zeólitos, provocam um decréscimo no grau de cristalinidade e têm uma resistência da interface Li/CPE, estável e baixa [223]. Também os materiais inorgânicos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ , sob a forma de nanopartículas, actuam como plastificantes sólidos dificultando a reorganização das cadeias poliméricas. Parâmetros como, a energia de activação para o transporte iónico, a condutividade iónica e o número de transferência dos iões  $\text{Li}^+$  são melhorados [209, 211], devido à actuação dos grupos polares destes aditivos, por reacções do tipo ácido-base de Lewis [219, 224-226].

Cheung e colaboradores, ao comparar os resultados semelhantes de condutividade dos electrólitos baseados em PEO e  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , obtidos com a adição de diferentes tipos de partículas cerâmicas, nomeadamente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , e  $\text{TiO}_2$ , sugeriram no entanto, que a influência destes aditivos na condução iónica é principalmente devida a um fenómeno físico (por exemplo, a retenção da formação da fase cristalina), em vez de devida a uma interacção química com o sal do electrólito [88].

Capuano e colaboradores assumiram que a adição de pequenas partículas de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, aluminato de lítio, a PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub>, aumentou o grau de amorficidade do electrólito polimérico, explicando assim, o aumento da condutividade iónica observada [204]. Foi mostrado nesse trabalho, que o material cerâmico quando altamente disperso na matriz polimérica (tamanho de partícula baixo) e em concentração relativamente elevada (mas baixa o suficiente de modo a prevenir descontinuidades de fases), afecta a velocidade de cristalização do polímero através da prevenção de aglomeração de cadeias, modelo confirmado por resultados espectroscópicos [214].

Num trabalho recente, coeficientes de auto-difusão iónicos e moleculares foram determinados por NMR nos sistemas nanocompósitos de PEO e PEG com LiClO<sub>4</sub> e partículas de TiO<sub>2</sub> com dimensões de alguns nanómetros (10nm) [227]. Demonstrou-se que para além do desaparecimento das fases cristalinas e consequente aumento do movimento segmental do polímero, que até aqui era considerado como único factor responsável pelo aumento da condutividade dos electrólitos poliméricos compósitos, havia que considerar igualmente funções complexas das várias interacções entre as partículas inorgânicas e os iões e polímero. Num trabalho anterior, os resultados de NMR mostraram que os aumentos da condutividade iónica e do número de transferência catiónica do PEO<sub>8</sub>LiClO<sub>4</sub> com os cerâmicos TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não podiam ser atribuídos ao correspondente aumento do movimento segmental do polímero, mas mais provavelmente ao enfraquecimento da associação (oxigénio do poliéter)-catião, induzido pelas nanopartículas [228].

Num estudo do sistema PEO<sub>9</sub>LiTFSI com o cerâmico nanoporoso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes grupos superficiais, Jayathilaka e colaboradores verificaram que o aumento substancial da condutividade na presença destas partículas, também não era devido à dinâmica da cadeia polimérica, mas sim devido à criação de sítios de coordenação adicionais e caminhos de condução favoráveis para o transporte iónico através de interacções ácido-base do tipo Lewis, entre os grupos superficiais do cerâmico e as espécies iónicas do sal [229]. Estas interacções provocam um aumento na dissociação do sal através da formação de uma espécie de “complexo ião-cerâmico” e uma estabilização da fase amorfa na matriz polimérica [225, 230]. Também nos estudos electroquímicos dos electrólitos poliméricos compósitos de PVDF-HFP com os sais LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou LiClO<sub>4</sub> e o oxihidróxido de alumínio (AlO[OH]<sub>n</sub>) como aditivo, foi referida a formação desta espécie como via de diminuição da interacção entre o catião salino e o PEO ou o anião [217].

Num estudo das propriedades do sistema PEO<sub>10</sub>NaI dopado com vários aditivos inorgânicos, nomeadamente SiO<sub>2</sub>, aluminas e NASICON, Wieczorek e colaboradores atribuíram o aumento da condução iónica, não só à redução da cristalinidade do polímero [213], mas também à existência possível de alterações na estrutura polimérica resultantes da

interacção com a superfície de grãos do cerâmico [213, 231-233]. O aumento da temperatura de transição vítrea, evidenciando uma imobilização parcial das cadeias poliméricas e resultados de NMR, serviram de argumento para a possibilidade deste segundo mecanismo ser válido.

Por outro lado, nos electrólitos poliméricos consistindo no copolímero poli[óxido de etileno-co-2-(2-metoxietoxi)etil-glicidil-éter], (*P(EO/MEEGE)*, em inglês), com o sal tetra(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propil)aluminato de lítio,  $\text{LiAl}(\text{HFIP})_4$ , a adição das nanopartículas de alumina provocaram um aumento das propriedades mecânicas sem alteração do valor de  $T_g$  da matriz polimérica portanto sem efeito na sua dinâmica, pelo que neste caso não há uma forte interacção do poliéter com as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [234]. Este resultado é idêntico aos obtidos para outros electrólitos poliméricos compósitos baseados em poliéteres totalmente amorfos [235, 236]. Foi sugerido, que tanto o aumento da condutividade do sistema até uma composição de 10% em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como o aumento do número de transferência do ião  $\text{Li}^+$ , foram devidos à existência de uma certa interacção entre a superfície das nanopartículas de óxido e o sal, bloqueando aquela, o anião  $\text{Al}(\text{HFIP})_4^-$ , de basicidade de Lewis fraca, o que permitiria uma promoção da dissociação salina na fase polimérica e portanto uma maior mobilidade do catião [234].

Também no trabalho de Best e colaboradores se verificou o efeito das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nos sistemas poliméricos estudados, quando a concentração salina era tal que tornava a agregação iónica muito elevada. Postulou-se que o cerâmico provavelmente interagiu directamente com as espécies iónicas, destruindo a associação salina [236].

O efeito das nanopartículas adicionadas aos electrólitos poliméricos na diminuição de associações iónicas, foi também observado num estudo das propriedades de transporte do sistema  $\text{PEO-LiClO}_4$ , onde um dos mecanismos propostos para explicar o aumento da condutividade iónica e do número de transferência catiónica com a adição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , foi uma solvatação por pontes de hidrogénio dos aniões  $\text{ClO}_4^-$  aos grupos polares  $-\text{OH}$  potencialmente existentes na superfície dos óxidos [230]. O número de transportadores de carga aumenta deste modo, diminuindo ao mesmo tempo a mobilidade aniónica.

Também no trabalho de Singh e colaboradores, a adição de sílica fumada aos sistemas  $\text{PMAM-LiCF}_3\text{SO}_3$  com dimetilacetamida ou carbonato de etilo, mostrou a existência de interacção entre as partículas do cerâmico e o sal, provocando a dissociação deste e fazendo aumentar a condução iónica nos sistemas poliméricos [237].

Outro mecanismo possível referido por D'Epifanio e colaboradores para explicar o aumento das condutividades iónicas acima e abaixo do ponto de fusão do PEO, quando se utilizam pós cerâmicos como aditivos aos electrólitos poliméricos  $\text{PEO-LiX}$ , é a libertação

de iões  $\text{Li}^+$  da coordenação às cadeias helicoidais do PEO por interacção de ligações de hidrogénio entre os átomos de oxigénio do polímero e os grupos superficiais das partículas inorgânicas [238].

A relaxação da condutividade, ou a dependência da condutividade com o tempo, a uma determinada temperatura, tem sido vista por vários autores como uma consequência da retardação da cristalização do PEO devido às interacções cadeia polimérica-partícula do cerâmico [190, 216, 239]. Os grupos polares da superfície destas partículas actuam como centros de reticulação para os segmentos de PEO, diminuindo a tendência para a reorganização deste polímero, promovendo desse modo modificações na estrutura das cadeias poliméricas, sendo o efeito esperado, a promoção de caminhos de condução para o catião à superfície dos cerâmicos [206, 209, 211, 216, 225, 238, 230].

Li e colaboradores ao estudarem o efeito de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas características electroquímicas do electrólito polimérico baseado no copolímero de fluoreto de vinilideno com hexafluoroetileno (PVDF-HFP), associaram a diminuição do grau de cristalização do filme polimérico ao se adicionar estas nanopartículas, com a interacção entre os grupos  $-\text{OH}$ , ácidos de Lewis, da superfície do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com os átomos de F, grupos básicos das cadeias poliméricas, impedindo o movimento dos segmentos poliméricos [212]. O aumento de condutividade iónica do electrólito em função da concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionado até um certo valor, foi explicado pelo aumento das camadas interfaciais com a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que facilitam a condução iónica, pois o número de túneis para a migração dos iões de Li aumenta. Por outro lado, a competição dos átomos de flúor e da alumina com respeito aos iões de lítio facilitam a migração destes no electrólito polimérico. A partir de uma determinada concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o excesso de nanopartículas levam à sua agregação, diminuindo deste modo o volume de camadas interfaciais. Outro efeito desta agregação é a diminuição da área superficial das nanopartículas, pelo que o número efectivo de átomos O que competem com os átomos F, para os iões  $\text{Li}^+$ , é reduzido e a condutividade diminui [212].

Scrosati, Croce e colaboradores, ao estudarem o efeito da adição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aos electrólitos poliméricos PEO- $\text{LiClO}_4$ , verificaram também que, para além das propriedades de transporte serem melhoradas relativamente aos electrólitos sem aditivos, as propriedades mecânicas eram substancialmente reforçadas, devido à dispersão das partículas de cerâmico, formando redes [209, 230].

Este efeito de reforço das propriedades mecânicas dos electrólitos poliméricos foi também observado no sistema PEO- $\text{LiTFSI}$  com a adição de nanopartículas de celulose microcristalinas, verificando-se também um efeito de estabilização térmica do material, acima da fusão do PEO, tendo-se atribuído ambos os fenómenos, à formação de uma rede



rígida celulósica dentro da matriz polimérica [240]. A rigidez desta rede depende da concentração das nanopartículas e das interações entre estas, através de ligações de hidrogénio [241].

O mecanismo de estabilização e a função dos pós cerâmicos na estabilidade interfacial com o metal lítio, não estão ainda bem compreendidos. Foi sugerido no entanto, no trabalho de Croce e colaboradores, que o pó cerâmico removia traços residuais de impurezas líquidas da interface e ao mesmo tempo, tinha uma função protectora ao favorecer a formação de camadas uniformes e macias de passivação na superfície do eléctrodo de lítio [206, 208].

A natureza da camada de passivação formada é influenciada fortemente pela presença dos pós cerâmicos nos electrólitos poliméricos e a estabilidade interfacial medida pela variação da resistência interfacial com o tempo, depende também do conteúdo e do tamanho de partículas do cerâmico usado.

Por exemplo, no estudo das propriedades interfaciais do sistema PEO-LiBF<sub>4</sub> com partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificou-se que a estabilidade interfacial duplicava quando se usavam nanopartículas, em vez de micropartículas [232]. Também no trabalho de Stephan e colaboradores se demonstrou o efeito mais positivo de nanopartículas de cerâmico, relativamente a micropartículas, na redução do processo de passivação no eléctrodo de lítio, por interacção deste com o electrólito polimérico [217]. Uma explicação dada para a melhoria de desempenho interfacial com a utilização de partículas de cerâmico de tamanho mais reduzido, é a cobertura maior da área específica do eléctrodo [225].

Noutro estudo, quando foram adicionadas pequenas quantidades do óxido BaTiO<sub>3</sub> a vários sistemas PEO-LiX e estudadas as propriedades interfaciais com o eléctrodo de lítio, verificou-se a enorme estabilização interfacial, com a eliminação total da reacção entre o metal, Li e o sal, LiX [242].

O estudo das propriedades electroquímicas do electrólito polimérico PEO<sub>20</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> com nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> dispersas, deu origem a um melhoramento na estabilidade da interface com o metal lítio, comparando com o comportamento do mesmo sistema, mas utilizando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em vez do ZrO<sub>2</sub> [238]. A baixa estabilidade química do sistema polimérico com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provém da elevada reactividade química dos grupos -OH existentes à superfície da alumina, que formam com o eléctrodo metálico de lítio, camadas de passivação altamente resistivas [211], as quais inibem o processo de transferência de carga na interface electrólito polimérico/Li. As condutividades obtidas com o sistema contendo óxido de zircónio como aditivo foram superiores às obtidas com o sistema contendo alumina [238].

De um modo geral, pode-se dizer que as partículas de pó cerâmico para além de prevenirem a cristalização das cadeias poliméricas, actuam também como “plastificantes

sólidos” promovendo interações específicas dos grupos superficiais das partículas, tanto com os íons salinos, como com os segmentos de PEO, criando novos caminhos iônicos através da alteração da camada de solvatação local do cátion. Para além disto, dão origem a melhores propriedades interfaciais com o ânodo de lítio metálico.

Num estudo a 90°C, do efeito da adição de sílica com 7 e 12 nm a electrólitos poliméricos PEO-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, verificou-se que não houve melhoria nas propriedades electroquímicas e interfaciais, tendo os autores concluído por comparação com outros resultados, que o efeito favorável destes materiais, são observados apenas para electrólitos poliméricos caracterizados por propriedades interfaciais fracas [243].

Uma vez que os níveis de condução iónica encontrados pelos estudos dos sistemas poliméricos cristalinos preparados por Gadjourava e colaboradores [23] são ainda muito baixos para aplicações tecnológicas, a maioria dos trabalhos presentes continuam a focar-se no desenvolvimento de sistemas amorfos.

Devido ao papel da amorficidade dos electrólitos poliméricos na condutividade, e uma vez que geralmente um polímero amorfo dá origem a complexos amorfos, a produção de polímeros com uma estrutura secundária, de modo a se conseguirem obter sistemas também com boas propriedades mecânicas, tem sido efectuado através de várias técnicas:

(a) incorporação de unidades química ou estruturalmente distintas, na cadeia regular oxietilénica do PEO (copolímeros aleatórios) [18, 150, 244-248];

(b) produção de copolímeros em blocos segmentados da cadeia cuja regularidade é assim quebrada, tornando a cristalização difícil [21, 133, 145, 249-254];

(c) formação de estruturas de elevado peso molecular com segmentos coordenantes de cadeia curta, através de síntese de copolímeros ramificados com grupos oligómeros ligados à estrutura base de um polímero inerte [18, 154, 234, 255-261];

(d) formação de sistemas de rede com reticulações químicas [262, 263], dentro dos quais se incluem as redes poliméricas interpenetrantes (IPN's), que consistem em dois ou mais polímeros, cada um deles com ligações cruzadas, e que se ligam por sua vez uns aos outros por entrelaçamentos permanentes, apenas com algumas ligações covalentes entre os polímeros [250, 264-269].

Polímeros com grupos estereoquímicos aleatoriamente situados na cadeia polimérica como o poli(óxido de propileno) amorfo p.e., dão também origem a electrólitos amorfos [183, 270].

A adição de plastificantes, actuando como lubrificantes entre as cadeias poliméricas, tem também um efeito no grau de cristalinidade dos electrólitos poliméricos assim obtidos. Há no entanto que se ter em conta a quantidade de plastificante que se adiciona, uma vez que

é a matriz polimérica que contribui para a estabilidade mecânica dos electrólitos poliméricos [271-273]. No caso do uso de um polímero de cadeia linear como matriz, acima de 30% de plastificante, as propriedades mecânicas tornam o sistema polimérico sem possibilidade de utilização prática [273]. Por outro lado, pode ser adicionado mais de 60% de líquido ao sistema sal/polímero, caso a matriz polimérica seja do tipo reticulada. Este tipo de material é chamado electrólito polímero-gel, em que são incorporadas na matriz polimérica quantidades mais elevadas de plastificante e solvente, dando origem a regiões de líquido suspensas no polímero e a valores de condutividade superiores [274].

Os sistemas mais estudados com adição destes solventes orgânicos têm sido os baseados nos polímeros, PEO [210, 240, 275, 276], poli(acrilonitrilo), PAN [138, 139, 141, 210, 277-281], PMAM [138, 139, 210, 237, 282-285], PVDF [136, 137, 140, 210, 286-292] e PVC [142, 210].

Kelly e colaboradores, ao adicionarem poliéteres de baixo peso molecular, nomeadamente poli(éter dimetílico de etilenoglicol), PEDMEG, a electrólitos PEO-LiClO<sub>4</sub> e PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, observaram uma redução na espessura das lamelas cristalinas, tendo esta diminuição de cristalinidade nos electrólitos, provocado um aumento significativo nas condutividades iónicas [293]. No entanto, as propriedades mecânicas foram afectadas, piorando, uma vez que foi necessária uma fracção elevada de aditivo (acima de 50% em peso), para o melhoramento nas propriedades de condução ser efectivo. O efeito deste plastificante na diminuição da cristalinidade e consequente aumento da condutividade no sistema PEO-ZnBr<sub>2</sub> foi também demonstrada por Yang e Farrington [294]. Neste caso, mesmo para concentrações em PEDMEG de 25%, a redução da cristalinidade à temperatura ambiente foi dramática e a condutividade iónica aumentou significativamente. Apenas com 75% de PEDMEG, as propriedades mecânicas dos electrólitos se mostraram pobres.

Por outro lado, a presença de éter dimetílico de tetraetilenoglicol (EDMTEG) como plastificante, no electrólito polimérico PEO-LiTFSI, provocou um aumento de cristalinidade do PEO significativo para concentrações de EDMTEG acima de 10%, atribuído a um aumento eventual da mobilidade das cadeias do polímero, devido à redução da viscosidade da mistura, permitindo uma maior capacidade das cadeias de PEO cristalizarem [240]. No entanto, houve uma diminuição da temperatura de fusão da fase cristalina do PEO, relacionada muito provavelmente com a redução do tamanho das suas cristalites. Verificou-se também que as amostras com quantidades elevadas de plastificante (acima de 30%), mostraram domínios de PEO amorfo com morfologia heterogénea e coexistência de duas fases de PEO plastificado com diferentes quantidades de EDMTEG. Nos domínios de PEO amorfo, ricos em plastificante, a concentração deste era tal, que induzia à sua cristalização, diminuindo o efeito global destes materiais no sistema [240]. Os resultados da evolução da

condutividade em função da temperatura e da concentração em EDMTEG foram explicados pela distribuição não controlada do sal entre o plastificante e o PEO e pela dependência do nível de condução eléctrica em cada fase com a concentração salina. Tendo o PEO um poder solvatante para o LiTFSI, superior ao do EDMTEG [295], a concentração em sal deve ser provavelmente superior na fase do PEO, acentuando-se com o conteúdo de plastificante. Com polímeros menos solvantes que o PEO, como sejam o poli(fluoreto de vinilideno) ou o poli(acrilonitrilo), existe um aumento mais significativo da condutividade ao se adicionar o plastificante [288, 296].

Os co-solventes carbonato de propileno (CP) ou carbonato de etileno (CE), têm sido também utilizados, reduzindo a cristalinidade dos electrólitos poliméricos obtidos [297-301]. A elevada polaridade e a baixa pressão de vapor, dando origem a um aumento do efeito plastificante ao polímero, é uma das causas para a maioria dos estudos serem feitos com estes compostos [31]. Num estudo efectuado por Jiang e seus colaboradores ao sistema PVDF, com CP, CE e sal LiX (com  $X=SO_3CF_3$ ,  $PF_6$  ou  $N(SO_2CF_3)_2$ ), verificou-se que a presença destes dois plastificantes induziram uma significativa desordem na estrutura polimérica, resultando numa redução bastante elevada da cristalinidade do electrólito polimérico [136].

Nos trabalhos de Gozdz e colaboradores com a utilização do copolímero PVDF-HFP, foi mostrado que as regiões cristalinas contribuíam suficientemente para a integridade mecânica dos filmes processados e que os domínios amorfos existentes eram capazes de conter elevadas quantidades de electrólito líquido [302-304]. Para aumentar ainda mais a condutividade iónica, foram adicionados à matriz polimérica pós de sílica fumada, formando-se uma estrutura nanoporosa [210, 289, 305, 306], tendo-se preparado electrólitos com propriedades mecânicas excelentes, até temperaturas de *ca.* 100°C, contendo até 60% de electrólito líquido [307].

Há no entanto casos em que a quantidade de plastificante que se adiciona ao sistema polimérico não pode ser demasiado elevada. O estudo do sistema PEO/PS-*n*QAS, onde o composto PS-*n*QAS é um polisiloxano com grupos oligo(oxietilénicos) em cadeias laterais (PS) e com grupos de iodeto de amónio quaternários, levou à diminuição do valor da condutividade iónica deste sistema à temperatura ambiente, para concentrações acima de 50% de CE, material utilizado como plastificante [258]. A explicação para este facto foi a tendência para a cristalização do CE a elevados níveis de concentração, o que prejudica o transporte iónico.

Outro efeito dos co-solventes utilizados nestes sistemas polímero-gel com consequência nos níveis de condutividade iónica obtida provém da constante dieléctrica daqueles compostos. A elevada constante dieléctrica associada ao CE, pode contribuir para o

aumento da dissociação salina, tornando estes sistemas poliméricos meios mais condutores [296, 308-310]. Do mesmo modo, a constante dielétrica relativamente baixa ou a natureza mais viscosa do CP, pode ser a origem dos valores de condutividade à temperatura ambiente relativamente mais baixos, que se obtiveram quando se utilizou este último material como plastificante em vez do CE, nos electrólitos baseados em PEO estudados por Kang e colaboradores [258]. O mesmo efeito de aumento da condutividade iónica com a constante dielétrica dos plastificantes adicionados ( $\epsilon$ ), foi observado entre os materiais CE, CP e CDE (carbonato de dietilo) nos estudos efectuados por Winie e Arof, tendo o menor valor de  $\epsilon$  do plastificante CDE, contribuído para o menor valor de condutividade iónica obtido, apesar da baixa viscosidade deste material [310]. No entanto, a presença de elevada concentração de agregados iónicos que não contribuem para o processo de condução, dá origem a um aumento da viscosidade local e a uma consequente menor difusividade, o que faz diminuir ainda mais a condução iónica quando se utiliza o CDE em vez de qualquer um dos outros materiais.

Num estudo do efeito da morfologia na condutividade iónica de uma membrana de electrólito polimérico, obtida por reticulação do monómero metacrilato de metilo com dimetacrilato de oligómero de etilenoglicol, contendo  $\text{LiClO}_4$ , CE e CP, verificou-se que as diferentes composições da membrana influenciavam a morfologia obtida, com consequências nos níveis de condução eléctrica [311]. Quando a densidade de reticulação era baixa, existiam cavidades largas na membrana de electrólito polimérico, e as cadeias poliméricas encontravam-se alinhadas facilitando o transporte iónico, o que conduzia a condutividades elevadas. À medida que o grau de reticulação aumentava, a matriz polimérica apresentava-se com uma estrutura de rede interpenetrante, tornando as cavidades pequenas, contendo pouco líquido, fazendo diminuir portanto a condutividade. Por outro lado, as propriedades mecânicas do sistema eram melhoradas com esta estrutura. Com quantidades maiores de líquido na composição do sistema polimérico, a condutividade iónica aumentava também, uma vez que para além do aumento do número de transportadores de carga, a matriz polimérica escasseava, tornando as cavidades entre as cadeias mais largas, com quantidades de líquido residente, mais elevadas. A estrutura morfológica do sistema era ainda do tipo de rede interpenetrante, pelo que as propriedades mecânicas continuavam aceitáveis. Também neste estudo se verificou o efeito da adição de nanopartículas de sílica na morfologia do electrólito obtido, havendo uma modificação da microestrutura do electrólito polimérico, com formação de microporos na matriz polimérica. A sílica incorporada absorve elevadas quantidades de líquido e o íon lítio é transportado na fase líquida contínua. Embora as cavidades se tornem menores e as cadeias poliméricas se encontrem mais apertadas, a condutividade iónica aumenta com a adição do cerâmico [311].

A formação da estrutura de microporos foi também observada no sistema polimérico baseado no copolímero PVC/PMAM, após se adicionar sílica e o mesmo resultado de aumento da condutividade iónica foi obtido [312].

Nos sistemas contendo plastificantes, a condução iónica que melhora em termos gerais dependendo das concentrações utilizadas destes, é devida também às interacções dos cations com os anions dos plastificantes. Através da análise de espectros Raman de electrólitos baseados no copolímero de poli(acrilato) e PEO com  $\text{LiPF}_6$ , e uma mistura de CE e CDM (carbonato de dimetilo) como plastificante, verificou-se que a coordenação dos cations se faz preferencialmente às cadeias de PEO [140]. Esta coordenação torna-se cada vez mais fraca com o aumento da mistura CE/CDM, havendo uma interacção cada vez maior dos cations com os carbonatos como foi sugerido no estudo do sistema (PEO-PMA)-(CE+CDM)/ $\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$  [313]. Para concentrações abaixo de 5:1, não se observou qualquer interacção entre os ions e as moléculas do solvente (plastificante). Para concentrações mais elevadas, quando todas as cadeias de PEO estão saturadas com ions de Li e a coordenação Li-solvente está presente, a condutividade iónica aumenta. O facto de haver esta coordenação mista do ion  $\text{Li}^+$ , pode causar também interacções entre o polímero e o solvente (que determinam estabilidade de longo prazo ao sistema), quer directamente devido às ligações intercruzadas solvente-cation-polímero, quer indirectamente devido às interacções coulômbicas entre o PEO/Li e os anions do solvente ou plastificante [140].

Também Labrèche e Prud'homme ao estudarem a inter-relação dos volumes livres e solvatação iónica dos electrólitos baseados em combinações polímero-sal-plastificante, concluíram que a composição do electrólito óptima foi determinada pela capacidade da molécula plastificante competir com as unidades poliméricas estruturais na complexação iónica [314]. Consistente com este modelo, foi o estudo de Silva e colaboradores, onde foi postulada a formação de um complexo neutro ou carregado de baixa mobilidade [315]. A composição onde a interacção sal-plastificante é óptima para um dado polímero base, dependerá da natureza das interacções ion-polímero e ion-plastificante.

Ao aplicar-se um modelo estatístico de misturas à variação da condutividade do sistema ternário PEO/ $\text{LiClO}_4$ /CE à temperatura ambiente, com as diferentes proporções de cada um dos componentes, verifica-se que os valores superiores daquela propriedade obtidos para os sistemas de maior concentração salina, são explicados por interacções sinérgicas polímero-sal e plastificante-sal, em vez de um simples efeito de concentração salina [273]. Embora o coeficiente do termo de interacção sinérgica polímero-sal seja superior ao do termo de interacção plastificante-sal, o termo correspondente ao polímero linear contribui significativa e negativamente para a condutividade, pelo que o aumento deste parâmetro com a concentração do sal é maior para proporções relativamente elevadas de plastificante em

detrimento do polímero. O aumento da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , com o aumento da concentração salina, que tenderia a fazer diminuir a condução iónica, é compensada pelas adições de plastificante, deixando o sistema com uma estrutura favorável para o aumento dos valores desta propriedade, como consequência do aumento da concentração de transportadores de carga. Os efeitos das alterações da cristalinidade e agregações iónicas, parecem estar incorporados de certo modo nos parâmetros do modelo estatístico, devido à boa concordância com os valores experimentais [273].

Muito recentemente, ao considerar os efeitos ambientais na extração dos plastificantes destes sistemas uma vez que se usam solventes orgânicos voláteis, Wang e seus colaboradores propuseram o uso da água como material plastificante eliminando este efeito e ao mesmo tempo, diminuindo o custo no fabrico de baterias poliméricas de Li, obtendo igualmente elevados valores de condutividade [316].

Embora se obtenham de um modo geral valores de condutividade mais elevados, os sistemas polímero-gel são termodinamicamente instáveis [210, 317, 318]. Principalmente em condições de exposição à atmosfera, após um tempo de armazenamento elevado, o solvente pode dirigir-se para a superfície da membrana de electrólito, tornando-se a aparência deste, turva. Esta alteração resulta num aumento de viscosidade do electrólito, assim como numa diminuição da mobilidade iónica, pelo que se dá uma diminuição drástica na condutividade iónica. Sistemas como o polímero PAN contendo a mistura CP/CE e o sal  $\text{LiClO}_4$  [319] e o copolímero poli(cloreto de vinilo-co-acetato de vinilo) com a mistura N,N-DMF-CE-CP e o sal  $\text{LiClO}_4$  [143] apresentaram este efeito.

Uma outra possibilidade de diminuir a cristalinidade dos electrólitos poliméricos, é a síntese de novos compostos em que o próprio sal actua como plastificante dos complexos.

Armand e colaboradores ao juntar ao catião  $\text{Li}^+$  o anião perfluorosulfonimida (TFSI),  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N-SO}_2\text{CF}_3)^-$ , obtiveram electrólitos baseados em PEO com um elevado domínio amorfo [87]. Este anião, para além de conter uma grande deslocalização de carga (participação dos dois grupos  $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$  electronegativos), tem também uma estrutura molecular que permite uma grande flexibilidade mecânica, pelo que a dinâmica dos movimentos segmentais das cadeias poliméricas junto aos iões é modificada. O valor baixo da temperatura de transição vítrea encontrado, com pequena ou nenhuma variação com a concentração salina dos vários electrólitos, foi indicativo do efeito plastificante do sal nas cadeias poliméricas. O estudo efectuado por Atchia e colaboradores demonstrou também o mesmo efeito em electrólitos  $\text{PEO}_n\text{M}(\text{TFSI})_2$  com  $\text{M}=\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$  e  $\text{Ni}$ , encontrando-se complexos geralmente inteiramente amorfos para composições  $n \leq 12$  [104].

Embora presentemente, complexos amorfos de PEO sejam adequados para conseguir valores elevados e estáveis de condutividade, é necessário haver algum grau de organização para se obterem condutividades superiores [23, 174, 320-326].

Andreev e Bruce demonstraram para o electrólito  $\text{PEO}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  que a sua estrutura é largamente retida ao passar-se da fase cristalina para a fase amorfa, com apenas uma perda de registo entre as cadeias, nos espectros de infravermelho, dando origem a rompimento da ordem de longo alcance [322]. Neste caso, parece que a cadeia de PEO reteve a sua conformação helicoidal, com os catiões a manterem-se dentro das hélices e associadas aos seus aniões. Este facto sugere que o transporte catiónico ocorre preferencialmente ao longo destes túneis. Um arranjo aleatório das cadeias, como se poderia esperar de um polímero amorfo simples, não conduz ao transporte iónico. Combinando este facto com uma mobilidade local das cadeias suficientemente elevada, particularmente envolvendo modos de propagação ao longo do eixo das cadeias, podem ser possíveis níveis de condução iónica mais elevados que os disponíveis num sólido amorfo menos organizado.

Os resultados de um estudo do efeito na condutividade, do estiramento de filmes de electrólito polimérico baseados no PEO dopado com LiI na gama de concentrações 3 a 100 [323, 325], estão de acordo com a teoria de que a condução iónica ocorre preferencialmente no eixo da hélice do PEO [1, 321, 324, 327]. Através do estiramento do electrólito polimérico  $\text{PEO}_{20}\text{LiI}$ , foi observado por várias técnicas experimentais que a estrutura do PEO se torna mais ordenada e que o movimento segmental diminui [324]. Apesar disso, a condutividade iónica na direcção da força axial aumentou por um factor de 5 a 20, o qual foi atribuído à migração catiónica rápida através das cadeias helicoidais ou ao transporte pelos aniões na direcção helicoidal, mas fora da estrutura. O aumento máximo daquela propriedade na direcção do estiramento (cerca de 40 vezes) encontrado para o  $\text{PEO}_7\text{LiI}$  [325, 328], foi atribuído aos túneis cilíndricos altamente alinhados para o transporte do ião  $\text{Li}^+$ , em cadeias duplas de PEO coordenando o catião.

Também nos electrólitos poliméricos  $\text{PEO}_6\text{LiAsF}_6$  e  $\text{PEO}_6\text{LiSbF}_6$ , os maiores valores de condutividade encontrados para os electrólitos cristalinos em comparação com os dos amorfos, foram explicados pela estrutura cilíndrica do estado cristalino, formando túneis altamente alinhados para o transporte pelo ião  $\text{Li}^+$ , o qual pode também transferir-se para o túnel vizinho, dando origem a um meio mais condutor do que uma estrutura desordenada [23, 174].

Estudos recentes utilizando simulações de dinâmica molecular, mostraram também que a ordem e a organização podem aumentar a condução eléctrica dos electrólitos poliméricos [321, 329, 330].



O aumento da condutividade específica observada em electrólitos poliméricos de PEO e triflato de lítio, introduzidos em nanoporos de uma membrana de poli(carbonato), foi explicado através da hipótese de que o fluxo da solução para os poros (antes da evaporação do solvente na síntese do electrólito) e o confinamento do electrólito nos canais dos poros, deverão ajudar a orientar as moléculas poliméricas, de modo a que as suas cadeias fiquem paralelas ao eixo do poro, o que favoreceria a condução iónica através desses nanoporos [331]. Esta localização restritiva do electrólito, pode também reduzir a cristalinidade devido à interacção das partículas com o electrólito, sendo também em parte responsável pelo aumento da condução iónica. Outro factor responsável por este aumento, poderá ser também o aumento da condução interfacial entre o electrólito polimérico e as nanopartículas [331].

### 3.3. Comportamento térmico / Diagramas de fase

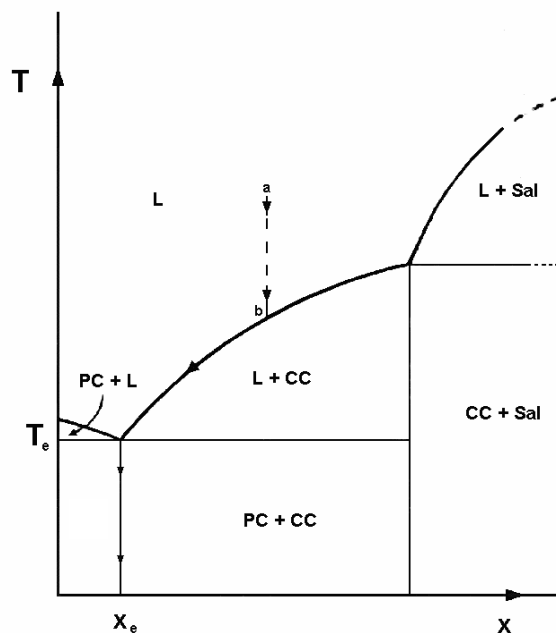
Para um mesmo tipo de sal, a proporção existente entre as fases geralmente observadas nos electrólitos baseados em PEO, depende fortemente da temperatura e da concentração salina daquelas. A baixa temperatura, a fase amorfa “intracristalina” pode dominar em proporção, relativamente à fase amorfa “intercristalina”. A primeira fase é formada durante o processo de cristalização do complexo PEO-sal ou do PEO puro, quando as variações de concentração do sal e/ou entrelaçamento das cadeias poliméricas impedem a continuação do crescimento de cristais poliméricos. Esta fase existe geralmente como microdomínios embebidos nas esferulites ou nos limites dos cristais poliméricos, não estando em equilíbrio termodinâmico com a fase cristalina. Sendo assim, a sua proporção e a sua concentração salina variam significativamente, dependendo do mecanismo e cinética da cristalização. É assumido que a condutividade iónica a baixas temperaturas está relacionada com a mobilidade dos iões nesta fase amorfa “intracristalina”. A fase amorfa “intercristalina” está presente em proporção significativa apenas a temperaturas superiores à temperatura de fusão do PEO puro ou no eutético, e está em equilíbrio termodinâmico com o complexo cristalino PEO-sal. Neste caso, a proporção da fase amorfa “intercristalina” e a sua concentração salina, variam em função da temperatura de acordo com o equilíbrio termodinâmico. É na presença desta fase, que a condutividade iónica aumenta significativamente.

O estabelecimento de diagramas de fase para os sistemas de electrólito polimérico, onde são definidas as regiões de estabilidade das várias fases cristalinas e amorfa “intercristalina” existentes, determinando-se a relação entre estas e sua caracterização em função da temperatura e composição do electrólito, é assim bastante útil p.e., na previsão do

comportamento da condução iónica dos electrólitos. Foi como consequência dos estudos de condutividade iónica que mostravam variações significativas nesta propriedade em função de vários parâmetros experimentais, como a história térmica, que os estudos destes diagramas se iniciaram [83].

A construção de diagramas de fase tem sido efectuada com base nas informações derivadas de várias técnicas como, análise térmica (DSC, DTA, TGA), difracção de raios X, NMR, microscopia óptica e estudos de condutividade.

Na figura 7 encontra-se esquematizado um diagrama de fases para um determinado sistema, considerando que este tem, à temperatura ambiente, apenas um complexo estequiométrico cristalino. Este diagrama de fases geral, proposto pela primeira vez por Sørensen e Jacobsen [332], apresenta, para além da fase estequiométrica cristalina, a fase amorfa (líquido), o polímero cristalino e o sal puro, cuja coexistência depende da concentração salina e da temperatura a que o sistema se encontra num dado momento.



**Fig.7:** Diagrama de fases esquemático de um sistema polimérico com um complexo cristalino à temperatura ambiente. L- líquido (fase amorfa); CC-complexo cristalino; PC-polímero cristalino;  $x_e$ - composição eutética em fracção molar;  $T_e$ -temperatura eutética.

Arrefecendo o electrólito polimérico a partir da posição a, quando se chega à posição b, inicia-se a cristalização do complexo estequiométrico, havendo portanto uma diminuição do conteúdo salino na fase amorfa. À medida que a temperatura se aproxima de  $T_e$ , a composição da fase amorfa residual aproxima-se de  $x_e$ , a composição eutética, onde finalmente uma reacção eutética provavelmente lenta ocorre, formando-se o polímero puro juntamente com o complexo.

Como já se referiu atrás, há que ter em conta que devido ao transporte iónico e cinética de cristalização poderem ser muito lentos, especialmente a temperaturas baixas, o sistema pode estar afastado do equilíbrio e um electrólito formado a uma composição correspondendo exactamente a um complexo cristalino identificado, é provável que para além de material cristalino, tenha também material amorfo a essa composição para todas as temperaturas abaixo do ponto de fusão do complexo. Na maioria dos casos, as histereses verificadas em medidas de propriedades físicas de electrólitos poliméricos, são resultado do não estabelecimento do equilíbrio de fases.

Outro facto a ter em conta na interpretação de um diagrama de fases destes sistemas poliméricos, é que os estados líquido e cristalino não estão tão bem definidos como nos sistemas de iões, átomos ou moléculas pequenas. Nos polímeros, a presença de uma fase cristalina pode ter um significativo efeito nas propriedades do líquido adjacente, uma vez que as cadeias poliméricas nesta fase amorfa podem estar fixas como fazendo parte da fase cristalina adjacente. Deste modo, é provável que o comportamento de um electrólito polimérico totalmente amorfo seja diferente do comportamento de uma fase amorfa da mesma composição, em contacto com uma fase cristalina polimérica.

A temperatura de fusão do eutético é frequentemente muito próxima da do PEO puro. Estes dois processos de fusão são assim por vezes, difíceis de ser distinguidos através da análise térmica. Outro factor que pode tornar difícil o estabelecimento da temperatura de fusão do eutético ou do PEO puro num electrólito polimérico, é a existência de água no sistema em estudo, devido à sobreposição de picos endotérmicos, na análise térmica que se efectue [200].

Dos estudos de caracterização efectuados aos sistemas PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, PEO-LiClO<sub>4</sub>, PEO-LiAsF<sub>6</sub>, e PEO-NaI, verificou-se em todos eles a formação de pelo menos um composto intermediário cristalino (complexo), rico em sal, de estequiometria  $n=3$  e de um eutético [333, 334]. Um segundo composto intermediário cristalino de estequiometria  $n=6$  foi encontrado nos sistemas PEO-LiClO<sub>4</sub> e PEO-LiAsF<sub>6</sub> juntamente com o de  $n=3$ , por análise de difracção de raios X [333]. Resultados de microscopia óptica confirmaram também a presença do composto intermediário com composição  $n=6$ , no electrólito com perclorato de lítio [186]. Nestes sistemas, ambos têm curvas de solubilidade que mostram

que os seus compostos intermediários,  $P(\text{EO}_3\text{LiX})$ , não são muito solúveis no  $P(\text{EO}_6\text{LiX})$  fundido, o que aparece nos diagramas de fase sob a forma de monotéticos com uma razão molar O/Li de 6. Esta hexacoordenação é mantida na fase amorfa numa gama larga de temperaturas, características de cada sistema. Embora o diagrama de fases do sistema PEO-LiAsF<sub>6</sub> seja muito semelhante ao do PEO-LiClO<sub>4</sub>, é de realçar que o ponto de fusão do composto intermediário de estequiometria  $n=6$  no primeiro sistema (136°C [333]) é muito mais elevado (~70°C) que o do composto análogo do segundo. Para além disso, os electrólitos com um conteúdo salino mais elevado que o PEO<sub>5</sub>LiAsF<sub>6</sub> provaram ser termicamente instáveis.

O diagrama de fases construído no mesmo trabalho para o sistema PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, apresentou a existência de um eutético com composição à volta de uma razão molar O/Li de 100, ao contrário do diagrama apresentado por Minier e seus colaboradores que não encontraram nenhuma prova da existência desse eutético [335]. No entanto, as observações efectuadas no estudo deste sistema noutra obra, sugeriram a presença de uma composição eutética, embora os autores não tenham chegado a essa conclusão [17]. Através da técnica de NMR, determinaram a concentração salina na fase amorfa em função da temperatura e verificaram que logo após a fusão do PEO puro num electrólito de composição  $n=8$ , a composição da fase amorfa, em equilíbrio com o composto intermediário, é da ordem de 30, o que não está de acordo com a posição da curva *liquidus* do diagrama de fases proposto [17, 335]. A diminuição contínua deste valor até à temperatura de fusão do composto intermediário, indica a sua dissolução na fase amorfa, aumentando a concentração salina nesta fase, sendo a composição final de  $n=8$ . Observaram também que a composição da fase amorfa abaixo dessa temperatura (55°C) era de  $n=9$ , o que implicaria que o composto intermediário de estequiometria 3.5, não representava mais de 18% do electrólito [83]. Este resultado indica também que provavelmente a técnica NMR não é muito adequada na utilização a baixas temperaturas, onde os sistemas estudados não se encontram em equilíbrio.

Ao estudar os sistemas PEO-NH<sub>4</sub>SCN e PEO-NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, Stainer e seus colaboradores estabeleceram para o primeiro sistema um diagrama de fases aproximado, tendo os resultados de difracção de raios X e de DSC mostrado a existência de um complexo de estequiometria  $n=4$  com ponto de fusão de ~68°C e de um eutético com temperatura de fusão de 42°C [336]. Para o segundo sistema com sal de amónio não foi estabelecido qualquer diagrama de fases, tendo no entanto sido descrita a existência de pelo menos dois complexos de estequiometria  $n=4$  e  $n=8$ . O aparecimento de um evento endotérmico em DSC a ~94°C para elevadas concentrações de NH<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, levou à formulação da hipótese de existência de um terceiro composto intermediário. Verificou-se que as velocidades de

recristalização das fases polímero-sal são lentas, dependendo da concentração salina e do anião. Para os complexos com o sal  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CF}_3$ , só passadas 24 horas após fusão, se verifica a recristalização completa. No caso do sal  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , as velocidades de recristalização ainda são mais baixas, sendo da ordem das semanas para as estequiometrias 6:1 e 8:1 e de alguns dias para 4:1.

Ferloni e colaboradores, num estudo das propriedades térmicas e de transporte iónico do sistema  $\text{PEO-LiClO}_4$ , construíram o diagrama de fases respectivo e verificaram a influência da história térmica da amostra na resposta à temperatura em casos onde a concentração salina não era muito baixa, tendo-se observado também a baixa velocidade de recristalização em misturas totalmente amorfas [337], resultado corroborado por Weston e Steele para a composição 8:1, com os electrólitos preparados a partir de acetonitrilo com um maior grau de pureza, contendo traços de água [61]. Quando no entanto se utilizou acetonitrilo com menor grau de pureza mas anidro, o comportamento do sistema alterou-se, dando origem a um complexo  $\text{PEO-sal}$  com um maior ponto de fusão e um comportamento reversível em DSC durante o ciclo térmico, indicando cinética de recristalização rápida [61, 338]. Também a análise térmica efectuada a  $\text{PEO}_{8,1}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  mostrou que a recristalização tanto do  $\text{PEO}$  puro, como do complexo  $\text{PEO-sal}$ , é um processo rápido [338].

O facto de no estudo atrás referido dos electrólitos poliméricos  $\text{PEO-LiClO}_4$ , se terem tido em conta apenas os resultados de DSC após um tratamento preliminar a temperaturas acima da fusão dos compostos cristalinos [337], originou uma temperatura de fusão eutética para este sistema,  $20^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura obtida por Robitaille e Fauteaux ( $50^\circ\text{C}$ ) para o mesmo sistema [333].

A ausência de um pico endotérmico acima de  $70^\circ\text{C}$  nos resultados de DSC efectuados ao sistema  $\text{PEO-NaI}$  para electrólitos de razão molar  $\text{O/Na}$  superiores a 10 [334], foi interpretado por Minier e seus colaboradores pela interdependência entre as cinéticas de recristalização do  $\text{PEO}$  e do composto intermediário formado neste sistema [339],  $\text{P}(\text{EO}_3\text{NaI})$  [170, 334]. Por exemplo, para o electrólito  $\text{PEO}_{24}\text{NaI}$ , após a recristalização do  $\text{PEO}$ , a fase amorfa residual não contém sal suficiente para a recristalização rápida do  $\text{P}(\text{EO}_3\text{NaI})$ .

Também para o sistema  $\text{PEO-LiCF}_3\text{SO}_3$ , resultados de análise térmica mostraram que para razões de concentração  $\text{O/Li}$  de 10 e de 16, quando a velocidade de arrefecimento era elevada ( $320\text{K/min}$ ), não havia recristalização do composto intermediário, e mesmo o  $\text{PEO}$  puro não recristalizava completamente, devido à existência de uma relativa quantidade de sal suficiente para diminuir a velocidade de recristalização do  $\text{PEO}$  [335]. No entanto, durante o arrefecimento lento ( $0.31\text{K/min}$ ), o complexo rico em sal (composto intermediário) recristalizou, diminuindo consideravelmente a concentração salina da fase amorfa,

permitindo neste caso a recristalização completa do PEO. Para soluções concentradas, mesmo com velocidades de arrefecimento elevadas, a recristalização do complexo rico em sal é relativamente rápida, facto demonstrado para o sistema  $\text{PEO}_n\text{NaI}$ , com  $n < 8$  [339].

O diagrama de fases construído para este sistema baseado em resultados de vários autores usando técnicas de análise térmica, óptica e de condutividade, mostrou a presença do composto intermediário atrás referido, que juntamente com o PEO puro, forma um eutético com ponto de fusão de  $55^\circ\text{C}$  e uma composição de *ca.* 20:1 [334]. Observações de microscopia óptica revelaram que a temperaturas à volta dos  $200^\circ\text{C}$ , electrólitos com razão molar abaixo de 6:1, sofrem uma reacção peritética envolvendo a decomposição do  $\text{P}(\text{EO}_3\text{NaI})$  dando origem a uma fase de sal cristalina e uma fase líquida de composição aproximadamente com uma razão molar O/Na de 6. Já anteriormente, cristais de NaI tinham sido observados a temperaturas acima de  $195^\circ\text{C}$ , após fusão do complexo [340].

Também o sistema PEO-NaSCN apresenta este tipo de reacção, observando-se nos dois sistemas irreversibilidade parcial no arrefecimento [18], dando origem a um comportamento térmico diferente num ciclo de aquecimento posterior [83, 334]. Outras características do diagrama de fases deste sistema, como a composição do composto intermediário e as temperaturas de fusão deste e do eutético [85] são também muito aproximadas às do sistema PEO-NaI. Outros sistemas onde também foi observada a precipitação dos sais constituintes dos electrólitos a elevada temperatura, foram o PPO-NaSCN [72], o PPO-NaI, o PPO-KSCN e o PPO- $\text{NaClO}_4$  [341].

Num trabalho efectuado por Vallée e colaboradores onde foram comparadas as propriedades térmicas dos electrólitos formados entre o PEO de baixo peso molecular e os sais  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiClO}_4$ , foram observadas também reacções peritéticas em zonas ricas em sal que não tinham ainda sido analisadas nos trabalhos anteriores sobre os dois últimos sistemas, completando-se assim para estes, os diagramas de fase respectivos [342]. No sistema PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  verificou-se a formação de um outro composto intermediário, com estequiometria 1:1, o qual sofre uma reacção peritética a uma temperatura inferior ao ponto de fusão do complexo com estequiometria 3:1, dando origem a um outro complexo com estequiometria 0.5:1. Este sofre também uma fusão incongruente a  $203^\circ\text{C}$ . Após  $300^\circ\text{C}$  as misturas tornam-se instáveis, pelo que é impossível caracterizar a curva de solubilidade do sal, que se decompõe termicamente a *ca.*  $430^\circ\text{C}$ . Também o sistema PEO- $\text{LiClO}_4$ , cujo diagrama de fases é muito complexo na zona rica em sal, contém um composto intermediário de estequiometria 1:1 que funde incongruentemente a  $187^\circ\text{C}$ . Tal como o  $\text{LiClO}_4$ , também o  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  forma com o PEO, complexos cristalinos de estequiometria 6:1, 3:1 e 2:1 (a análise de difracção de raios X do electrólito  $\text{PEO}_2\text{LiClO}_4$  indicou a presença de um novo complexo para além dos de estequiometria 6:1 e 3:1

referidos anteriormente [333]). No entanto, as temperaturas de fusão destes compostos são consideravelmente menores no caso do sistema PEO-LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Outra característica destes últimos electrólitos, é que para razões molares acima de 6:1 nenhuma mistura apresentou eventos térmicos relacionados com este composto intermediário. Para além disso, os electrólitos com razões molares de 10:1 e 8:1 permaneceram totalmente amorfos, mesmo após dois meses a -5°C, observando-se cristalinidade apenas para razões molares superiores a 10:1. A influência do peso molecular do PEO usado pode-se verificar neste caso, uma vez que a análise térmica efectuada por Armand e colaboradores a este mesmo sistema mas com PEO de elevado peso molecular, revelou pequenos picos endotérmicos a 53°C para misturas com a mesma concentração salina [87]. Também o complexo rico em sal de estequiometria 3:1, mostrou ser completamente amorfo neste estudo.

Os sistemas PEO-LiC<sub>p+1</sub>F<sub>2p+3</sub>SO<sub>3</sub>, onde p é o número de elementos CF<sub>2</sub> introduzidos no trifluorometilsulfonato, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, foram estudados por Gorecki e seus colaboradores para p=5 e 7, por DSC e NMR, tendo os resultados de análise térmica revelado diagramas de fases muito semelhantes ao do PEO-LiClO<sub>4</sub>, com dois complexos estequiométricos [343]. O processo de recristalização mostrou ser lento, excepto para a composição 20:1 em ambos os sistemas.

O comportamento térmico dos electrólitos poliméricos baseados em PEO e sais com catiões multivalentes tem também sido estudado, embora a construção dos diagramas de fase correspondentes não tenha sido muito profícua.

Um dos poucos diagramas de fase estabelecidos diz respeito ao sistema PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub> [344], embora outros estudos efectuados sobre este sistema não estejam de acordo com as características encontradas [191, 192, 345, 346]. Os resultados de DSC e os dados de difracção de raios X, evidenciaram a presença de dois complexos, um com estequiometria n=22 e o outro com n entre 4 e 6, e dois eutéticos, com temperaturas de fusão a 50°C para o de composição n=34, e a 42°C para o de composição n=14. Encontraram também cloreto de zinco cristalino juntamente com o electrólito de composição n=4. No entanto, um estudo efectuado por Wendsjö e Yang sobre o grau de cristalinidade de uma série de sistemas com halogenetos de catiões divalentes, mostrou claramente que esta composição era constituída apenas por uma fase cristalina devida ao complexo formado entre o PEO e o sal, fundindo homoganeamente quando se aquecia a amostra a várias temperaturas durante 30 minutos [192]. Também Yang e Farrington verificaram a fusão deste complexo a *ca.* 190°C [345]. Para electrólitos mais diluídos, foi também encontrado PEO puro juntamente com o complexo, fundindo este na gama de temperaturas 75-175°C, comportamento idêntico ao encontrado nos sistemas com brometo e iodeto de zinco. Resultados de DSC num segundo ciclo de aquecimento após arrefecimento rápido das amostras de composições desde n=24

até  $n=8$  mostraram que apenas o PEO recristaliza, desaparecendo o pico largo endotérmico correspondente à fusão do complexo que aparecia no primeiro aquecimento também a temperaturas elevadas. Estes autores atribuíram a forma deste pico, ao complexo ser mal definido quimicamente ou como resultado da dissolução gradual da fase estequiométrica no PEO fundido. A temperatura de fusão encontrada do complexo de estequiometria  $n=4$  formado no sistema PEO-ZnBr<sub>2</sub>, foi de 230°C.

Ao contrário destes sistemas de Zn, no sistema PEO<sub>n</sub>MgCl<sub>2</sub>, o complexo formado rico em sal com estequiometria estimada entre 2.7 e 3.3, recristalizou facilmente após arrefecimento rápido do material fundido e mais facilmente que o PEO puro, mesmo para composições com baixa concentração em sal [96]. Tal como nos sistemas com sais de iões monovalentes, também aqui se verifica que a recristalização do PEO puro diminui consideravelmente, devido à dissolução do sal na fase elastómera. Para o PEO<sub>12</sub>MgCl<sub>2</sub>, esse processo ocorre a 10°C, enquanto que para os electrólitos com  $n=16$  e 24, a temperatura de recristalização do PEO é *ca.* 30-40°C. Devido à elevada concentração de MgCl<sub>2</sub>, a recristalização da pequena quantidade de fase de PEO existente nas composições ricas em sal ( $n=4$  e  $n=8$ ) não ocorre. A temperatura de fusão do PEO puro, que coexiste com o complexo PEO-sal e uma fase elastómera com diferentes concentrações em MgCl<sub>2</sub> à temperatura ambiente, é de 55°C. Acima desta temperatura o complexo dissolve-se gradualmente, tendo sido observado na análise térmica efectuada, um pico largo endotérmico associado a esse processo, com máximo na gama 148-160°C.

A análise térmica efectuada ao sistema PEO-Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> revelou a existência de dois eutéticos, um de composição entre 20:1 e 12:1, e outro de composição próxima de 8:1, este com temperatura de fusão abaixo de 25°C [106]. Para além do PEO puro existente nas amostras mais diluídas, com uma velocidade de recristalização muito mais baixa na amostra de composição 20:1 do que na de composição 50:1, foram encontradas mais duas fases cristalinas com ponto de fusão acima de 200°C.

O sistema PEO-La(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mostrou ter características mais simples que o anterior. Apenas um complexo cristalino se evidenciou abaixo de uma razão molar O:La de 12:1, e a depressão observada em DSC no pico endotérmico pequeno associado ao PEO, indicou um ponto eutético perto de uma composição O:La de 10:1, com uma temperatura de fusão à volta dos 50°C [106].

Após arrefecimento de amostras de PEO-Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> levadas a uma temperatura superior à temperatura de fusão das fases cristalinas, encontradas por Singh e colaboradores através de termomicroscopia, verificou-se que apenas a composição 49:1 mostrou reprodutibilidade na fusão e recristalização da fase cristalina [347]. As amostras mais concentradas (8:1, 12:1 e 16:1) permaneceram completamente amorfas, observando-se



crescimento esferulítico à temperatura ambiente, apenas após alguns dias, tendo portanto este sistema uma cinética de cristalização lenta.

Também nos sistemas  $\text{PEO}_n\text{EuBr}_3$  e  $\text{PEO}_n\text{EuCl}_3$ , a baixa velocidade da cinética de recristalização foi demonstrada [109]. Os electrólitos com  $n=16$  apresentaram eutéticos formados entre o PEO e o complexo cristalino, com ponto de fusão à volta de 38-40°C, sendo completamente amorfos acima de 40°C.

Estudos térmicos e de difracção de raios X efectuados ao sistema  $\text{PEO-Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , mostraram a presença num electrólito com a composição de razão molar 5:1, de um complexo cristalino que fundia entre 80 e 90°C, não apresentando evidência para a existência de PEO puro, ao contrário das composições 50:1 e 10:1 [106]. Passerini e colaboradores construíram um diagrama de fases parcial deste sistema, sugerindo a existência de um eutético formado entre o PEO puro e o complexo cristalino, com a composição O:Cu de 9:1 [348].

Também nestes sistemas com catiões multivalentes, existe por vezes precipitação de sal a elevadas temperaturas resultante do complexo cristalino de elevado ponto de fusão. São os casos p.e. dos sistemas  $\text{PEO-NiBr}_2$  [99],  $\text{PEO-PbBr}_2$  [192] e  $\text{PEO-MnBr}_2$  [83].

Devido à relação existente entre a condutividade iónica e a amorficidade dos electrólitos poliméricos, o interesse essencial do estabelecimento de diagramas de fase para um determinado sistema é a determinação dos domínios de temperatura e de concentração, onde o electrólito se encontra totalmente amorfo. Todos os complexos PEO-sal exibem um diagrama de fases com pelo menos um ponto eutético [104]. Na composição eutética e acima do seu ponto de fusão, apenas a fase amorfa existe. Quando a temperatura é mantida abaixo do eutético os electrólitos tendem a cristalizar. Em sistemas semicristalinos, verifica-se que a cinética de recristalização depende de factores como o tipo de sal usado e a concentração deste no electrólito. De um modo geral, à medida que a concentração do sal diminui, a quantidade de fase de PEO puro cristalina aumenta, tal como a velocidade da sua formação. Quando o arrefecimento após fusão é muito brusco, a recristalização deste composto é retardada no entanto, mesmo existindo apenas pequenas quantidades de sal na fase amorfa. Para além de PEO puro e da fase amorfa, também um complexo PEO-sal existe, de ponto de fusão normalmente elevado, estando a sua cinética de recristalização interrelacionada com a do PEO puro. As fortes interacções que por vezes se estabelecem, dão origem a mais de um composto intermediário cristalino com estequiometrias de  $n=1, 2, 3, 4$  e  $6$ . Cada um destes complexos PEO-sal tem um comportamento térmico específico, sendo a velocidade de recristalização também dependente do tratamento térmico prévio. A presença de impurezas como água e solvente pode alterar significativamente o

comportamento das fases. No entanto, os estudos de análise térmica e os diagramas de fases resultantes, que caracterizam termodinamicamente as interações existentes nos electrólitos poliméricos, são, mesmo qualitativamente, muito úteis na compreensão das propriedades mecânicas, de condução e estabilidade destes compostos.

Outro aspecto respeitante ao comportamento térmico dos electrólitos poliméricos, é a sua estabilidade relativamente à temperatura. Estes compostos são de um modo geral termicamente estáveis até temperaturas da ordem dos 200°C, sendo a presença de contaminantes ou aditivos adicionados pelo fabricante do polímero, os responsáveis pela diminuição da estabilidade térmica dos electrólitos obtidos. Por outro lado, a própria estrutura do polímero e o sal do electrólito influenciam a gama de temperaturas onde aquela é estável.

A degradação dos electrólitos poliméricos baseados em PEO foi estudada por Costa e seus colaboradores que propuseram um mecanismo para este processo [349]. Através dos produtos de reacção obtidos após degradação do PEO puro e dos electrólitos poliméricos, concluíram que a degradação destes últimos era provocada pelo enfraquecimento da ligação do átomo de oxigénio aos átomos de carbono adjacentes do polímero, devido à ligação com o catião salino. O rompimento daquela ligação é tanto mais facilitada quanto mais forte for a ligação do catião ao oxigénio, portanto quanto maior o efeito polarizante do catião e menor a interacção catião-anião.

Foi também observado por estes autores que os sais de Li actuavam como anti-oxidantes, uma vez que o processo de degradação do electrólito polimérico ocorria a uma temperatura superior à degradação do polímero puro, numa atmosfera de ar [349].

A estabilidade térmica de filmes poliméricos baseados noutros polímeros que não o PEO, é também bastante elevada. Um exemplo, é o sistema constituído pela mistura dos polímeros, PMAM e PVDF, com o sal  $\text{LiClO}_4$ , plastificado com DMP, tendo-se obtido valores acima de 240°C para a temperatura de decomposição, dependendo da composição salina e do plastificante [350].

O melhoramento na estabilidade térmica do sistema PEO/PEI comparando com o resultado para o PEO puro, é impressionante, não se iniciando a decomposição da mistura de polímeros abaixo dos 300°C [351]. Pensa-se que em parte, a estabilização pode ser atribuída à presença do polímero básico, PEI, neutralizando algumas impurezas acídicas que existem no PEO, as quais, catalizam termicamente o rompimento das ligações etéreas e/ou devido à capacidade de remoção dos grupos radicais pelos átomos de azoto do grupo amina [351].

### 3.4. Transporte iónico

#### 3.4.1. Introdução

Os electrólitos poliméricos são caracterizados pela presença de desordem estática originada pela natureza desordenada do polímero base. Acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , há uma adição de desordem dinâmica, *i.e.*, a agitação térmica é suficiente para provocar uma alteração substancial com o tempo, do ambiente local em cada ponto do material, pois começa a haver movimentos concertados de rotação de segmentos das cadeias poliméricas, passando o material de um estado vítreo rígido onde apenas a vibração de pequenas secções era possível, para um estado caótico cada vez maior à medida que a temperatura aumenta. Este tipo de desordem tem um papel importante na determinação do transporte de cargas nestes materiais. É também importante realçar que o movimento iónico tem lugar acima de  $T_g$ , onde o material é localmente fluído. As propriedades encontradas nestes materiais características do estado sólido são largamente devidas ao entrelaçamento de cadeias e a tempos de relaxação relativamente lentos. Os sistemas de electrólito polimérico podem assim ser considerados como fluídos extremamente viscosos e é o comportamento semelhante a estes que deve dominar o processo de transporte, embora o mecanismo de salto de iões, característico dos sólidos, possa contribuir também para o transporte iónico nos electrólitos poliméricos. De outro modo, pode-se dizer que a condução iónica nestes sistemas se dá por mecanismos de transferência de carga, regulados principalmente por movimentos segmentais. Estes permitem aos iões saltar de um sítio de coordenação para outro ou providenciar lacunas necessárias para onde os iões se movem. A simplicidade deste modelo não permite explicar algumas situações que se observam, p.e. quando estão presentes grandes quantidades de sal. Nesta situação ocorrem provavelmente fenómenos que de algum modo dificultam o movimento de carga, pois as interacções ião-ião são particularmente intensas. O processo de transporte de carga pode envolver também, neste caso, uma troca de posição de ião entre diferentes agregados.

Uma das propriedades importantes de um electrólito polimérico é a sua condutividade iónica, cujo valor reflecte a mobilidade acumulada de todas as espécies iónicas presentes no sistema. A avaliação da mobilidade das espécies iónicas individuais, faz-se no entanto através da medição de outra propriedade também importante nos electrólitos poliméricos, o número de transferência iónica. De modo a escolher-se um determinado sistema polimérico para aplicação como electrólito numa bateria, ambos os parâmetros devem ser tidos em conta. A potência máxima que se consegue obter na bateria estará relacionada com a condutividade do electrólito, enquanto que, a corrente limite

máxima e a ciclabilidade da célula poderá relacionar-se com o número de transferência iónica.

### 3.4.2. Condutividade

Em termos gerais, a condutividade total  $\sigma$  de uma fase homogénea de um electrólito polimérico, a uma dada temperatura T, é dada por:

$$\sigma(T) = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (7)$$

onde  $n_i$  é o número de transportadores de carga do tipo  $i$ ,  $q_i$ , a carga de cada um e  $\mu_i$ , a sua mobilidade. Sendo esta propriedade constituída pela soma das contribuições devidas aos electrões e aos iões, é importante para um electrólito que a sua condutividade electrónica, seja o mais baixa possível no seu domínio de estabilidade redox, de modo a excluir o risco de auto-descarga quando aplicado numa bateria. De um modo geral, a condutividade electrónica de um electrólito deverá ser pelo menos cinco ordens de grandeza mais baixa que a sua condutividade iónica. Na prática, os electrólitos poliméricos têm preenchido com facilidade este requerimento [18].

O comportamento de um material numa dada aplicação depende não da condutividade, mas sim da condutância, G, propriedade esta que está correlacionada com a primeira pela constante de célula, l/A (dependente da configuração da célula de medida), através da expressão:

$$\sigma = Gl/A \quad (8)$$

onde l é a espessura da amostra e A, a área específica. Deste modo, os electrólitos poliméricos são considerados bons materiais candidatos para aplicação numa bateria, mesmo que a sua condutividade iónica seja apenas de  $10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ . Este valor que parece baixo quando comparado com os típicos de soluções aquosas, uma vez que o electrólito polimérico possui integridade mecânica suficiente para ser usado na forma de um filme com espessura de 10 a  $100 \mu\text{m}$ , a separação eléctrodo/electrólito, l, na bateria, é muito menor que no caso da utilização de um electrólito líquido. A condutância, é assim por cada  $\text{cm}^2$  de superfície do eléctrodo, de  $10^{-1}$ - $10^{-2} \text{S}$ , correspondendo a uma resistência interna de 10-100 $\Omega$ . Podem obter-se deste modo para baterias poliméricas, energias específicas (tanto gravimétricas

como volúmicas) potencialmente muito mais elevadas que para outros sistemas, devido aos baixos valores de espessura e peso dos filmes poliméricos.

Outro ponto importante, é que as medidas de condutividade dizem respeito não apenas ao electrólito em estudo, mas sim à célula de medida completa, constituída também pelos dois eléctrodos entre os quais o material a testar se encontra ensanduichado.

As características dos eléctrodos e das ligações a estes, raramente têm um efeito significativo nas medidas, ao contrário do que acontece frequentemente com as interfaces eléctrodo/electrólito. Os transportadores de corrente nos eléctrodos e ao longo dos fios até ao aparelho de medida são electrões, mas a maioria ou toda a corrente que é transportada pela amostra é efectuada por iões. O processo de transferência de carga que se dá nas interfaces impede o fluxo de corrente e afecta as medidas. Os eléctrodos podem ser constituídos por átomos que podem ser transformados nos iões condutores por oxidação (perda de electrões) ou redução (ganho de electrões); estes eléctrodos são assim “reversíveis” e são chamados eléctrodos não bloqueantes. Se os eléctrodos são feitos de um material incompatível, de modo a que os iões não podem atravessar a interfase eléctrodo/electrólito são chamados de bloqueantes e gera-se uma capacitância de dupla camada.

Outra razão para a influência da interfase eléctrodo/electrólito nas medidas de condutividade é a imperfeição do contacto entre dois materiais. Qualquer um destes pode estar coberto com uma camada resistiva de impurezas na superfície. Mesmo que este facto não aconteça, o “caminho” por onde a corrente é transportada será descontínuo e será encontrada uma impedância adicional análoga a um limite de grão.

Uma complicação final é a diferença muitas vezes existente entre a área específica,  $A$ , do electrólito, usada no cálculo da condutividade (equação (8)) e a área específica real. Os sólidos tipicamente tocam-se em cerca de 1% da sua área de contacto aparente e mesmo quando compactados conjuntamente, a deformação plástica das rugosidades em contacto é limitada. A área real é assim substancialmente menor que o valor aparente, pelo que a densidade de corrente real é muito maior que o valor normalmente reportado. No entanto, esta imprecisão no valor de  $A$  só se torna importante, no caso da natureza da interface eléctrodo/electrólito na célula de teste usada para as medidas de condutividade, ser diferente da pertencente à configuração da aplicação.

### 3.4.2.1. Mobilidade iónica. Modelos

A condutividade iónica pode ser relacionada directamente com a mobilidade dos iões ( $\mu$ ), se se assumir que o número de transportadores de carga ( $n$ ) é invariável e a carga ( $q$ ) é

unitária, devido à relação existente em termos gerais entre a condutividade e estes parâmetros:

$$\sigma(T) = nq\mu \quad (9)$$

É assim possível o desenvolvimento de modelos que descrevem a condução eléctrica apenas em termos de fluidez do solvente, sendo este um ponto inicial para a compreensão do transporte iónico em sistemas de electrólito polimérico reais.

Ao contrário de cristais ou vidros, os polímeros orgânicos não mostraram ainda condução iónica elevada no estado sólido real, isto é, na fase na qual a “rede” polimérica, quer com regularidades, quer em desordem, esteja imóvel. As condutividades suficientemente elevadas para serem classificadas como “rápidas” são geralmente atribuídas às fases amorfas acima da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , onde se assume que o movimento do polímero, semelhante a uma fase líquida, acontece numa escala microscópica. Os movimentos dos iões e do polímero estão acoplados, *i.e.*, o movimento do polímero faz parte integrante do mecanismo de transporte iónico. Em vez da descrição do transporte iónico do estado sólido, onde iões de energia suficiente são modelados como passando através de barreiras de energia de potencial rígidas entre sítios fixos, o modelo líquido, onde o movimento iónico é resultado do movimento das próprias barreiras de potencial, é mais adequado para descrever o transporte iónico nos sistemas de electrólito polimérico.

Correntemente, a maioria das teorias para o movimento das cadeias poliméricas são baseadas num de dois modelos.

O primeiro, o modelo de volume livre, foi posto em evidência por Cohen e Turnbull e foi aplicado aos processos de difusão nos polímeros [352]. De acordo com este modelo, cada polímero é caracterizado por uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , abaixo da qual os segmentos de cadeia estão essencialmente imóveis. Acima desta temperatura, a energia vibracional de um segmento é suficiente para se sobrepôr à pressão hidrostática imposta pelos segmentos vizinhos e criar um pequeno volume de espaço à volta do seu próprio volume no qual o movimento vibracional pode ocorrer. O espaço extra é chamado de volume livre por segmento,  $v_1$ , e varia ao acaso à volta de um volume médio,  $\bar{v}_1$ . Ocasionalmente  $v_1$  fica com a mesma dimensão que o próprio segmento de cadeia (de volume  $v$ ), podendo ocorrer deste modo, um movimento translacional, como uma troca com o segmento vizinho. Existe assim um volume crítico,  $v^*$ , ou seja, um volume livre mínimo necessário para que uma mudança de conformação no polímero seja possível. A diferença fundamental com os processos habituais é que este movimento não é devido ao salto de uma

barreira de potencial que conduz a uma energia de activação, mas sim devido a uma redistribuição do volume livre no meio, sem alteração de energia.

A fracção de volume livre,  $\bar{v}_1/v$ , pode ser definida também macroscopicamente:

$$f = \bar{v}_1/v = V_1/V \quad (10)$$

onde  $V_1$  é o volume livre total e  $V$ , o volume total do sistema. Expressando o volume livre como uma função linear da temperatura, para  $T > T_0$ , sendo  $T_0$  a temperatura “ideal” de transição vítrea, onde o volume livre é zero (valor que não se obtém experimentalmente), tem-se:

$$V_1 = \alpha V(T - T_0) \quad (11)$$

onde  $\alpha$ , é o coeficiente de expansão térmica da fracção do volume livre. O valor estimado de  $T_0$ , que varia largamente de material para material, é sempre menor que o valor experimental  $T_g$ , e normalmente é verificada a relação empírica [353]:

$$T_0/T_g \sim 0.75 \quad (12)$$

Sendo a probabilidade de uma flutuação de volume livre exceder  $V$ , dada estatisticamente por:

$$P = \exp(-V/V_1) \quad (13)$$

pode-se obter uma equação que exprime a dependência na temperatura de todas as propriedades de transporte:

$$P = \exp[-1/\alpha(T - T_0)] \quad (14)$$

ou

$$P = \exp[-B/(T - T_0)] \quad (\text{com } B = v^*/\alpha v) \quad (15)$$

A forma da equação (15) é mais geral, uma vez que permite a possibilidade de um volume de activação diferente de  $v$ , como seja o volume crítico,  $v^*$ , ser incorporado no parâmetro  $B$ . Corrigido para pequenas dependências na temperatura dos factores pré-exponenciais, o coeficiente de difusão,  $D$ , a condutividade,  $\sigma$ , e o inverso da viscosidade (fluidez),  $1/\eta$ , podem ser expressas assim por:

$$W(T) = W_0 \exp [-B/(T-T_0)] \quad (16)$$

onde  $W(T) = DT^{-1/2}$ ,  $\sigma T^{1/2}$  ou  $1/\eta$ .

De modo a eliminar os factores pré-exponenciais,  $W_0$  e o hipotético  $T_0$ , tem-se para uma determinada temperatura de referência,  $T_r$ ,

$$\ln \frac{W(T)}{W(T_r)} = -B \left( \frac{1}{T-T_0} - \frac{1}{T_r-T_0} \right) \quad (17)$$

Fazendo  $C_1 = B/(T_r - T_0)$  e  $C_2 = T_r - T_0$  ou  $T_0 = T_r - C_2$  e  $B = C_1 C_2$ , chega-se à equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) [354] largamente aplicada para descrever os mecanismos de transporte nos polímeros:

$$\ln \frac{W(T)}{W(T_r)} = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (18)$$

A temperatura de referência  $T_r$ , pode ser escolhida entre  $T_g$  e  $T_g + 150^\circ\text{C}$ , gama que cobre a maioria das aplicações, de acordo com a conveniência experimental. Deste modo, uma propriedade pode ser especificada numa elevada gama de temperaturas, ajustando os parâmetros  $C_1$  e  $C_2$  aos dados experimentais. Os valores destes parâmetros dependerão da escolha de  $T_r$ , mas os valores calculados de  $T_0$  e  $B$  são característicos absolutos do material.

Uma vez que o volume de activação,  $v^*$  para o movimento iónico não é necessariamente o mesmo que para uma alteração conformacional do polímero, a aplicação desta teoria ao transporte iónico implica a modificação do parâmetro  $B$ :

$$\frac{B(\text{condutividade})}{B(\text{visco-elasticidade})} = \frac{v^*(\text{ião})}{v^*(\text{segmento de cadeia})} \quad (19)$$

O volume de activação é, em teoria, mensurável através do estudo do efeito da pressão na mobilidade iónica [355]. Comparações directas entre as dependências na temperatura das propriedades visco-elásticas e de condução de amostras PEO/NaPh<sub>4</sub>, mostraram que os valores de activação para a mobilidade dos segmentos de cadeia e dos iões, são iguais [356], pelo que o movimento dos iões nos polímeros é controlado pelo



movimento dos seus segmentos de cadeia. Também a investigação das propriedades dinâmicas por simulação molecular ao sistema PEO-LiClO<sub>4</sub>, mostrou que a mobilidade iónica está acoplada ao movimento segmental da cadeia polimérica [357]. Embora esta conclusão seja plausível para os catiões, uma vez que estes se encontram coordenados aos segmentos de cadeia do polímero, o movimento segmental simultâneo ao movimento dos aniões, não é facilmente explicável.

Na prática, a aplicação das ideias de volume livre à condução iónica têm sido levadas a efeito largamente através da aplicação da equação de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) [358, 359], da qual a relação WLF é uma extensão. A relação da condutividade,  $\sigma$ , com a temperatura, é:

$$\sigma = A_0 T^{-1/2} \exp[-E_A/k(T-T_0)] \quad (20)$$

$A_0$  é um pré-factor pouco dependente da temperatura e relacionado com a concentração dos transportadores de carga [274, 353, 360],  $E_A$  tem a forma de uma energia de activação, não estando este parâmetro no entanto, associado a um simples processo de activação e sim relacionado com a expansividade dos complexos poliméricos [353, 361, 362] ou de outro modo, com o movimento segmental das cadeias poliméricas [259], e  $k$ , é a constante de Boltzmann.

A forma desta equação sugere que o movimento térmico acima de  $T_0$  contribui para os processos de relaxação e transporte, e que para valores de  $T_g$  baixos, devem-se observar movimentos e relaxações mais rápidos.

Tanto na equação WLF como na equação VTF, não é necessária a identificação das partículas de transporte uma vez que é feita a suposição que o sal se ioniza completamente, dando uma concentração constante de espécies móveis em toda a gama de temperaturas. No entanto, devido à possibilidade de dissociação limitada do sal, foi proposto por Miyamoto e Shibayama um modelo que pode ser visto como uma extensão à teoria do volume livre e que inclui um passo activado de dissociação iónica [363], permitindo explicitar os requerimentos energéticos para o movimento iónico relativamente aos contraíões e polímero base. A equação da condutividade aplicada a polímeros reticulados de PEO ou PPO [356, 364], é expressa deste modo por [363]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\gamma v^*}{v_f} - \frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (21)$$

a qual é uma combinação de comportamento Arrhenius e de volume livre.  $\gamma$  é um factor de escala constante que dá conta da possibilidade de sobreposição do volume livre. A energia de activação,  $\Delta E$ , é dada por:

$$\Delta E = E_j + W/2\varepsilon \quad (22)$$

onde  $E_j$  é a barreira de energia para a transferência cooperativa de iões de um espaço vazio para outro,  $W$  é a energia de dissociação do sal, e  $\varepsilon$ , a constante dielétrica da matriz. Se a energia de activação para o processo de salto iónico for baixa e houver dissociação completa do sal,  $\Delta E$  vem relativamente baixo e o segundo termo da equação (21) tende para a unidade, predominando deste modo o comportamento de volume livre.

Esta interpretação pode ser dada para justificar os bons ajustes dos resultados experimentais obtidos pelos tratamentos WLF, efectuados a complexos diluídos PEO-MSCN e PEO-MClO<sub>4</sub>, com M=Li, Na, K [355] sem se terem considerado os termos de activação. Por outro lado, quando Watanabe e colaboradores estudaram a condutividade dos electrólitos poliméricos PPO-LiClO<sub>4</sub> [365] e PEUU-LiClO<sub>4</sub>, onde PEUU é um poliéter poli(uretano ureia) segmentado baseado no PPO [366, 367], verificaram que tinham que ter em conta que não havia dissociação completa dos sais e portanto o valor de  $\Delta E$  não era desprezável [365-367]. Resultados de NMR obtidos por Arumugam e colaboradores mostraram que para soluções relativamente concentradas (PEO<sub>20</sub>LiPF<sub>6</sub>), o gráfico do coeficiente de difusão do flúor,  $D_{19F}$  no anião PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, vs.  $1/T$ , mostra uma curvatura típica de um sistema de volume livre, enquanto que o mesmo gráfico para  $D_{7Li}$  mostra uma recta Arrhenius [368]. Este resultado aponta para dois mecanismos diferentes, o que não é de estranhar se se considerarem as interacções bastante diferentes do polímero com os aniões (forças dipolares fracas) ou com os catiões (solvatação forte).

O ponto mais fraco do modelo de volume livre e suas extensões é o facto de ignorar os efeitos cinéticos associados com as macromoléculas. Para além disto, o modelo não tem em conta o factor microscópico [369], pelo que não prevê directamente como é que variáveis como o tamanho do ião, a polarizabilidade, a existência de pares iónicos, o poder de solvatação, a concentração iónica e a estrutura ou o tamanho da cadeia polimérica vão afectar o processo de condução.

O segundo grupo de teorias relativas ao transporte iónico é baseado no modelo da entropia configuracional de Gibbs e colaboradores [370], que vem de algum modo ultrapassar estas deficiências. Tal como os modelos “puros” de volume livre, o modelo da entropia configuracional discute apenas as propriedades do polímero. Este, acima da

temperatura  $T_0$ , a temperatura ideal de transição vítrea, comporta-se localmente quase como um líquido. Assume-se neste modelo, que o mecanismo de transporte de massa é baseado no grupo de rearranjos cooperativos da cadeia polimérica, sendo a probabilidade média de um rearranjo dada por:

$$W = A \exp\left(\frac{-\Delta\mu S_c^*}{kTS_c}\right) \quad (23)$$

onde  $\Delta\mu$  é a barreira de energia livre por mole, que se opõe ao rearranjo,  $S_c^*$ , a entropia configuracional mínima necessária para o rearranjo e  $S_c$ , a entropia configuracional à temperatura  $T$ . À medida que nos aproximamos da temperatura de transição vítrea, o tempo de relaxação molecular torna-se cada vez mais longo e o equilíbrio não pode ser mantido. Eventualmente a  $T=T_0$  chega-se a um estado fundamental configuracional, *i.e.*, a entropia configuracional dinâmica torna-se nula, deixando de existir movimentos configuracionais. Acima de  $T_0$ , há excesso de entropia devido à elevada densidade de estados configuracionais. Esta temperatura que exigiria observações numa escala de tempo infinita, calcula-se muitas vezes como sendo aproximadamente 50K abaixo de  $T_g$  para valores de  $T_g \sim 200K$  [353], embora em muitos casos isso não aconteça. Enquanto que  $T_g$  é uma quantidade dinâmica que para os polímeros aumenta com a adição de sal devido ao endurecimento dos segmentos das cadeias poliméricas e que depende dos parâmetros cinéticos, particularmente na escala de tempo de observação,  $T_0$  é um parâmetro termodinâmico relacionado com a estrutura configuracional do material, não aumentando necessariamente com a concentração salina [353]. Consequentemente, não se deve assumir que as temperaturas  $T_0$  e  $T_g$  estejam relacionadas de um modo simples. A razão  $T_0/T_g$  depende da fragilidade do sistema, não sendo portanto uma constante [371].

Também neste modelo, aplicado aos electrólitos poliméricos por Shriver e colaboradores [15, 372] se chega à equação de VTF sob a forma:

$$\sigma(T) = A_\sigma T^{-1/2} \exp[-k_\sigma/(T-T_0)] \quad (24)$$

onde  $A_\sigma$  é o factor pré-exponencial e  $k_\sigma$  é uma constante, definida por:

$$k_\sigma = T_0 \Delta\mu S_c^* / k_B \quad (25)$$

B é uma constante, estando relacionada com a alteração de entropia à temperatura T ao se passar do estado vítreo para o estado líquido, pelas equações [373]:

$$\Delta c_p = B/T \quad (26)$$

e

$$S_c = \int \Delta c_p / T \, dT \quad (27)$$

onde  $\Delta c_p$  é a variação da capacidade calorífica.

O termo pré-exponencial,  $A_\sigma$ , é proporcional à concentração dos transportadores, pelo que este factor daria origem a um aumento na condutividade com o aumento da concentração salina no complexo polímero-sal. No entanto a correlação existente apresenta um máximo de condutividade [374]. Este facto está relacionado com o aumento do valor de temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , com a concentração salina do material. Angell e Bressel racionalizaram os valores máximos de  $\sigma$  dos gráficos de condutividade/concentração na base de uma versão isotérmica da equação de VTF [375]:

$$\sigma = A_\sigma X \exp [-k/Q (X_0 - X)] \quad (28)$$

onde  $Q = dT_g/dX$ , X é a fracção molar do sal, e  $X_0$ , a fracção molar do sal a  $T = T_g$ . A diminuição do valor de  $T_0$  (ou experimentalmente de  $T_g$ ), deverá dar origem a um aumento na condutividade a uma dada temperatura reduzida,  $(T - T_0)$ . Microscopicamente, para uma temperatura fixa termodinâmica  $T > T_0$ , um sistema com  $T_0$  mais baixo, está mais dentro do regime líquido que um com  $T_0$  mais elevado. Localmente, os iões móveis “vêm” uma estrutura semelhante a um líquido, com movimentos configuracionais, o que dá origem ao transporte iónico, que ocorre mais facilmente à medida que  $T_0$  diminui.

Outras implicações do modelo de entropia configuracional são, a diminuição da condutividade com o aumento da pressão e a independência desta propriedade em polímeros amorfos, com o seu peso molecular acima de um certo valor [82].

Embora seja quase sempre possível obter um ajuste razoável dos dados experimentais para os materiais amorfos a uma equação do tipo WLF/VTF, pode haver discrepâncias significativas nos parâmetros obtidos, pois estes dependem da gama de temperaturas utilizada para o ajuste [121]. Para temperaturas muito superiores a  $T_g$ , tem sido também verificado que o comportamento da condutividade *versus* temperatura, deixa de ser VTF e passa a ser Arrhenius [150, 376].

Os modelos de volume livre e de entropia configuracional e as equações VTF e WLF descrevem adequadamente muitas das propriedades de transporte nos electrólitos poliméricos. No entanto, apenas o movimento do polímero é descrito. Se os iões num electrólito polimérico estivessem firmemente agarrados a este (como por exemplo num policatión ou polianião), então o movimento iónico estaria exactamente correlacionado com o do polímero. Os iões têm também movimentos de translação independentes dos movimentos segmentais do polímero que obrigam não só à formação e quebra de ligações de coordenação, mas também muito provavelmente a processos de dissociação/associação com contraíões em pares iónicos ou grupos associados maiores.

No sentido de descrever o mecanismo de transporte nos electrólitos poliméricos e interpretar microscopicamente os fenómenos, foi proposto por Druger e colaboradores, um modelo conhecido como modelo da percolação dinâmica das ligações [377-379]. Neste modelo microscópico, os iões movem-se entre sítios no polímero dinamicamente desordenado, dando-se a difusão das partículas num conjunto de caminhos disponíveis, escolhidos ao acaso, a que se chamam “ligações” [380]. Através destes caminhos, cada partícula tem em média acesso a um número predeterminado de sítios adjacentes. Este modelo foi fisicamente fundamentado por algumas observações, tal como a resposta a frequências na zona dos microondas, tanto do PEO puro como do complexo PEO-NaSCN [59], fornecendo evidência para o movimento do polímero de mais elevada frequência participar, auxiliando o movimento iónico de mais baixa frequência, em complexos PEO-sal cristalinos. Também o facto de que as regiões de interesse para o estudo experimental se encontrarem acima de  $T_0$ , onde os rearranjos ocorrem numa escala de tempo caracteristicamente lenta, e observações dos resultados de espectroscopia vibracional efectuada a complexos PEO-sal de metal alcalino [85, 163] sugerirem que os sítios iónicos são bem definidos nestes electrólitos, serviram de base para este modelo.

Para a condução iónica nos electrólitos poliméricos, os movimentos do catión e do anião consideram-se ser fundamentalmente diferentes devido à interacção específica que cada ião tem com o polímero. Enquanto que o movimento do primeiro se baseia na formação e quebra de ligações com deslocamentos entre sítios de coordenação, o movimento do anião é visto como saltos existentes entre um sítio ocupado e um vazio com dimensão suficiente para conter o ião [369]. A condutividade é visualizada deste modo como sendo o resultado de uma combinação de movimento cooperativo das cadeias poliméricas com o movimento iónico independente ocasional, sendo a escala de tempo para este último muito mais baixa que para a relaxação polimérica.

Xu e seus colaboradores, através de um “índice de desacoplamento”,  $R_\tau = \tau_s / \tau_\sigma$  [373], onde  $\tau_s$  é o tempo de relaxação estrutural e  $\tau_\sigma$  é o tempo de relaxação da condutividade,  $\sigma$ , e combinando dados de  $\sigma$  e de  $T_g$ , estudaram, em vários electrólitos poliméricos, a possibilidade dos catiões  $\text{Li}^+$  migrarem, independentemente da relaxação das cadeias poliméricas [51].

Num estudo efectuado por Furukawa e seus colaboradores, foi proposto também que a condutividade tinha lugar através de dois fenómenos: o primeiro, o qual era detectado a frequências elevadas, foi associado a relaxações dieléctricas devidas aos movimentos dipolares das cadeias poliméricas e o segundo, observado a mais baixas frequências, foi atribuído aos movimentos iónicos locais [381].

O modelo mais simples envolve saltos iónicos entre sítios numa rede (não fixos como num electrólito sólido como o AgI), com os iões obedecendo a uma equação do tipo:

$$\dot{P}_i = \sum_j (P_j w_{ji} - P_i w_{ij}) \quad (29)$$

onde  $P_i$  é a probabilidade de se encontrar um ião móvel no sítio  $i$  e  $w_{ij}$ , a probabilidade por unidade de tempo, de um ião saltar do sítio  $j$  para o sítio  $i$ , restringidos a sítios vizinhos. Assume-se assim que  $w_{ij}$  pode tomar dois valores: zero, se os sítios não forem vizinhos ou se todos estiverem já ocupados, e  $w$ , caso contrário, sendo portanto este valor, a velocidade do salto iónico de um sítio ocupado para um sítio vazio. Os saltos iónicos têm a probabilidade relativa  $f$  de existir ( $0 \leq f \leq 1$ ) e a escala de tempo com que as probabilidades de salto reajustam ou renovam os seus valores, determinada pelo movimento polimérico, denomina-se  $\tau_{\text{ren}}$ , sendo portanto  $(\tau_{\text{ren}})^{-1}$ , a velocidade dos sítios  $i$  e  $j$  se alterarem da situação de disponíveis para não disponíveis ou vice-versa. Isto porque devido ao movimento polimérico, a configuração está continuamente a mudar e as características dos sítios movem-se entre eles relativamente. Os valores  $w_{ij}$  são assim fixados pelos parâmetros  $w$ ,  $f$  e  $\tau_{\text{ren}}$ , podendo estes ser relacionados com os parâmetros do sistema, como o tamanho iónico, o volume livre, a temperatura e a pressão.

O modelo da percolação dinâmica das ligações é a aproximação mais simples para a compreensão em como o transporte, incluindo a difusão e a condutividade, ocorre nestes sistemas. A noção de transporte determinada por pelo menos dois tempos característicos (um, envolvendo o movimento local, o outro, envolvendo a relaxação estrutural) parece ser importante para a compreensão da condutividade iónica dos electrólitos poliméricos. No entanto, o modelo descreve mobilidade ou difusividade, e não condução. A condutividade é

uma propriedade colectiva de todos os iões, e em electrólitos poliméricos concentrados, as correlações interiônicas resultam em alterações substanciais do ponto de vista da condução de uma partícula independente. A compreensão da condução nos electrólitos poliméricos numa base quantitativa requer assim, que se vá para além do modelo de percolação dinâmica simples e que se incluam os efeitos das correlações interiônicas. Já existem trabalhos nesta área, utilizando conjuntamente dinâmica molecular e simulações de Monte Carlo, para além de utilização de espectroscopia de Raman [72], demonstrando dependências com a temperatura, da formação de pares iónicos e agregados maiores, que ilustram a importância do efeito destas correlações na determinação da condutividade em electrólitos poliméricos reais [382]. Snyder e colaboradores utilizaram as simulações de Monte Carlo e aplicaram o modelo da percolação dinâmica das ligações, tendo concluído que, tanto para complexos polímero-sal, como para polielelectrólitos (um dos iões está covalentemente ligado ao polímero), a formação de pares iónicos é dominante a baixas temperaturas e baixas constantes dieléctricas, resultando em agregação de partículas à medida que a mobilidade aniônica aumenta [383]. A temperaturas e constantes dieléctricas mais elevadas, este efeito é significativamente reduzido. Também foi mostrado neste trabalho que à medida que a densidade iónica aumentava, havia um aumento consequente de número de transportadores iónicos por unidade de área, resultando em condutividades iónicas mais elevadas. A elevados níveis de densidades iónicas, o número de sítios disponíveis para o salto iónico tornava-se tão baixo, que a difusão diminuía consideravelmente devido às interacções iónicas bloqueantes.

De um modo geral, os complexos PEO-sal apresentam um dos três tipos de comportamento, relativamente à dependência da condutividade com a temperatura [1]:

- Tipo I- A condutividade destes compostos obedece a uma lei do tipo volume livre em toda a gama experimental de temperaturas, traduzida por uma equação VTF (eq.(24)) ou uma equação WLF (eq.(18)). Normalmente pertencem a esta categoria electrólitos amorfos.
- Tipo II- Estes compostos possuem a temperaturas elevadas um comportamento de volume livre e a baixas temperaturas um comportamento Arrhenius com valores de condutividade iónica menores, cuja lei é:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT} \quad (30)$$

onde  $\sigma_0$  é o factor pré-exponencial e  $E_a$ , a energia de activação do sistema. Esta equação pressupõe a existência de um mecanismo de transporte activado de saltos iónicos, onde o

movimento dos transportadores de carga está desacoplado do movimento segmental das cadeias poliméricas. A transição entre estes dois regimes corresponde à temperatura de fusão do complexo formado entre o polímero e o sal, ou à temperatura de fusão do eutético, formado entre aquele e o polímero puro, dependendo da concentração salina do electrólito. A esta temperatura, chama-se temperatura de transição,  $T_t$ .

• Tipo III- Para electrólitos com um elevado grau de cristalinidade, a dependência  $\sigma=f(T)$  é descrita pela relação tipo Arrhenius em toda a gama experimental de temperaturas, embora apresentando uma mudança de valor de energia de activação e de gama de valores de condutividade iónica a  $T=T_t$ . Abaixo desta temperatura, o aumento da condução iónica é interpretado como um mecanismo de saltos entre sítios de coordenação, relaxações estruturais locais e movimentos segmentais do polímero. À medida que a região amorfa aumenta progressivamente (para  $T>T_t$ ), o polímero adquire modos internos mais rápidos nos quais as rotações das ligações produzem movimento segmental, o que por seu turno favorece os movimentos de saltos iónicos inter e intracadeias e a condutividade do electrólito polimérico aumenta para uma gama de valores superior à anterior [384]. Para  $T<T_t$ , o regime é caracterizado por uma maior energia de activação, diminuindo esta para  $T>T_t$ .

Pertencem ao tipo I, numerosos complexos de PEO baseados em sais de lítio e de cézio [1, 61, 148], de cálcio e de bário [94], complexos de PPO baseados em sais de lítio, sódio e potássio [1, 147, 148, 365], e muitos outros sistemas mais complexos como p.e. copolímeros contendo sódio [385] ou lítio [153, 255-257] e alguns sistemas ternários [273].

Os electrólitos formados entre o PEO e o tiocianato de potássio,  $\text{PEO}_{4,5}\text{KSCN}$  [1], e entre o PEO e o iodeto de sódio,  $\text{PEO}_{10}\text{NaI}$  [17], são exemplos de compostos do tipo II. Também electrólitos baseados em copolímeros dopados com  $\text{LiClO}_4$ , se comportam como compostos do tipo II [259].

Dependendo da concentração salina ou do modo de preparação dos electrólitos, os complexos formados entre o PEO e o perclorato de lítio, comportam-se como compostos do tipo II ou do tipo III [61, 148, 333].

Já p.e. os sistemas  $\text{PEO-LiX}$  ( $X=\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ) [17, 71, 333, 338, 386],  $\text{PEO-NaX}$  ( $X=\text{SCN}$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{I}$ ) [1, 14, 69, 355], e um copolímero composto predominantemente por blocos de oxietileno e oximetileno-oligo(oxietileno) com o sal triflato de lítio [83], pertencem à categoria tipo III.

Um outro comportamento diferente dos já descritos, é o da rede polimérica composta por PEO reticulada com funções uretano e contendo o sal  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  [387]. Neste caso, dependendo da concentração das funções uretano e portanto do grau de reticulação, assim o



comportamento da condutividade com a temperatura é Arrhenius ou WLF, o que indica um mecanismo de condução diferente.

O comportamento da condutividade de cada electrólito relativamente à temperatura fazendo-o pertencer a uma das classes atrás descritas, depende muito de factores como a presença ou ausência de traços de solvente e/ou água, e da história térmica dos compostos, nomeadamente da cinética de recristalização dos complexos formados entre o polímero e o sal, e do PEO puro que muitas vezes existe simultaneamente. Por exemplo, no sistema  $\text{PEO}_n\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  foi verificada uma cinética de recristalização extremamente lenta quando este foi sujeito a um tratamento térmico a temperatura elevada (24h a 85°C) [387a]. O processo de nucleação de cristais foi inibido e a condutividade iónica dos electrólitos mais concentrados, com comportamento VTF relativamente à sua dependência com a temperatura, aumentou cerca de 300% à temperatura ambiente, relativamente às amostras sem tratamento térmico.

A composição e a fracção volúmica da fase amorfa, fase principal que assegura a condutividade destes materiais como demonstrado pela primeira vez por Minier e colaboradores [335], dependem fortemente da história térmica da amostra. Como já se viu atrás, também a existência de água/solvente nos sistemas influi não só no grau de amorficidade existente como através do efeito plastificante, pelo que é natural que o comportamento do electrólito relativamente à sua condutividade venha afectado.

Nalguns casos, a variação da condutividade com a temperatura não permite a classificação em nenhum dos três tipos de compostos referidos, uma vez que nem a lei Arrhenius, nem a lei VTF (ou WLF) são seguidas, na gama de temperaturas estudada [388, 389]. Nestes casos, se as alterações de fase estão ausentes, é provável que efeitos ligados a equilíbrios com agregados iónicos sejam observados em sobreposição à simples variação da mobilidade iónica. Em todos os casos é importante considerar não só este parâmetro, como também o número e tipos de transportadores de carga [21], que são influenciados pela associação iónica provavelmente existente no transporte iónico [390].

### 3.4.2.2. Influência da concentração salina

A variação da condutividade com a concentração é também um problema complexo mesmo para sistemas totalmente amorfos. Para os electrólitos poliméricos, o número de transportadores de carga por unidade de volume depende da concentração, mas não da forma simples e directa como nos “electrólitos fortes” em meios de permitividade relativamente elevada como a água. No presente caso, é necessário ter em conta a formação e dissociação

de multipletos iónicos (especialmente a baixa concentração) e o efeito nessas espécies do aumento da constante dieléctrica efectiva do meio à medida que a concentração salina do electrólito aumenta.

A mobilidade iónica está relacionada com os modos de relaxação do polímero, facto observado pelo aumento de  $T_g$  dos sistemas poliméricos à medida que a concentração salina aumenta, observando-se um aumento de viscosidade. Esta redução no movimento segmental polimérico é normalmente interpretado como sendo resultado dos efeitos de um aumento de coordenações intra e intermoleculares entre os sítios de coordenação na mesma ou diferentes cadeias poliméricas causados pelos iões que actuam como ligantes de cruzamento transientes [124, 259, 357, 391, 392]. Interações do tipo ião-dipolo entre os catiões e os átomos de oxigénio etéreos no caso do PEO são muitas vezes referidas como causadoras do endurecimento das cadeias poliméricas [393]. Para além da diminuição da condução iónica provocada por este endurecimento da matriz, a disponibilidade de grupos de coordenação vazios para a formação de estados de transição são também bastante restringidos, a elevadas concentrações. Também interações fortes ião-ião são prováveis de existir em sistemas de baixa permitividade, caso dos poliéteres, pelo que a migração iónica deve envolver a migração cooperativa de vários iões. O transporte catiónico deve envolver passos dissociativos, onde os catiões solvatados pelo polímero são transferidos entre sítios de coordenação vizinhos, em combinação com a migração e difusão de agregados iónicos fracamente coordenados ao solvente polimérico. O tipo de transportadores de carga a que se refere a equação (7) da condutividade, inclui deste modo, para além dos iões simples, também agregados móveis com carga.

A condutividade iónica do sistema PEG400/(MgCl<sub>2</sub>)<sub>x</sub> foi devida segundo Di Noto e Vittadello, a dois fenómenos distintos: “saltos” dos catiões Mg<sup>2+</sup> e [MgCl]<sup>+</sup> entre sítios de coordenação presentes ao longo das cadeias polietéreas (“saltos” intra-CH) e migração destes iões entre diferentes cadeias do poli(etilenoglicol) (“saltos” inter-CH), resultando este último movimento em condução, se for seguido por correlação de movimentos e relaxação geométrica de sítios de coordenação do polímero [394]. No estudo do sistema PEO-LiClO<sub>4</sub> por dinâmica molecular, seguindo os catiões ao longo do seu movimento, verificou-se que a mobilidade iónica está fortemente acoplada com a evolução no tempo da sua vizinhança local, indicado através da alteração do número de coordenação dos iões Li<sup>+</sup> pelos aniões e polímero, e também da conformação local das cadeias poliméricas [357].

Uma vez que a condução iónica num electrólito a uma determinada temperatura depende do número de transportadores de carga existente e da sua mobilidade, contribuições estas que variam de modos opostos com a concentração salina, pois um aumento deste factor num material macromolecular, conduz por um lado a um aumento do número de

transportadores de carga e por outro, a um aumento do valor da temperatura de transição vítrea, ou seja, a uma diminuição das suas mobilidades, conforme a gama de concentrações onde se está a trabalhar, assim um ou o outro parâmetro prevalece, influenciando mais ou menos a condutividade do sistema.

De modo a poder considerar-se modelos possíveis para o transporte iónico de espécies em electrólitos poliméricos amorfos, deve-se ter em conta a molaridade da solução.

Em sistemas muito diluídos, isto é, com conteúdos salinos muito baixos, p.e.  $<0.01M$  [82], a condutividade será controlada quase exclusivamente pelo número de transportadores de carga, uma vez que a mobilidade iónica é largamente independente da concentração, isto é, as interacções ião-polímero não afectam significativamente o movimento dos outros iões. O sal nesta região de concentrações, deve estar presente predominantemente como iões livres em conjunto com alguns pares iónicos. Neste caso, é fácil visualizar como é que o mecanismo do transporte de cargas está relacionado de perto com o movimento segmental do polímero, pelo menos para catiões fortemente coordenados.

No extremo oposto, isto é, num meio ultraconcentrado, onde a separação iónica média é talvez menor que  $0.5nm$ , existem interacções fortes ião-ião e o electrólito polimérico comporta-se como um “fluido coulômbico” contínuo, onde as interacções de longo alcance são importantes, tendo o material mais a ver com um sal fundido ou um hidrato fundido, que com uma solução não aquosa. Num sal fundido simples, o campo eléctrico à volta de um ião quase esférico é centro simétrico, não podendo existir pares iónicos como entidades estáveis devido ao campo electrostático simétrico que rodeia os iões. Substituindo uma pequena proporção dos iões com moléculas de solvente, a simetria é destruída, pelo que os pares iónicos podem assim ser estabilizados.

Entre estes dois extremos, para composições na gama de 20:1 a 10:1 (razões molares entre os átomos de oxigénio do poliéter e os catiões do sal), são também prováveis processos de associação iónica extensos, uma vez que a separação média dos iões é talvez de  $0.5-1.0 nm$  [83], havendo configurações onde os iões estão normalmente coordenados simultaneamente tanto aos contraíões como aos segmentos poliméricos. Os pares iónicos, electricamente neutros (no caso de sais com iões de carga igual) possuem um campo dipolar que pode atrair mais um anião ou catião para formar um agregado iónico triplo, e à medida que a constante dieléctrica do meio diminui, agregados maiores tornam-se estáveis.

MacCallum e colaboradores ao medirem as conductâncias de soluções de  $LiClO_4$  e  $LiCF_3SO_3$  em poli(óxido de etileno) de baixo peso molecular, como função da concentração salina, chegaram à conclusão que para níveis salinos geralmente incorporados em electrólitos poliméricos, a concentração de iões simples é muito pequena [66]. Por exemplo, para concentrações salinas de  $\sim 0.04M$  no sistema PEO- $LiCF_3SO_3$  à temperatura ambiente,

apenas 2% de sal se encontra presente como iões livres, havendo 77% de pares iónicos e 21% de tripletos (não se considerou neste trabalho a formação de agregados maiores, pelo que esta última percentagem vem acentuada).

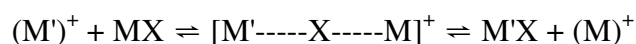
Os resultados de espectroscopia de IV aplicada a electrólitos baseados no poli[(N-2-cianoetil)etilenoimina], PCEEI, complexado com triflato de lítio, LiTf, mostraram que as espécies dominantes a baixas concentrações, 30-80:1, eram os aniões livres [395]. Para concentrações salinas de 10:1, as espécies dominantes presentes, passaram a ser os pares iónicos, havendo no entanto também tripletos numa pequena percentagem e ainda iões livres [395]. Tal como no PCEEI, a agregação do triflato de lítio aumenta com a concentração nos electrólitos PEI:LiTf, mas quando a concentração é 5:1, as espécies  $(Li_2Tf)^+$  dominam e não existem iões livres [396]. Nos electrólitos PAN:LiTf, estas últimas espécies não são observadas em nenhuma concentração N:Li, na gama 10-60:1 [279]. Também nos electrólitos MEEP:LiTf com concentrações 10:1 de O:Li, não existem iões livres, existindo apenas 4% de pares iónicos e 96% de espécies agregadas [397].

No que diz respeito ao mecanismo do transporte iónico, pensa-se [21, 82] que a condução iónica nestes sistemas em que o sal está presente principalmente na forma de agregados iónicos é devida à combinação de dois processos:

- (i) movimento dos agregados com carga
- (ii) transferência de iões entre as espécies associadas

Se o tamanho de um agregado significativamente móvel é p.e. limitado a sextetos  $M_3X_3$  ou abaixo, podem-se escrever equilíbrios de dissociação que envolvem no total onze espécies, havendo apenas três sem carga iónica, não contribuindo portanto para a condutividade. Cada espécie,  $M_2X_3^-$  p.e., deve ser considerada para o transporte de cargas através de vários caminhos. Na figura 8, o agregado iónico pode mover-se como um todo de (a) para (b) sob a influência de um campo externo (1). Alternativamente pode dissociar-se (2) em  $MX_3^{2-}$  e  $M^+$ . A primeira espécie pode por sua vez migrar (3) e pode por outro lado associar-se com um segundo ião  $M^+$  para reformular  $M_2X_3^-$  (4).

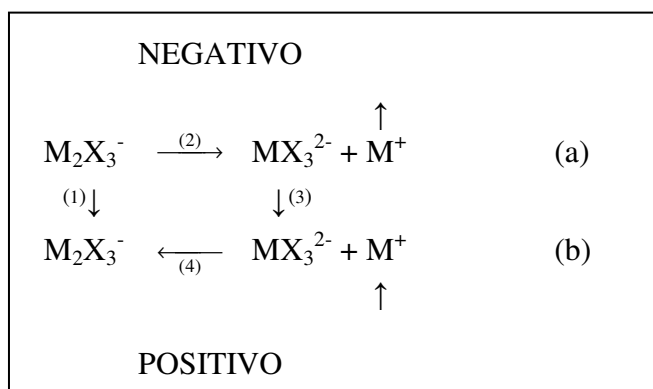
O processo mais simples de transferência iónica entre agregados é dado pelo esquema:



e



o qual foi proposto num trabalho de Teeters e Frech para explicar os resultados espectroscópicos observados no sistema PPO-NaSCN e onde foi sugerida a presença significativa de pares iónicos [72].

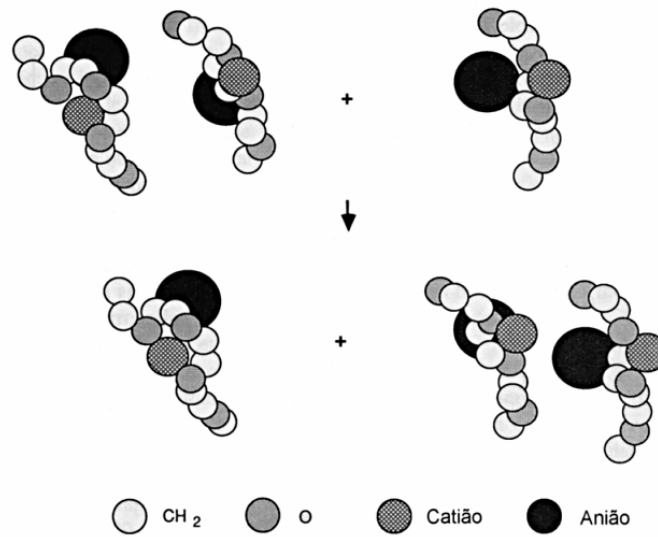


**Fig.8:** Mecanismo esquemático que mostra os caminhos alternativos para a migração de cargas num campo eléctrico.

Em ambos os mecanismos propostos é assumido que os catiões simples, e com alguma extensão, os catiões pertencentes aos agregados iónicos, estão coordenados a um ou mais átomos de oxigénio etéreos.

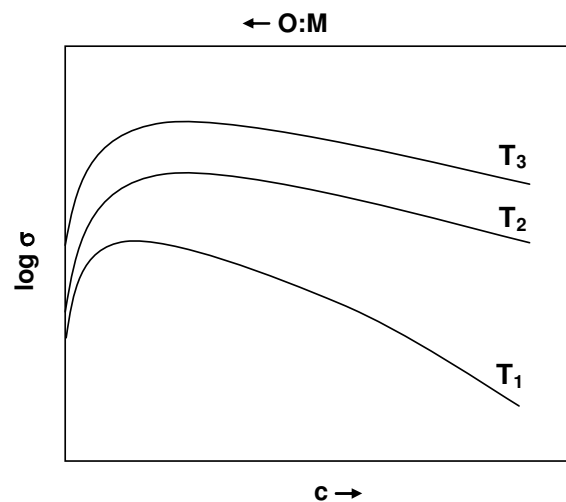
Os resultados obtidos de valores de entalpia e entropia de formação de pares iónicos do sistema PEO-NaI, estudado recentemente por Stolwijk e colaboradores, mostraram no entanto que existe uma perda apreciável de ligação ao polímero aquando desta formação, tendo sido posta a hipótese de haver pares iónicos completamente livres, sem qualquer ligação do ião  $Na^+$  do par, aos átomos de O etéreo do PEO [398].

Num estudo da condutividade iónica de uma série de redes poliméricas baseadas em poliéteres e considerando que as espécies iónicas do electrólito estão de um modo geral na forma associada [399], foi assumido que os movimentos segmentais das cadeias poliméricas se faziam, ou transportando uma molécula de sal ionizado (dipolo) na posição do oxigénio ou ligadas em pares por quadrupletos iónicos. Da aproximação entre estes dois tipos de associações devido ao movimento segmental, resultam alterações de conformação, dando-se a transferência contínua de dipolos através da matriz. Na figura 9 apresenta-se esquematicamente este tipo de transporte. Estes autores consideraram que a condutividade iónica era resultado de equilíbrios de dissociação envolvendo iões simples e tripletos.



**Fig.9:** Representação esquemática do movimento de pares iônicos assistido pelo movimento segmental do polímero, resultante de alterações de conformação.

Deste modo, a dependência da condutividade com a concentração é uma função muito complexa, tendo geralmente uma forma parabólica [96, 97, 124, 317, 333, 340, 392, 400-403] como se mostra esquematicamente na figura 10, para três dadas temperaturas, onde  $T_1 < T_2 < T_3$ .



**Fig.10:** Isotérmicas da condutividade iônica vs. concentração salina de um determinado electrólito.

De um modo resumido, pode-se dizer que quando um sal é introduzido na matriz polimérica, a condutividade aumenta rapidamente devido ao aumento do número de transportadores de carga [404], apesar do facto da viscosidade aumentar também através do aumento de ligações cruzadas transientes. No entanto, para concentrações suficientemente elevadas, a viscosidade atinge valores tais que a mobilidade iónica diminui até um extremo, ocorrendo um máximo na relação entre a condutividade e a concentração salina [83]. O decaimento de  $\sigma$  para concentrações salinas mais elevadas é devido não só à redução da mobilidade dos transportadores de carga, resultado da presença cada vez maior de ligações iónicas cruzadas entre cadeias, como também devido à diminuição do número de vazios disponíveis para o transporte iónico que diminui também com a concentração salina [405]. Deste modo, para a optimização da condução iónica, tem de haver um compromisso entre o número de transportadores de carga e a sua mobilidade.

### 3.4.2.3. Influência da pressão

Enquanto que a maioria dos estudos de condução eléctrica efectuados nos electrólitos poliméricos usaram a temperatura como variável, o mecanismo do transporte iónico foi também estudado através do uso da pressão [274, 341, 355, 406-414].

Archer e Armstrong verificaram que a condutividade do electrólito  $\text{PEO}_{4.5}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  diminuía com a pressão, na gama 60-300MPa e mantendo esta constante, diminuía com o tempo [406]. Atribuíram estes efeitos a uma forma qualquer de alteração estrutural dentro do electrólito resultando numa resistência maior à condução.

Outra explicação dada para a diminuição da condutividade com a pressão, seria o aumento de cristalização com esta propriedade [21].

Estudos efectuados por Fontanella e colaboradores aos electrólitos baseados em PEO contendo tiocianatos e percloratos de metais alcalinos, evidenciaram o papel da temperatura de transição vítrea no transporte iónico [355]. Os resultados indicaram que foram as vibrações entre as cadeias do polímero que controlaram o movimento iónico uma vez que são muito mais fortemente afectadas pela pressão, que as vibrações dentro da própria cadeia. Foi também sugerido que os iões se encontravam em interstícios entre as cadeias poliméricas, uma vez que se estivessem ligados às cadeias, um aumento de pressão resultaria num aumento da condutividade, uma vez que as cadeias ficariam mais perto umas das outras.

Num estudo do efeito da pressão na condução iónica em dois electrólitos poliméricos baseados no PPG, poli(propilenoglicol) e no PEG, poli(etilenoglicol), complexados com o

sal  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , verificou-se que em ambos a condutividade iónica diminuía com a pressão. O volume de activação,  $\Delta V$ , calculado pela equação [410]:

$$\Delta V = -kT \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} \right)_T \quad (31)$$

foi calculado para ambos os sistemas e verificou-se que os electrólitos baseados no PPG, deram origem a valores de  $\Delta V$  superiores aos dos electrólitos PEG: $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Verificou-se também que todos os valores de volume de activação diminuía fortemente com o aumento da temperatura. Estes resultados foram interpretados qualitativamente, em termos de volume livre. Especificamente, uma vez que o volume livre é o volume já disponível para o movimento iónico à temperatura ambiente, e o volume de activação representa a alteração de volume do material necessária para o movimento, estas duas grandezas comportam-se de modo oposto, *i.e.*, os volumes de activação elevados estão associados com volumes livres pequenos e vice-versa. Logo, os maiores valores de  $\Delta V$  para os electrólitos com PPG *vs.* com PEG, podem ser consequência do volume livre mais baixo devido a uma maior ocupação do espaço pelas moléculas de PPG. A diminuição do  $\Delta V$  com a temperatura é explicada, pelo menos em parte, pelo facto do volume livre aumentar com a temperatura. Se  $V_t$  for definido como o volume total (por mole) requerido para o movimento iónico, aplica-se a equação:

$$V_t = V_l + \Delta V \quad (32)$$

onde  $V_l$  é o volume livre (por mole).  $V_t$  deverá ser aproximadamente constante, *i.e.*, independente da pressão, temperatura ou condutividade. Consequentemente, uma vez que  $V_l$  geralmente aumenta com a temperatura, mas diminui com a pressão (devido à compressibilidade positiva dos materiais [410]),  $\Delta V$  tem de diminuir com o aumento da temperatura e aumentar com a pressão. Ou seja, a redução p.e. do volume de activação quer dizer que existe um aumento de volume livre no sistema.

Os estudos de condutividade eléctrica e de relaxação efectuados ao PPO puro e aos electrólitos PPO-LiX, com X=I,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{ClO}_4$  e SCN, mostraram valores de volume de activação para o tempo de relaxação segmental polimérica no polímero puro, iguais aos valores correspondentes para a condução iónica nos electrólitos baseados no mesmo polímero [415]. Estes resultados evidenciam que a condução iónica é controlada pelo mesmo mecanismo que a relaxação das cadeias poliméricas, nomeadamente os movimentos segmentais da cadeia polimérica de elevada escala, dados os valores elevados de volumes de activação obtidos.



Larsson e Anderson ao estudarem o efeito da pressão na condutividade iónica e na temperatura de transição vítrea dos electrólitos PPG400 e PPG4000, complexados com  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , obtiveram um bom ajuste dos dados de condutividade obtidos [274] ao aplicarem a equação de Vogel generalizada [416], que tem em conta a variação da condutividade iónica com a temperatura e pressão e deriva do modelo baseado na existência de saltos iónicos devido a defeitos móveis do electrólito polimérico que “encontram” os iões. A transição vítrea para o electrólito PPG400: $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , exibiu a mesma dependência com a pressão da do PPG400 puro, tendo havido um deslocamento do valor de  $T_g$ , alguns graus para temperaturas mais elevadas, como seria de esperar. A equação referida é [416]:

$$\sigma^{(T,P)} = \frac{A_\sigma}{T\delta} \exp\left(-\frac{BT_c^{3/2}}{(T-T_c)^{3/2}(1-\delta)}\right) \quad (33)$$

sendo  $A_\sigma$  e  $B$  constantes, e  $\delta = V(T,P)/V_0(T)$  onde  $V(T,P)$  é o volume da amostra e  $V_0(T)$  é o volume da amostra à pressão 0.  $T_c$  é a temperatura crítica à qual os defeitos singulares desaparecem e abaixo da qual só os grupos de defeitos imóveis existem, os quais não permitem os saltos iónicos.

Chegou-se à conclusão neste estudo, que os movimentos iónicos são assistidos pelos movimentos segmentais poliméricos e que os transportadores de carga principais são os mesmos, uma vez que os resultados da variação dos volumes de activação com a temperatura para os electrólitos estudados, foram iguais, independentemente da distância à temperatura de transição vítrea.

Neste modelo de difusão de defeitos, à medida que a temperatura diminui ou a pressão aumenta, os defeitos singulares unem-se e a condutividade diminui [417]. No caso de dados a pressão 0, a agregação dos defeitos dá origem ao comportamento VTF. O modelo também origina o comportamento Arrhenius se os defeitos móveis não se atraírem e pelo contrário, se se repelirem e portanto não se unirem [418].

Foi confirmado por Bendler e colaboradores ao estudarem o efeito da pressão na condutividade dos electrólitos PEG: $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  e PPG: $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ , que a equação de Vogler generalizada dá origem a uma melhor concordância com os dados experimentais em gamas de temperatura próximas da temperatura de transição vítrea [416]. Noutras gamas de temperatura, a equação VTF continua a aplicar-se com os mesmos níveis de ajuste que a equação de Vogler generalizada.

### 3.4.3. Números de transferência

#### 3.4.3.1. Introdução

Após o estabelecimento de que um determinado sal se dissolve num polímero coordenante e forma fases que são electricamente condutoras, a determinação de quais as espécies responsáveis pelo transporte da carga eléctrica, é da maior importância para a caracterização do electrólito polimérico. Na maioria dos estudos efectuados, tem sido assumido que as únicas espécies móveis são os catiões e os aniões simples, e os dados experimentais têm sido interpretados de modo a dar valores de números de transporte,  $t_i$ . No entanto, como já se referiu, há cada vez maior evidência para a prevalência de associação iónica numa gama de concentrações extremamente elevada. Para além de ser muito difícil determinar quais as espécies que se formam, é também impossível estabelecer pelos dados de condutividade, quais destas espécies contribuem para o transporte iónico nestes materiais. São assim os números de transferência e não os números de transporte que são obtidos experimentalmente nestes estudos.

Define-se número de transferência  $T_i$ , como o número efectivo de Faradays transportado pelo constituinte iónico  $i$  (que representa o ião simples e todas as associações iónicas onde este está incorporado) na direcção do cátodo ou ânodo, através de um plano de referência (fixo em relação ao solvente), durante a passagem de 1 Faraday de carga através desse plano [419], *i.e.*, os números de transferência catiónica,  $T_+$  e aniónica,  $T_-$ , podem ser expressos por:

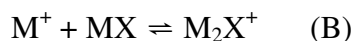
$$T_+ = \Sigma i_+ / [\Sigma i_+ + \Sigma i_-] \quad (34)$$

e

$$T_- = \Sigma i_- / [\Sigma i_+ + \Sigma i_-] \quad (35)$$

onde a corrente total  $i = \Sigma i_+ + \Sigma i_-$ , e os somatórios das correntes parciais se referem a todas as espécies iónicas móveis presentes.  $T_i$  e  $t_i$  são iguais apenas no caso do sal se dissociar em duas espécies iónicas. Quando existe associação iónica, como na maioria dos electrólitos poliméricos, é normalmente impossível dividir a carga que flui, na quantidade transportada por cada uma das espécies iónicas. Consequentemente, na maioria dos sistemas de electrólito polimérico, não é o número de transporte que é medido, mas antes, o número de transferência.

Considerando-se um sistema associado, em que se dão os equilíbrios:



resultantes da dissolução do sal  $M^+X^-$  num polímero de baixa permitividade relativa, o constituinte catiónico  $M$  é transportado para o cátodo por  $M^+$  e  $M_2X^+$  e o constituinte aniónico  $X$  para o ânodo, por  $X^-$  e  $MX_2^-$ . A única quantidade que pode ser medida experimentalmente é a diferença entre os fluxos das espécies contendo  $M$  que se dirigem para os cátodo e ânodo, *i.e.*, o número efectivo de moles de  $M$  que é transferido numa direcção. Por exemplo neste caso, o número de transferência do constituinte  $X$ ,  $T_X$ , pode ser relacionado com os números de transporte individuais por:

$$T_X = (t_{X^-} + 2t_{MX_2^-} - t_{M_2X^+}) \quad (36)$$

sendo válidas as relações gerais:

$$\sum_I Z_I n_{I,i} = Z_i \quad (37)$$

$$T_I = Z_I \sum_i \frac{n_{I,i}}{Z_i} t_i \quad (38)$$

e

$$\sum_I T_I = 1 \quad (39)$$

onde  $Z_I$  é a carga do constituinte iónico  $I$ ,  $n_{I,i}$  é o número de equivalentes-grama do constituinte iónico  $I$  contido no ião  $i$ ,  $Z_i$  é a carga do ião  $i$ ,  $T_I$  é o número de transferência do constituinte iónico  $I$  e  $t_i$  é o número de transporte do ião  $i$ . Valores de  $T_X$  negativos, indicam que as espécies carregadas positivamente como o triplo  $M_2X^+$ , são mais móveis que os aniões livres (ou que os agregados iónicos carregados negativamente como seja o triplo  $MX_2^-$ ) [29, 420].

Uma vez que os equilíbrios de associação são fortemente dependentes de métodos de preparação, diferenças na história térmica e outras variações semelhantes, existem elevadas discrepâncias entre os valores de números de transferência reportados para um mesmo sistema [421]. Para além disso, tem sido usado um elevado número de técnicas para investigar processos de transporte nos electrólitos poliméricos, havendo também variação considerável e desacordo entre os valores de números de transferência obtidos. Os diferentes resultados podem em parte vir afectados devido à aplicação frequente para interpretação das medidas, do modelo simples onde o electrólito polimérico está completamente dissociado. A presença de associação iónica complica consideravelmente a interpretação dos processos de transporte. Existem também métodos em que apenas as espécies iónicas estão envolvidas (Tubandt/Hittorf e células de concentração), enquanto outros são afectados também por espécies neutras (polarização dc e gradiente de campo magnético por pulsos, gcmp), não dando estas últimas, valores de  $t_i$  ou  $T_i$  se existirem pares iónicos ou agregados neutros maiores móveis.

Ao examinarem o efeito da associação iónica nos métodos usados para estudar o transporte iónico, Bruce e Vincent mostraram que cada técnica mede o movimento de uma combinação de espécies e que as várias técnicas são influenciadas de modos diferentes pelo movimento das espécies envolvidas [422].

A acrescentar, pode-se dizer que muitos dos métodos não são facilmente aplicáveis, sofrendo cada um, de certas limitações, vindo os resultados afectados muitas vezes por dificuldades práticas.

De seguida descrevem-se resumidamente alguns métodos de determinação de números de transferência e com mais algum pormenor aqueles que foram utilizados neste trabalho.

### **3.4.3.2. Métodos de determinação**

Um dos grupos de métodos de determinação de números de transferência baseia-se na obtenção dos coeficientes de difusão das espécies do electrólito sem perturbação deste, através de técnicas não electroquímicas. Estes métodos são afectados pelo fluxo quer das espécies carregadas quer das electricamente neutras.

Técnicas como a ressonância magnética nuclear, em particular o método gcmp e a utilização de traçadores de radioactividade têm sido aplicadas frequentemente a electrólitos poliméricos para obter coeficientes de difusão e, subsequentemente, números de transferência iónica. Estas técnicas são apenas válidas em situações onde a correlação de

Nernst-Einstein é aplicável, ou seja, onde não existam espécies associadas móveis (electrólito totalmente dissociado).

Medidas por traçadores de radioactividade, de coeficientes de difusão catiónica e aniónica, foram efectuadas medindo a distribuição dos traçadores  $^{22}\text{Na}^+$ ,  $\text{S}^{14}\text{CN}^-$  em PEO-NaSCN e PPO-NaSCN e seguindo a difusão das espécies para uma amostra sólida de uma camada fina depositada na sua superfície [407, 423]. Embora o mecanismo de transporte se tenha mostrado complexo, foi no entanto claramente revelado que os coeficientes de difusão aniónica e catiónica eram comparáveis, sugerindo números de transporte semelhantes para ambos os iões.

Fauteux e colaboradores, através do mesmo método e utilizando os iões  $^{22}\text{Na}^+$  e  $^{125}\text{I}^-$  como traçadores, verificaram que a energia de activação para os iões sódio e iodo eram muito semelhantes e sugeriram que alguma forma de movimento iónico interactivo devia ocorrer, uma vez que as esferas de coordenação dos dois iões deverão ser muito diferentes [334].

Medidas dos coeficientes de difusão utilizando o método gcmp em sistemas com PEO contendo  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , outros perfluorosulfonatos de lítio ou  $\text{LiClO}_4$ , foram efectuadas seguindo o movimento de iões  $^7\text{Li}$  e  $^{19}\text{F}$  marcados magneticamente [335, 343, 424, 425]. Tal como na técnica anterior, também esta dá origem a medidas do coeficiente de difusão, embora seja limitada a difusão relativamente rápida [82].

Analogamente à técnica anterior, a interpretação dos resultados das medidas de coeficientes de difusão e comparação com resultados de experiências electroquímicas são difíceis, quando as primeiras são quantidades compostas devido à associação iónica. Na prática, esta técnica dá uma média do coeficiente para o movimento dos iões simples, pares iónicos neutros, etc..

Para além disto, foi sugerido também noutro trabalho que nem todos os núcleos de Li contribuem para o sinal de NMR devido à presença de vizinhanças distorcidas e assimétricas [426].

A determinação electroquímica dos coeficientes de difusão e das mobilidades iónicas permite também obter números de transferência, através da utilização das técnicas de cronoamperometria ou cronopotenciometria [301, 427-429].

Através da observação das correntes limite em experiências cronoamperométricas aplicadas ao sistema  $\text{PEO}_x\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $x=2.5-16$ ), foram obtidos números de transferência catiónica  $<0.1$  abaixo de  $85^\circ\text{C}$ , aumentando para  $0.35-0.4$  a  $125^\circ\text{C}$  [430]. Uma vez que uma elevada percentagem do material, para temperaturas menores que  $120^\circ\text{C}$  está na forma cristalina, as medidas de difusão são certamente afectadas.

Também Watanabe e colaboradores, efectuaram medidas semelhantes a sistemas de redes poliméricas baseadas em PPO e PEO contendo  $\text{LiClO}_4$ , no estado amorfo [148, 365]. Os dados obtidos de mobilidades iónicas e difusão foram derivados também, assumindo uma dissolução completa do electrólito. Para além disso, pode-se prever que reacções nos eléctrodos, como seja p.e. a formação de camadas de passivação na sua superfície ou adsorção, poderão afectar os transientes obtidos nestes métodos, pelo que as interpretações efectuadas simplesmente em termos de precipitação do meio podem não ser válidas.

Num outro conjunto de técnicas de medição de números de transferência, onde se inclui o método de Hittorf/Tubandt e as medidas de força electromotriz de células de concentração, apenas o transporte de espécies carregadas é tido em conta.

O método de Hittorf/Tubandt é baseado nas leis de Faraday, envolvendo a passagem de uma quantidade conhecida de corrente através de uma célula e determinação das variações consequentes de composição ou peso, nas regiões de electrólito vizinhas do ânodo e do cátodo. Esta técnica é no entanto muito difícil de aplicar a electrólitos sólidos poliméricos, devido às suas limitações: dificuldades, na separação das amostras de cada um dos eléctrodos, na divisão daquelas em compartimentos e no erro da determinação analítica do conteúdo em lítio [431].

Apesar disto, esta técnica foi aplicada com sucesso a redes poliméricas altamente reticuladas, obtendo-se um número de transporte catiónico unitário quando o anião foi imobilizado [432].

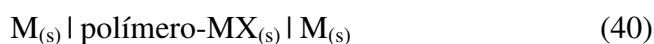
Silva e seus colaboradores descrevem um procedimento baseado no método Hittorf, em que problemas associados à optimização do procedimento analítico e ao comportamento das interfaces ânodo/electrólito e cátodo/electrólito são resolvidos [433]. Estes autores propõem a utilização de eléctrodos compósitos baseados em compostos de intercalação, como o  $\text{Li}_x\text{MnO}_4$ , para aplicação como ânodos e cátodos numa célula de Hittorf simétrica, uma vez que sustentam facilmente a difusão dos iões  $\text{Li}^+$  e permitem incorporar elevadas concentrações na sua estrutura de espécies de Li. Obtiveram no seu trabalho, valores precisos do conteúdos inicial e final em Li, do ânodo e do cátodo, para além da composição do material de electrólito à volta dos eléctrodos compósitos, permitindo deste modo obter estimativas dos números de transferência mais reproduzíveis [433].

O método baseado em medidas de f.e.m. de células de concentração, para além da sua dificuldade experimental, tem também como desvantagem, a necessidade de se conhecer a variação da actividade do sal com a concentração [434]. Esta informação pode ser obtida através de uma célula sem junção líquida onde um dos eléctrodos é reversível relativamente ao catião, e o outro relativamente ao anião. A aplicação do poli(decaviologénio), DV, como eléctrodo específico aniónico tanto para o  $\text{ClO}_4^-$  como para o  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , substituiu com

sucesso a aplicação de eléctrodos secundários que na sua maioria são muito solúveis nos electrólitos PEO-sal de Li [435].

O último dos grupos de métodos para a determinação dos números de transferência iónica, diz respeito ao que envolve o transporte de espécies iónicas e electricamente neutras sob a presença de gradientes de potencial químico e eléctrico, devido à aplicação de um campo eléctrico.

A técnica que tem sido mais vulgarmente aplicada, é a técnica a.c. sugerida por Sørensen e Jacobsen [436], em que a determinação de números de transporte é baseada na teoria de MacDonald [437, 438], a qual envolve a análise do espectro de impedâncias a.c. de uma célula plana, constituída por dois eléctrodos paralelos não bloqueantes relativamente ao catião e de um electrólito com dois iões móveis, do tipo:

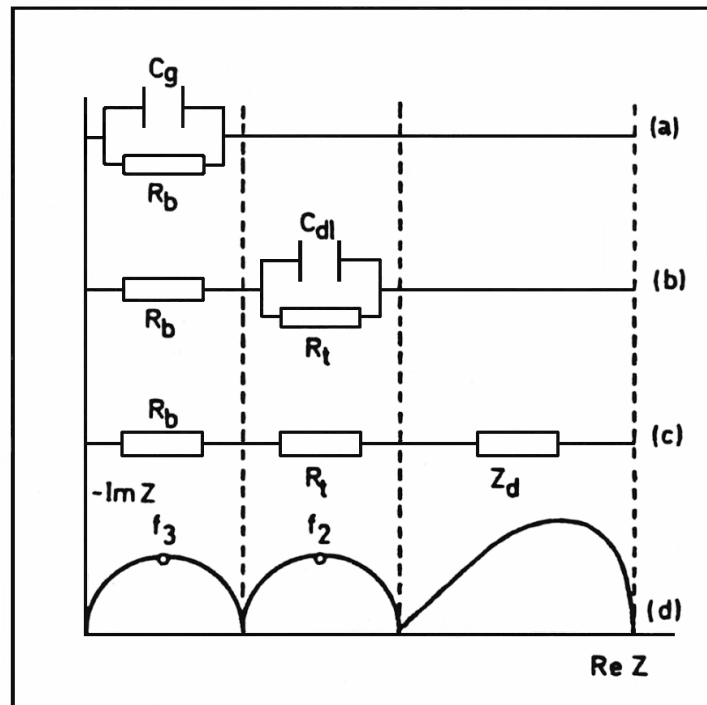


A perturbação provocada pela aplicação de uma tensão a.c. de baixa amplitude, dá origem, neste caso idealizado de um electrólito totalmente dissociado, aos circuitos equivalentes e resposta descritos na figura 11.

O arco de circunferência que aparece a altas frequências é devido à migração do catião através das polarizações dieléctricas e das relaxações do electrólito, isto é, há um emparelhamento capacitivo entre os eléctrodos (capacitância geométrica,  $C_g$ ), controlado pela condutividade do electrólito (resistência do electrólito,  $R_b$ ). A condutividade electrónica do eléctrodo está ligada à condutividade do electrólito através da capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$ , e não existe transferência de carga na interface eléctrodo-electrólito nesta gama de frequências.

A frequências mais baixas, a influência da capacitância geométrica acaba por cessar e um segundo arco de circunferência aparece como resultado da carga e descarga da interface eléctrodo-electrólito e das reacções do ião electroactivo na interface do eléctrodo. Esta região é assim simbolizada pela resistência do electrólito em série com a combinação paralela entre a resistência de transferência de carga,  $R_t$  e a capacitância de dupla camada (figura 11-(b)).

A frequências muito baixas, a quantidade de carga transferida nas reacções de eléctrodo durante meio ciclo é suficiente para produzir gradientes de concentração no electrólito, afectando a corrente (alterna) e originando no gráfico de impedâncias, a parte linear do arco com declive unitário (figura 11-(d)).



**Fig.11:** Representação esquemática dos circuitos equivalentes correspondentes às altas (a), médias (b) e baixas frequências (c), de uma célula de electrólito polimérico, simétrica, com eléctrodos não bloqueantes relativamente ao catião e respectiva resposta no plano complexo de impedâncias (d). Reprodução da ref. [436].

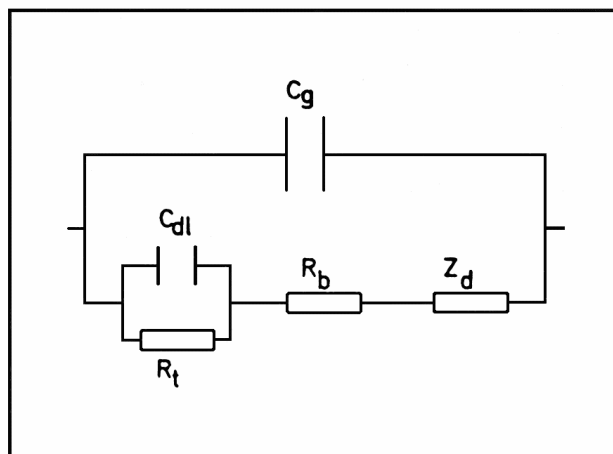
A frequências ainda mais baixas podem desenvolver-se gradientes de concentração e perfis de estado estacionário, e se a espessura do electrólito for pequena o suficiente para se tornar comparável com a camada de difusão, a impedância da célula curva para o eixo real, aproximando-se do valor limite d.c.. Chama-se a esta componente, a impedância difusional,  $Z_d$ .

O circuito equivalente completo para a célula, resultante da combinação de todos os componentes, é o que se esquematiza na figura 12.

De acordo com este método, o número de transporte catiónico é obtido através da relação existente entre a resistência do electrólito e a largura do arco difusional,  $Z_d(0)$ :

$$t_c = 1 / (1 + Z_d(0) / R_b) \quad (41)$$





**Fig.12:** Circuito equivalente total de uma célula com eléctrodos reactivos. Reprodução da ref. [436].

A espectroscopia de impedância electroquímica tem sido, de longe, a técnica mais usada para a obtenção prática de valores estimativos de números de transporte em electrólitos poliméricos [61, 100, 337, 388, 436], com a hipótese implícita que o electrólito está completamente dissociado, isto é, o modelo aplicado não tem em conta a possível existência de interacções ião-ião. Para além disto não é considerada a formação a baixas frequências de gradientes de concentração, envolvendo a nucleação de fases cristalinas não condutoras na vizinhança do ânodo e a formação de camadas de passivação nas interfaces eléctrodo-electrólito, acontecimento este, frequente nos electrólitos PEO-LiX [434].

D. Fauteux sugeriu que a interpretação dos resultados a.c. devem ser efectuados com um certo cuidado, uma vez que a difusão responsável pelo arco que aparece a baixas frequências, pode não ser um processo no electrólito mas no filme de passivação, possivelmente existente na superfície do eléctrodo [439].

A resposta de impedância a.c. originada quando são consideradas certas condições relacionadas com os componentes presentes no sistema, foi descrita através de dois modelos matemáticos aplicados ao transporte de espécies através de um filme fino de electrólito polimérico contido entre dois eléctrodos não bloqueantes [440, 441].

J. Lorimer considerou um sistema com um electrólito totalmente dissociado e outro com um electrólito parcialmente ionizado, comparando neste último, as situações de equilíbrio rápido e lento de pares iónicos com a velocidade de difusão [440]. A inclusão de pares iónicos como espécies móveis no electrólito, dá origem a termos adicionais na impedância de difusão, podendo distorcer marcadamente o arco correspondente no gráfico

de impedâncias. Os arcos correspondentes à difusão e à relaxação química podem distinguir-se, ou por outro lado, podem combinar-se de tal modo que o arco resultante é semelhante a uma difusão simples. O efeito do equilíbrio lento, produziu no entanto uma impedância de difusão Warburg finita com uma certa depressão e contracção.

No trabalho efectuado por Pollard e Comte, para além de se considerarem os mesmos componentes de electrólito, avaliaram-se também os efeitos da existência de uma segunda fase cristalina, não condutora, distribuída através do electrólito [441]. A análise foi baseada numa equação de transporte multicomponente, a qual incluía efeitos de difusão, migração, convecção e interacções entre as espécies, e foi concluído que geralmente, valores de coeficientes de difusão e números de transferência com significado em electrólitos sólidos, só podem ser obtidos se existir informação precisa sobre a natureza das espécies independentes (carregadas e neutras) no condutor iónico e a natureza e velocidade das reacções interfaciais.

No entanto, mesmo quando as características do condutor sólido iónico são incertas, pode ser usada uma série de testes de consistência que ajudam na distinção entre electrólitos diluídos e concentrados e indicam quando é que o material deve ser tratado como um electrólito binário ou se por outro lado, deve considerar-se um sistema de quatro espécies [441].

A utilidade destas aproximações foi ilustrada através da comparação de resultados teóricos com dados experimentais de impedância a.c., para os electrólitos  $\text{PEO}_{16}\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ , tendo havido concordância na aplicação do modelo de electrólito binário. A aplicação dos testes de consistência sugeriu também a existência de formação de pares iónicos e/ou agregados maiores nestes electrólitos, o que não está de acordo com a teoria das soluções diluídas, pois a existência de tripletos não é aí considerada. Deste modo, os dois sistemas estudados foram considerados electrólitos concentrados [441].

O método de polarização d.c. é outra das vias para a determinação dos números de transferência nos electrólitos poliméricos. A base deste método é exactamente a mesma que a da técnica de Sørensen e Jacobsen [436]. Considerando-se a célula simétrica da equação (40) e assumindo-se, que o electrólito está todo dissociado, *i.e.*, não existem (ou são desprezáveis) as interacções ião-ião, que os processos de transferência de carga são infinitamente rápidos e que a convecção não contribui para o transporte iónico no electrólito, a aplicação de uma diferença de potencial,  $\Delta V$ , entre os eléctrodos, dá origem a uma descida de potencial ao longo do electrólito,  $\Delta\phi$ , que para o instante inicial iguala  $\Delta V$  [442].

Bruce e Vincent, através de desenvolvimentos matemáticos e várias aproximações, chegaram à correlação (42), que representa o valor do número de transporte catiónico,  $t_+$ , [442]:

$$t_+ = I_+ / I_0 \quad (42)$$

$I_+$ , é a corrente de estado estacionário, valor constante a que chega o fluxo de corrente, desde  $I_0$ , a corrente inicial. O valor de  $I_+$  deve-se ao estabelecimento de um gradiente de concentração que é responsável, pela geração de uma diferença de potencial que se opõe ao potencial aplicado, pela redução (e pela sua paragem no estado estacionário) do movimento fluxional dos aniões na direcção do campo e pela aceleração do movimento dos catiões nessa mesma direcção, quer por difusão, quer por migração [442]. Enquanto que a corrente inicial envolve todas as espécies, a corrente residual, de estado estacionário, envolve apenas as espécies catiónicas que são geradas e dissipadas nos eléctrodos não bloqueantes.

É de salientar que esta correlação é apenas válida para valores baixos de gradientes de concentração e portanto, para valores baixos de diferença de potencial aplicado,  $\Delta V$ . Bruce e Vincent verificaram que para valores de  $\Delta\phi \geq 30\text{mV}$ , a referida correlação não se deve utilizar para o cálculo dos números de transporte, na medida em que uma das aproximações aplicadas na derivação da mesma deixa de ser válida [442].

Blonsky e colaboradores usaram a equação (42) para determinar números de transporte de vários sais no poli(alcoxifosfazeno), tendo aplicado uma tensão de 10mV e obtido valores de  $t_+$  na gama de 0.03 a 0.95 [120]. No entanto não é claro neste trabalho se o valor de  $I_0$  usado foi medido antes ou após a polarização. Se  $I_0$  se refere à corrente após polarização, mas antes de existirem alterações significativas na concentração do electrólito na vizinhança dos eléctrodos, a resistência total de eléctrodo,  $R_e$ , é um factor determinante tanto na corrente “inicial”, como na corrente de estado estacionário. Nestas circunstâncias,  $I_0$  é dado por [442]:

$$I_0 = -\Delta V(1/\sigma + R_e) \quad (43)$$

e a corrente de estado estacionário, por:

$$I_+^k = -\Delta V(1/t_+\sigma + R_e) \quad (44)$$

pelo que  $t_+$  não pode ser retirado da fracção  $I_+^k/I_0$  se  $R_e$  for significativo. Uma vez que a resistência de eléctrodo é dependente da concentração, não constitui uma correcção constante para as correntes inicial e de estado estacionário. No entanto este erro será pequeno, para baixas diferenças de concentração.

Num estudo efectuado em redes poliméricas baseadas em PEO e perclorato de lítio, foi usada uma combinação entre as técnicas de impedância a.c. e polarização d.c., para a determinação do número de transporte do  $Li^+$ , tendo sido tomada em conta a contribuição da resistência de eléctrodo para a corrente de polarização [443]. Foi portanto usada a equação (44), obtendo-se valores para  $t_+$  desde 0.12 a 0.98, dependendo da concentração salina e do tipo de electrólito usado.

A correlação simples dada pela equação (42) não se aplica portanto em células onde as cinéticas de eléctrodo são finitas, isto é, onde as reacções de eléctrodo não são infinitamente rápidas. Também quando estão presentes camadas de passivação na superfície dos eléctrodos, a distribuição do potencial e o fluxo de corrente nessas células são afectadas, podendo originar erros de 33% quando não se tem em conta estes fenómenos no eléctrodo [426].

Através da combinação de polarizações eléctricas d.c. e a.c., Evans e colaboradores mostraram que em electrólitos poliméricos com interacções electrostáticas ião-ião desprezáveis e em circunstâncias onde os coeficientes de difusão das espécies iónicas são baixos ou os referidos efeitos de eléctrodo necessitam de ser corrigidos, os números de transferência (ou números de transporte, neste caso), são determinados através de [444]:

$$t_+ = \frac{I_+^k(\Delta V - I_0 R_e^0)}{I_0(\Delta V - I_+^k R_e^s)} \quad (45)$$

onde  $R_e^0$  e  $R_e^s$ , são as resistências das camadas de passivação, inicial e de estado estacionário respectivamente, e os outros parâmetros têm o significado já anteriormente referido. Estas resistências são determinadas pelas impedâncias a.c., efectuadas antes e após a aplicação da polarização d.c., até o estado estacionário ser estabelecido. Um valor médio de  $0.46 \pm 0.02$  para o número de transferência do ião  $Li^+$  no electrólito  $PEO_9LiCF_3SO_3$  a  $90^\circ C$  foi reportado por estes autores, tendo sido encontrado valores na gama 0.48-0.61, quando foi utilizada a equação (42).

Kim e seus colaboradores ao estudarem os sistemas de electrólito polimérico constituídos por PEO, PSE e sais de Li, nomeadamente  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e  $\text{LiBF}_4$ , verificaram a existência de filmes de passivação na interface eléctrodo/electrólito polimérico que cresciam ao longo do tempo e aplicaram também a equação (45) para determinar o número de transporte dos sistemas estudados, encontrando valores entre 0.34 e 0.46, a  $40^\circ\text{C}$ , dependendo do sal usado [244].

No caso de haver espécies associadas móveis, tanto a equação (42) como a equação (45) deixam de se aplicar para o cálculo dos números de transporte ou de transferência iónicos, uma vez que no transporte do constituinte catiónico ao longo do filme polimérico no estado estacionário, e portanto a corrente de estado estacionário, inclui a contribuição p.e., da difusão das espécies neutras no gradiente de concentração [445].

A teoria considerando o caso em que o electrólito contém apenas pares iónicos neutros foi desenvolvida por Bruce e colaboradores, tendo-se definido a condutividade efectiva,  $\sigma_{\text{ef}}$ , da célula em estado estacionário, como a razão  $I_+/\Delta V$  para condições em que é independente da tensão aplicada [422, 446, 447].

Para casos em que a concentração e/ou o coeficiente de difusão dos pares iónicos são pequenos comparados com os dos aniões, a corrente de estado estacionário é principalmente devida ao fluxo dos iões simples.

Pelo contrário, quando os pares iónicos dominam,  $\sigma_{\text{ef}}$  identifica-se com a condutividade inicial do electrólito,  $\sigma$ , antes da polarização e o fluxo dos aniões é contraposto quase exclusivamente pelo fluxo dos pares iónicos.

Cameron e colaboradores, ao obterem valores de números de transferência catiónica na ordem dos 0.05 para electrólitos baseados em copolímeros de óxidos de etileno e propileno com tiocianatos de Li, através do método clássico de Hittorf e verificando o sucesso de operação de protótipos de baterias de Li, postularam que o transporte de iões  $\text{Li}^+$  do ânodo para o cátodo se deveria fazer por difusão de pares iónicos face a um gradiente de concentrações [448].

Um mecanismo semelhante serviu também para explicar os valores de  $T_+$  obtidos (na ordem dos 0.5) através da aplicação do método de polarização d.c. e da equação (42), pois foi mostrado que mesmo para  $T_+=0$ , pode ser observada uma corrente de estado estacionário, pelo que não é válido usar a fracção  $I_+/I_0$  para o cálculo do número de transferência catiónica [449].

Ao contrário do caso de um electrólito completamente dissociado, para a situação de existência de espécies neutras móveis, a razão  $\sigma_{\text{ef}}/\sigma$  (ou  $I_+/I_0$ ) não representa o número de transporte ou de transferência das espécies  $M^+$ , pois por definição, estes números medem a

contribuição apenas de espécies iónicas para o transporte sob influência de um campo eléctrico. Para além disso, esta razão não fornece qualquer informação sobre os parâmetros de transporte das espécies que contribuem para o fluxo de corrente no estado estacionário, isto é, nem a concentração, nem o coeficiente de difusão dos pares iónicos móveis aparecem na equação que define  $\sigma_{ef}$  [422]. É assim definido um termo geral, chamado de “limite da fracção de corrente”,  $F_+$ , como [445]:

$$F_+ = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} I_+ / I_0 \quad (46)$$

Este parâmetro é assim uma propriedade do electrólito a uma dada temperatura, independente da diferença de potencial, aplicada dentro de uma gama não específica. O valor de  $F_+$  indica o valor máximo da fracção da corrente inicial que pode ser mantida em estado estacionário na ausência de resistências interfaciais.

O facto de se ter encontrado  $F_+ > T_+$  para electrólitos baseados em PME0 com  $Zn(CF_3SO_3)_2$ , foi facilmente compreendido, postulando a existência de tripletos  $ZnX_2$  neutros móveis, os quais aumentam o transporte de zinco no gradiente de concentrações do estado estacionário [450].

Embora não se obtenha um valor real de número de transferência iónica, esta fracção tem uma importância prática, pois numa bateria, não é importante qual a espécie que transporta a corrente, desde que o fluxo total do constituinte electroactivo M do ânodo para o cátodo seja elevado. Em circunstâncias em que os catiões estão totalmente imóveis, as espécies neutras serão o único meio de transportar M através da célula. Num estudo do transporte iónico em complexos amorfos do sistema PEO-NaI, foi verificado que a mobilidade do par iónico  $NaI^0$  era muito elevada [451], sendo mesmo a espécie mais móvel a qualquer temperatura e composição onde os iões  $Na^+$  são relativamente lentos [398].

Ao contrário dos casos em que o electrólito se encontra totalmente dissociado, ou com pares iónicos imóveis, onde  $\sigma_{ef}$  é independente do potencial aplicado apenas para  $\Delta V \leq 20mV$  [445], foi mostrado por simulações numéricas, que em situações em que a concentração destas espécies associadas é elevada,  $\sigma_{ef}$  pode permanecer independente de  $\Delta V$  até limites muito mais elevados, que podem exceder os 10V nalguns casos [447].

Através do estudo da condutividade efectiva no estado estacionário em função do potencial aplicado, para electrólitos PEO-LiClO<sub>4</sub> com várias concentrações salinas, verificou-se que para baixas concentrações de sal, os desvios da linearidade, ou seja, a variação do valor de  $\sigma_{ef}$  com  $\Delta V$ , ocorria a aproximadamente 10mV, estendendo-se a região

linear à medida que o conteúdo salino aumentava, evidência para o aumento da existência de associação iónica, com a concentração [446].

A consideração de existência de associações mais elevadas conjuntamente com os iões livres e os pares iónicos, como seja o caso dos tripletos  $\text{MX}_2^-$  e  $\text{M}_2\text{X}^+$  no electrólito modelo considerado na célula descrita pela equação (40), envolve a introdução de mais variáveis nas equações de transporte, nomeadamente constantes de equilíbrio e coeficientes de difusão para cada nova espécie, tornando-as muito complexas [82]. Mesmo considerando as possíveis combinações destas espécies, o que permite simplificações matemáticas, pelo menos 18 equações possíveis podem ser derivadas. Dependendo das combinações efectuadas, as equações simplificam-se para a situação de dissociação completa ou para a situação de existência de pares iónicos móveis.

As soluções de electrólito polimérico são geralmente não ideais e concentradas, como demonstrado pelos coeficientes de actividade [420, 434], estudos de formação de pares iónicos [422] e propriedades de transporte medidas, dependentes da concentração [28, 420, 452, 453]. Os métodos baseados na teoria das soluções concentradas, onde o comportamento não ideal e a existência de interacções iónicas são considerados, e que é válida desde zero até elevadas concentrações, devem ser preferidos uma vez que resultam numa descrição completa dos parâmetros de transporte iónico que podem ser directamente usados num modelo electroquímico do electrólito de uma bateria prática [8, 453, 454].

Um desses métodos baseia-se na combinação de várias técnicas: espectroscopia de impedância electroquímica, cronopotenciometria e utilização de dados de células de concentração [420]. Apesar de ser experimentalmente um método simples, o resultado obtido, p.e. para o número de transferência catiónica, é sensível aos valores de outros parâmetros experimentais como sejam, o coeficiente de difusão salina e os dados das células de concentração.

Os erros associados a estas técnicas experimentais podem ser muito reduzidos usando amostras de electrólito polimérico com maior espessura, o que requer que estes tenham condutividades iónicas suficientes para permitir a passagem da corrente [29].

O número de transferência catiónica do sistema PPO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> em função da concentração salina, foi derivado através da aplicação destas técnicas, tendo-se obtido nalguns casos, uma determinação deste parâmetro com baixo grau de precisão, devido à propagação de erros [29]. Verificou-se uma diminuição dos valores de  $T_+$  com a concentração, tornando-se negativos para concentrações muito elevadas, sugerindo-se nesta gama, a maior mobilidade das espécies carregadas negativamente, em relação aos catiões, livres ou associados.

Também num estudo da influência da estrutura polimérica, do tipo de sal e da sua concentração nas propriedades de transporte de vários electrólitos poliméricos, observou-se na generalidade dos casos, a diminuição do número de transferência catiónica com a concentração, reflectindo o aumento de agregação iónica nas soluções de electrólito polimérico com comportamento não ideal [452].

O método baseado na polarização potenciostática de uma célula simétrica para calcular o número de transferência catiónica, foi analisado para um electrólito binário, tendo-se em conta a teoria das soluções concentradas [455]. Foi deduzida a relação entre as correntes de estado estacionário e inicial após imposição de um potencial constante, verificando-se tanto o envolvimento das propriedades de transporte, condutividade iónica e coeficiente de difusão salina, como também, do valor médio do coeficiente de actividade molar do sal, cujo desvio relativamente ao valor unitário dá uma ideia do comportamento não ideal dos electrólitos poliméricos.

Outro método utilizado com base na teoria das soluções concentradas para determinação das propriedades de transporte iónico dos electrólitos poliméricos, é o chamado método Raman [456]. A Espectroscopia Raman é utilizada neste método para medir directamente os gradientes de concentração salina no electrólito, ao mesmo tempo que a célula simétrica, metal/electrólito polimérico/metall, é submetida a um ensaio galvanostático. Podem ser analisados, a variação da concentração no eléctrodo de trabalho durante a polarização, o andamento da concentração no estado estacionário e o relaxamento da concentração no mesmo eléctrodo.

O electrólito polimérico PEO<sub>20</sub>LiTFSI foi estudado a 80°C utilizando este método e as concentrações salinas locais no electrólito foram medidas em função do tempo, da densidade de corrente e da espessura do electrólito, tendo-se obtido o coeficiente de difusão salina e os números de transporte iónico com uma razoável precisão [456].

Para além da limitação do uso desta técnica devido à necessidade de equipamento muito especializado, as variações do factor coeficiente de actividade molar do sal [455] não são tidas em consideração neste método, pelo que não é feita a correcção à não idealidade do sistema.

A utilização de um modelo numérico macroscópico para avaliação dos dados experimentais, traz a vantagem de resolver problemas associados com as variações de concentração que ocorrem durante a aplicação das técnicas utilizadas.

A avaliação do comportamento do electrólito polimérico constituído por um copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno com LiTFSI em concentrações entre 0.11 e 2.0M à temperatura ambiente através destes métodos numéricos, permitiu concluir que era importante ter em conta neste sistema, a existência de interacções iónicas e os



melhores ajustes foram encontrados tendo em conta a não idealidade do sistema e a variação das propriedades de transporte com a concentração, causada provavelmente pela alteração da viscosidade microscópica do polímero [8].

## 4. Aplicações dos Electrólitos Poliméricos

### 4.1. Baterias poliméricas

Desde o momento em que os electrólitos poliméricos foram considerados como um meio ideal para uma elevada gama de processos electroquímicos, muitas aplicações práticas para estes materiais têm sido desenvolvidas. Foi no entanto, principalmente o desenvolvimento de baterias secundárias de lítio, que potenciou a investigação e estudo dos electrólitos poliméricos.

Desde que Michel Armand propôs que a bateria mais útil de estado sólido do futuro poderia ser baseada numa célula de filme fino, com a configuração:

Metal alcalino / Electrólito polimérico / Composto de intercalação

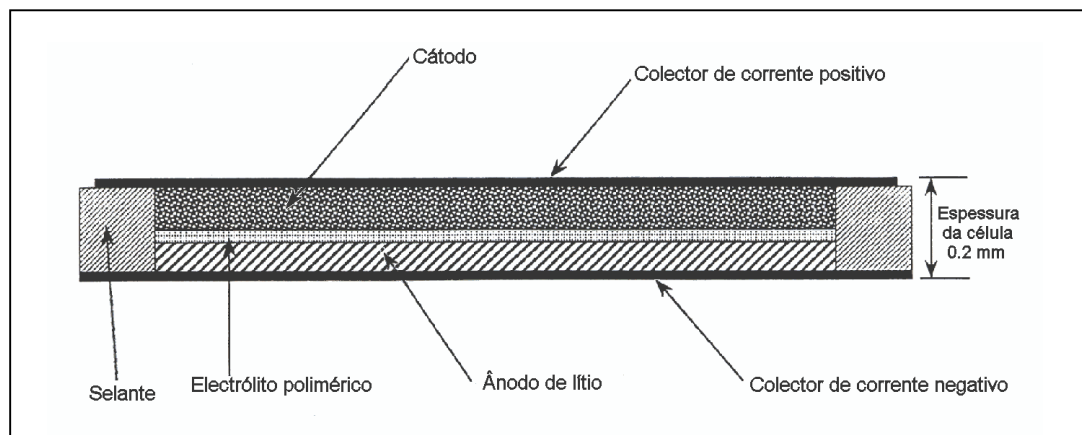
com filmes de eléctrodo de cerca de 100µm cada, separados por uma camada de electrólito de 50µm, constituído por polímeros ionicamente condutores, que seriam por sua vez os electrólitos sólidos mais úteis para uma bateria totalmente de estado sólido, que ainda hoje, a bateria polimérica de lítio recarregável, é o ponto focal de vários programas maiores de desenvolvimento de baterias para veículos eléctricos [10].

Os resultados dos trabalhos efectuados num programa conjunto (Projecto “ACEP”) entre as empresas ANVAR, Société Nationale Elf V Aquitaine (SNEA) de França e o Instituto de Investiga o Hydro Quebec (IREQ), do Canadá, confirmaram a importância da aplica o dos electrólitos poliméricos nas baterias de lítio [457].

Obtiveram células de elevadas densidades energética e de potência, com eficiências energéticas de 90% e um desempenho de ciclagem de mais de 250 descargas (profundas), com temperaturas de funcionamento entre 80 C e 100 C. Resultados   temperatura ambiente foram também bastante promissores para pequenas aplica es de recarga (microelectrónica p.e.).

O desenvolvimento de baterias de lítio tem sido a área principal de investiga o dos correntes anos [3, 11, 82, 83, 458-460], havendo vários exemplos   escala laboratorial de

células com capacidades de carga da ordem dos mAh, operando a densidades de corrente de alguns  $\text{mAcm}^{-2}$ . Um dos exemplos é o desenvolvimento de baterias sólidas de electrólito polimérico principalmente para cartões “inteligentes” efectuado pela Yuasa [459]. A estrutura de uma bateria deste tipo encontra-se esquematizada na figura 13.



**Fig.13:** Esquema do corte transversal de uma bateria laminar de lítio, utilizando um electrólito polimérico.

Fauteux e seus colaboradores apresentam uma revisão crítica sobre a tecnologia das baterias de electrólito polimérico de lítio, descrevendo algumas das características principais de desempenho que poderão fornecer melhores resultados, referindo que se deve dar especial atenção ao melhoramento da condutividade iónica dos electrólitos poliméricos, à estabilidade química e electroquímica que devem ser elevadas e ao processo de fabrico principalmente dos cátodos compósitos que tem de ser optimizada [460].

Foi também efectuada uma revisão das tendências do mercado no qual as baterias sólidas de electrólito polimérico poderão ser usadas e do estado de desenvolvimento da tecnologia dessas baterias [459].

Aplicações de baterias de lítio nas indústrias automóvel e de dispositivos portáteis e aplicações aeroespaciais são presentemente os interesses principais quer dos fabricantes, quer das instituições de desenvolvimento de baterias [31].

Com a utilização dos electrólitos poliméricos nas baterias de Li são de esperar energia e potência específicas elevadas, segurança na operação, flexibilidade no acondicionamento e custos de fabrico baixos.

No presente, várias unidades de investigação e companhias privadas como as PolyPlus Battery, Molte Battery e Ultralife Battery nos Estados Unidos e a Maxell no Japão, estão activamente envolvidas no desenvolvimento de baterias poliméricas de Li para aplicações de pequena e grande escala. A PolyPlus Battery p.e., está a desenvolver uma bateria polimérica de Li para aplicação à temperatura ambiente, que deverá ter uma energia específica de 500Wh/kg [31]. A Yuasa Corporation começou a desenvolver uma bateria polimérica de lítio (projecto NEDO) para utilização no armazenamento distribuído de energia [458].

Na Europa, uma bateria polimérica de lítio começou a ser desenvolvida no âmbito do projecto JOULE [58].

A diminuição da poluição atmosférica nas cidades estimulou o desenvolvimento de baterias para aplicação em veículos eléctricos em detrimento dos existentes, de combustão interna. Murata já em 1995 tinha referido que se esperava para o século XXI, o aparecimento de baterias para esta aplicação específica [459].

O programa cooperativo do Departamento de Energia com o United States Advanced Battery Consortium, patrocinou o grupo 3M (EUA)/Hydro-Quebec (Canadá) para construir células e módulos poliméricos de lítio de grande dimensão para fazer face às necessidades do mercado de veículos eléctricos. Esta tecnologia usa uma chapa ultra-fina de lítio como ânodo e um cátodo compósito com óxido de vanádio, misturado com carbono e electrólito polimérico, sendo unido a uma chapa metálica, colectora de corrente. O sistema é baseado no sal  $\text{Li}(\text{CFSO}_2)_2$  num copolímero de poli(óxido de etileno) e opera numa gama de temperaturas de 60-80°C, sendo a espessura total da célula de cerca de 100µm [9].

A importância dada à necessidade de desenvolvimento de baterias para aplicação em veículos eléctricos foi recentemente alterada para a aplicação de baterias de elevada energia em veículos híbridos. Os objectivos para estas baterias estão no entanto interligados. Em ambas, a energia e potência devem ser específicas de um modo relacionado com a operação desejada do veículo. Objectivos apropriados de ciclagem (carga/descarga) devem também ser definidos, relacionados com o modo como a bateria troca a energia com os sistemas de propulsão e carga do veículo.

Os níveis de potência de uma bateria para um veículo híbrido são muito mais elevados que os de uma bateria para um veículo eléctrico. Os requerimentos para a ciclagem são também muito diferentes, uma vez que a bateria para o veículo híbrido é sujeita a um número elevado de pequenos ciclos, representando uma fracção pequena da energia total armazenada. A bateria opera a meio da sua gama carga/descarga, onde as reacções directa e reversa podem ocorrer a elevadas velocidades sem problemas [9].

As características que o electrólito polimérico necessita de ter para aplicação numa determinada bateria, tem de reflectir os objectivos da própria bateria, uma vez que tem um papel primordial na determinação das propriedades desta. Assim, podem-se resumir na tabela II as propriedades electroquímicas e mecânicas (estas dependendo do processo de fabrico) que os electrólitos poliméricos devem possuir para ser utilizados nas baterias secundárias de lítio para utilização em veículos.

**Tabela II:** Propriedades electroquímicas (a 25°C e assumindo-se um condutor iónico múltiplo) e propriedades mecânicas desejadas, de um electrólito polimérico para aplicação em baterias secundárias de lítio [9].

<u>Parâmetro</u>	<u>Propriedades</u>
<i><u>Propriedades electroquímicas</u></i>	
Condutividade iónica	$> 1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$
Condutividade electrónica	$< 1 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$
Ruptura eléctrica	$> 5 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$
Número de transferência do ião $\text{Li}^+$	0.3 a 0.8
Estabilidade	5 V vs. Li
<i><u>Propriedades mecânicas</u></i>	
Resistência à tracção	2 Mpa (~300psi)
Ponto de fusão	$> 250^\circ\text{C}$
Temperatura de transição vítrea	$< -70^\circ\text{C}$
Massa molecular	$\sim 1 \times 10^5$

Outros sistemas poliméricos de lítio estão rapidamente a emergir como resposta à procura de baterias compactas e leves para o mercado de consumo electrónico. O relevo está no fabrico de pequenas células prismáticas, baseadas na sua maioria na tecnologia de electrólitos gel [9].

Osaka identificou 14 fabricantes (Japão, Estados Unidos, Canadá e Malásia) que produzem baterias de electrólito polimérico-gel de iões Li para aplicações de telefones celulares e PC's [461]. Não é de esperar no entanto, que as novas baterias tenham um sucesso imediato na substituição das baterias de lítio tradicionais. Devido à segurança das baterias poliméricas de ião Li, serão apesar disso, um produto de fonte energética para a próxima geração [461].

Foram também já estudadas células galvânicas com ânodos de sódio e foram obtidos níveis de desempenho iguais ou superiores nalguns casos, às baterias análogas com ânodos de lítio [462].

As energias específicas obtidas não são tão elevadas como no caso do lítio, mas são suficientes para as aplicações nos veículos eléctricos, particularmente se se usarem cátodos de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ -P2,  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ortorrômbico ou polímeros polidissulfuretos orgânicos, como o dimercaptotiadiazole.

As potências específicas dos sistemas de sódio devem ser superiores às dos sistemas de lítio, uma vez que as condutividades daquele ião nos electrólitos poliméricos são superiores, característica demonstrada nas células  $\text{Na}/\text{PEO}_x\text{NaCF}_3\text{SO}_3/\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [462].

Sendo a química do sódio similar à do lítio, à temperatura ambiente o lítio é menos reactivo uma vez que tem tendência para formar camadas de passivação compactas. Para além disso, são necessários maiores cuidados na preparação e manuseamento dos eléctrodos e electrólitos com sódio, uma vez que este metal tem uma sensibilidade ao oxigénio, à humidade e às impurezas superior ao lítio. No entanto, este facto não serve de barreira intransponível para o sucesso das células baseadas em sódio. Em termos de segurança, as células baseadas em lítio são menos seguras que as de sódio em caso de sobreaquecimento, uma vez que a temperaturas elevadas, o lítio fundido é mais corrosivo que o sódio, devido à elevada energia livre de formação de óxido de lítio.

As baterias de electrólito polimérico com ânodos de sódio apresentam-se assim como alternativas atraentes aos sistemas de lítio, sendo os custos projectados por kilowatt.hora também menores no caso dos sistemas de sódio [462].

Ligado ao desenvolvimento de baterias de magnésio recarregáveis, a electroquímica do magnésio em meios não aquosos tem sido recentemente muito investigada [463-466]. Este metal tem atraído muita atenção como material activo em baterias de elevada energia específica devido às suas vantagens, como sejam o potencial de eléctrodo consideravelmente negativo (-2.3V vs. ESC), a sua abundância natural que o tornam com um preço menos elevado, a inexistência de toxicidade e a maior segurança obtida que quando se utiliza com o lítio [313]. No entanto até agora, o desenvolvimento de baterias recarregáveis de Mg tem sido retardado, não só por dificuldades na reversibilidade de um eléctrodo de Mg negativo, devido às suas características de passivação, como devido à falta de meios não aquosos apropriados que conduzam espécies  $\text{Mg}^{2+}$  [463]. Para além disto, a escolha do material do cátodo da bateria de Mg é limitada, pois não é fácil conseguir processos reversíveis para a intercalação/desintercalação do Mg, mesmo em materiais com estruturas por camadas [467, 468]. A utilização de soluções etéreas contendo reagentes de Grignard, onde o eléctrodo de

Mg não é passivado [464, 469], foi a solução encontrada para a deposição catódica e dissolução reversível do magnésio metálico, processos que eram muito difíceis de acontecer noutros meios.

Aurbach e colaboradores apresentaram sistemas de baterias de Mg recarregáveis usando cátodos de inserção e electrólitos não aquosos [470]. No entanto, as baterias propostas têm ainda problemas práticos do ponto de vista de segurança, de confiança e de compatibilidade ambiental, uma vez que utilizam solventes etéreos, como o tetrahidrofurano, muito voláteis e inflamáveis.

Tem havido já tentativas de desenvolver uma bateria de magnésio recarregável de estado sólido usando um sistema polimérico constituído por um polímero poli(metacrilato) com unidades repetidas de óxido de etileno como matriz polimérica, por um poliéter linear de peso molecular moderado, o poli(éter dimetílico de etilenoglicol), PEDMEG 400, como reagente quelante e plastificante, promovendo a dissociação iónica dos sais e o transporte dos iões na fase sólida [471] e pelo sal de Mg [472-474]. Os desempenhos das baterias utilizando cátodos de  $V_2O_5$  e o sal  $Mg[(CF_3SO_2)_2N]_2$ , no electrólito polimérico referido, foram investigadas à temperatura de  $60^\circ C$ , obtendo-se um potencial de circuito aberto de *ca.* 1.5V e uma capacidade na primeira descarga da célula de teste, de *ca.* 100mAh/g( $V_2O_5$ ) [473]. Melhorias na capacidade e poder recarregável da célula foram obtidos, quando o ânodo de magnésio foi substituído por lítio metálico, tendo os testes de descarga e carga das células protótipo e as análises ao eléctrodo de  $V_2O_5$  dopado com iões  $Mg^{2+}$ , confirmado a intercalação destes iões provenientes do electrólito polimérico, no cátodo de  $V_2O_5$  [474].

No estudo efectuado por Yoshimoto e colaboradores ao sistema (PEO-PMA)-(CE+CDM)/ $Mg[(CF_3SO_2)_2N]_2$ , obteve-se um valor máximo de condutividade de  $2.8\text{mScm}^{-1}$  a  $20^\circ C$ , o qual é aplicável a baterias para dispositivos práticos operando à temperatura ambiente [313].

## 4.2. Dispositivos electrocrómicos

Os electrólitos poliméricos têm também aplicação em dispositivos electrocrómicos, como sejam os espelhos retrovisores e tejadilhos para automóveis (já no mercado [214]) e as chamadas janelas inteligentes (“smart windows”) [475] que têm um considerável potencial de exploração comercial para o controlo da temperatura ambiente em edifícios e em veículos. Outras utilizações são p.e. em écrans de informação de grande dimensão para estações de comboios e aeroportos e em óculos de sol.

O electrocromismo pode ser definido grosseiramente como um fenómeno que dá lugar a uma alteração de cor reversível, causado por uma inserção ou extracção de electrões ou iões de um material inorgânico ou por uma reacção electroredox num material orgânico [82].

Tal como nas aplicações de baterias recarregáveis, muitos dos factores limitativos associados aos líquidos e sólidos iónicos rígidos condutores, são eliminados pela deposição de um filme fino de electrólito polimérico sólido e ao mesmo tempo flexível. As vantagens de um dispositivo electrocrómico constituído por um electrólito polimérico são para além da facilidade na deposição do filme em áreas de elevada superfície, a flexibilidade do material torna-o mecanicamente robusto e adequado para o fabrico de dispositivos de grandes áreas.

Os dispositivos electrocrómicos são essencialmente baterias de filme fino cuja coloração pode ser reversivelmente alterada através de carga e descarga eléctrica. Estes dispositivos utilizam tipicamente uma construção multicamada, que inclui um eléctrodo electrocrómico, um electrólito transparente e um contra-eléctrodo transparente também ou um eléctrodo electrocrómicamente complementar.

A coloração de um dispositivo catodicamente colorível consegue-se através de duas reacções electricamente provocadas: a redução do eléctrodo electrocrómico e a oxidação do contra-eléctrodo (ou eléctrodo complementar). Os iões de compensação, tipicamente iões alcalinos ou protões, movem-se através da camada de electrólito para manter a neutralidade da carga do sistema. Enquanto nos écrans electrocrómicos, o contra-eléctrodo funciona apenas para fazer o contrabalanço electroquímico, operando o écran de um modo de reflectância difusa, nas aplicações para as “smart windows”, toda a “janela” está no caminho óptico, pelo que o contra-eléctrodo poderá ser ou opticamente passivo, ou seja, sem coloração, quer esteja no estado oxidado ou reduzido, ou electrocrómico mas na forma complementar do outro eléctrodo, ou seja, colorido no estado oxidado e transparente no estado reduzido. A reacção deste eléctrodo deve ser rápida e reversível com a mesma magnitude da do eléctrodo electrocrómico.

Dispositivos de cinco camadas, que são de facto baterias electro-opticamente activas, são provavelmente os mais úteis para aplicações de áreas relativamente elevadas como são as janelas [476]. Foram estudados e fabricados diferentes dispositivos, sendo um deles o seguinte:



Neste sistema existem duas camadas electrocrómicas em substractos de vidro transparente condutor, laminadas com uma camada de um condutor polimérico protónico, o poli(ácido 2-

acrilamido-2-metilpropanossulfónico), PAMS. O material anódico electrocrómico é a poli(N-benzil-anilina), Poly(BAn), sendo o  $\text{WO}_3$  usado como camada catódica electrocrómica.

Outros exemplos são os sistemas: vidro-ITO- $\text{Li}_x\text{NiO}_z$ /PAN-CE/CP- $\text{LiClO}_4$ / $\text{WO}_3$ -ITO-vidro, estudado por Croce e seus colaboradores [214] e ITO/ $\text{TiO}_2$ - $\text{CeO}_2$ /PEO- $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ /eléctrodo polimérico/ITO, sendo o eléctrodo polimérico constituído pela poli(o-toluidina) ou poli(o-anisidina), electroactivas [477].

Os electrólitos poliméricos usados como condutores iónicos transparentes devem, independentemente da forma do dispositivo electrocrómico, apresentar elevada transparência, elevada condutividade iónica, ser química e electroquimicamente inerte e com o poder adesivo adequado para assegurar um bom contacto com os eléctrodos. Para além das propriedades acima descritas, deve ser facilmente depositado em áreas elevadas com custos reduzidos ou em construções particulares, em substratos termicamente frágeis. Dependendo do tipo de aplicação existem no entanto outras características que o electrólito deve ter. Assim, no caso dos écrans electrocrómicos, o baixo tempo de resposta requerido, pressupõe densidades de corrente elevadas. Embora os electrólitos líquidos sejam preferíveis na teoria devido às suas elevadas condutividades, nalgumas aplicações específicas que envolvem écrans de grandes áreas e que não precisam de uma velocidade de escrita elevada (perto de 1s) (painéis para aeroportos, estações de comboio, publicidade) os electrólitos poliméricos de mais baixa condutividade podem servir bastante bem. Por outro lado, para as “smart windows” podem ser usados electrólitos com uma condutividade de  $10^{-5}\text{Scm}^{-1}$  a  $20^\circ\text{C}$  (tempo de resposta de 100s) [478].

Têm sido efectuados muitos estudos do uso dos electrólitos poliméricos para aplicação nos dispositivos electrocrómicos. Entre eles, está p.e. o uso de catiões de maior dimensão como transportadores iónicos de modo a obter condutividades iónicas superiores. Assim, no estudo efectuado usando o copolímero poli[metacrilato de metal alcalino-co-metacrilato de oligo(oxietileno)], *P(MAAM-co-MEO)* (em inglês), contendo os iões  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$ , no sistema com eléctrodos de vidro ITO ( $\text{InSnO}$ ) cobertos com “Azul da Prússia” e  $\text{WO}_3$  onde se dão as reacções electrocrómicas, verificou-se que os catiões maiores induziram melhores características nos sistemas electrocrómicos devido à maior condução iónica obtida com estes catiões, verificando-se que a velocidade de coloração era afectada por este parâmetro [479].

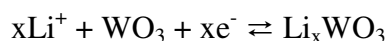
Outro exemplo é o uso de catiões multivalentes, como o  $\text{Cu}^{2+}$ , que embora no estudo da reacção redox no electrólito polimérico  $\text{PEO-Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , a reacção de oxidação do



metal depositado no eléctrodo de trabalho (aço inox), não seja totalmente reversível, uma vez que uma fracção do metal reage imediatamente com o electrólito, promovendo a formação de iões cobre com estado de oxidação menor, pode ser usado em dispositivos que não usem metais como eléctrodos, como sejam os écrans e “janelas” electrocrómicos, pois o cobre é removido da interface sendo injectado para o seio do composto electrocrómico (composto de intercalação), não havendo portanto reacções secundárias com o electrólito [480].

Noutro estudo, embora a condutividade iónica à temperatura ambiente do  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ , seja muito baixa devido à elevada cristalinidade do electrólito, sendo pouco útil nos dispositivos que funcionem apenas a esta temperatura, a característica de aumento drástico da condutividade iónica na temperatura de transição, quando o PEO passa para o estado amorfo, dá origem a uma mudança também drástica da resposta do dispositivo electrocrómico, havendo uma mudança cromática de grande contraste, passando o processo a ser bastante reversível [481].

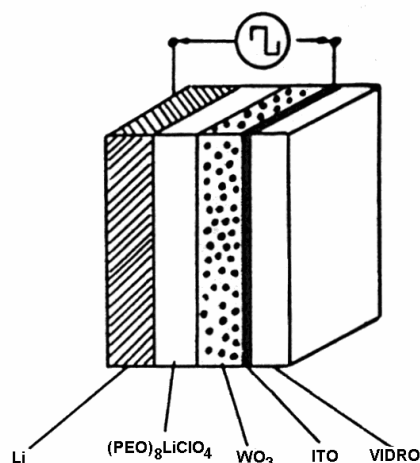
Este comportamento pode ser assim convenientemente explorado para a realização de novos dispositivos direccionados para aplicações específicas. P.e. o écran electrocrómico de estado sólido pode ser usado como sensor térmico com um detector óptico (écran termoelectrocrómico). Os autores propõem também como alternativa, que o aquecimento necessário para induzir a transição na condutividade pode ser obtida por iluminação com um laser de infravermelhos (écran optoelectrocrómico) [481]. Na figura 14 ilustra-se esquematicamente o sistema utilizado (chapa de lítio, camada fina de electrólito polimérico de cerca de  $50\mu\text{m}$  de espessura, filme de  $\text{WO}_3$  suportado pelo vidro coberto com ITO), sendo o processo electrocrómico baseado na inserção dos iões  $\text{Li}^+$  na rede de óxido de tungsténio,  $\text{WO}_3$  [482]:



Foi também proposto um tipo similar de écran electrocrómico, sendo no entanto a transição não na passagem da fase cristalina para a fase amorfa, mas sim na temperatura de transição vítrea, o que elimina problemas no processo de eliminação de cor que podem aparecer devido a velocidades baixas de recristalização [82].

Como já se referiu, o PEO tem aplicação limitada em écrans electrocrómicos normais ou em “smart windows”, devido à sua elevada cristalinidade. Electrólitos amorfos como os sistemas com PEI, PVP, poliéteres modificados (poliuretanos reticulados com poliéteres baseados em PEO, sistema polimérico combinado PMAM-PPG-(4000)) ou polisiloxanos são materiais promissores [82, 478]. A utilização de copolímeros onde são combinadas as

propriedades ópticas dos dois polímeros diferentes ou onde se modulam as propriedades electroquímicas entre as características do homopolímero, poderá também ser uma via alternativa para o aumento de desempenho dos dispositivos electrocrómicos com electrólitos poliméricos [483].



**Fig.14:** Estrutura esquemática de um dispositivo electrocrómico de estado sólido. Adaptado da ref. [481].

Com o objectivo de aplicação num écran electrocrómico, foi estudado recentemente o sistema constituído pelo polímero poli(vinilbutiral), aditivo imidazol e o sal perclorato de tetrabutílamónio, o qual exibiu uma grande diferença na condutividade iónica, a elevadas e a baixas temperaturas [484]. A alta temperatura, a elevada condução facilita “escrever e apagar”; à temperatura ambiente, a baixa condução inibe o processo electroquímico, mas espera-se que a imagem seja preservada sem alteração e arrastamento.

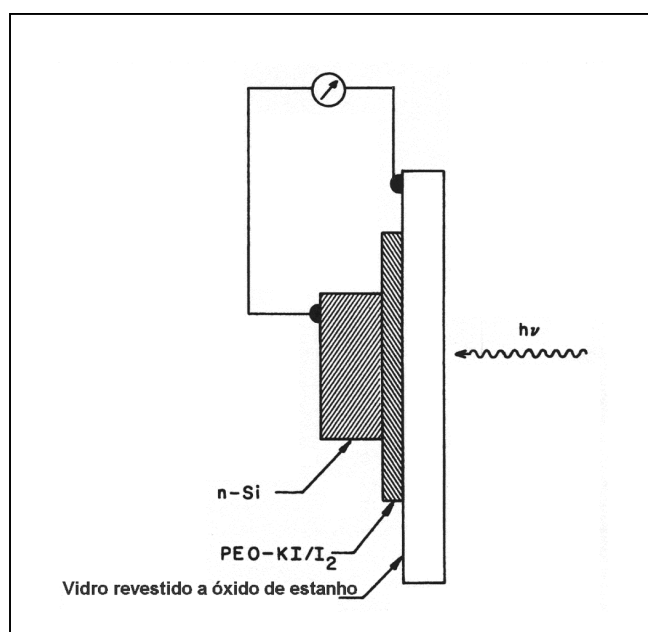
### 4.3. Células fotoelectroquímicas

As células fotoelectroquímicas são dispositivos fotovoltaicos baseados na junção de um fotoeléctrodo semiconductor e normalmente transparente e um electrólito contendo um par redox, muitas vezes do tipo  $I^-/I_3^-/I_2$  ou  $S^{2-}/S_x^{2-}/S_{x+1}^{2-}$  [82]. O fotoeléctrodo quando iluminado, estimula a oxidação da forma reduzida presente no electrólito, enquanto os electrões saem do semiconductor através do circuito externo para reduzir as espécies na

superfície transparente iluminada. No electrólito são redifundidas as espécies envolvidas no ciclo electroquímico, que se completa deste modo.

Os electrólitos poliméricos são utilizados neste tipo de dispositivos, uma vez que devido às suas propriedades de estabilidade química, problemas de fotocorrosão e reacções secundárias na interface com o semiconductor envolvendo o solvente electrolítico quando é usado um electrólito líquido, deixam de acontecer. Uma vez que a espessura de um electrólito polimérico pode ser reduzida, a transparência é também melhorada.

O primeiro estudo de um dispositivo deste tipo com utilização de um electrólito polimérico foi realizado por Skotheim e seus colaboradores [485]. Na figura 15, encontra-se esquematizado o diagrama da célula fotoelectroquímica utilizada.



**Fig.15:** Diagrama esquemático de uma célula fotoelectroquímica típica. Adaptado da ref. [485].

O estudo efectuou-se em células fotoelectroquímicas sólidas baseadas em electrólitos poliméricos de PE O-KI/I<sub>2</sub>, fotoânodos de n-Si/Pt/PPy (PPy, polipirrol) e contra-eléctrodos de vidro revestido com óxido de estanho condutor. A superfície do semiconductor silício, foi modificada com camadas de Pt muito finas (20Å) (para melhoramento da adesão e transferência de carga), havendo um posterior revestimento (camada de 1000Å) com um filme transparente de PPy, polímero altamente condutor.

Apesar de terem sido produzidos valores de potencial superiores a 0.3V, as fotocorrentes com superfícies de silício electrocataliticamente optimizadas são limitadas devido à resistência interna da célula [21, 82]. Este parâmetro pode no entanto ser reduzido se se usarem electrólitos poliméricos com condutividade iónica mais elevada.

Nogueira e colaboradores efectuaram estudos de uma célula fotoelectroquímica baseada no polímero, poli(epiclorohidrina-co-óxido de etileno) contendo NaI/I<sub>2</sub>, como electrólito polimérico, ensanduichado entre um vidro com SnO<sub>2</sub>:F coberto com TiO<sub>2</sub>/poli(o-metoxianilina) dopado com ácido p-toluenossulfónico, de comportamento fotoelectroquímico e o mesmo vidro condutor com uma camada fina de 0.04µm de Pt como contra-eléctrodo [486]. Obtiveram-se valores de 12.2 µAcm<sup>-2</sup> para a densidade de corrente de curto-circuito com uma iluminação de 120mWcm<sup>-2</sup>, o que indicou que o electrólito polimérico é apropriado para fazer parte do conjunto para um dispositivo totalmente sólido, embora se tenham de fazer ainda optimizações.

Um novo electrólito polimérico do tipo gel baseado no poli(siloxano) com cadeias de PEO internas plastificantes, foi aplicado com sucesso no fabrico de células fotoelectroquímicas de estado sólido (com TiO<sub>2</sub>) obtendo-se valores de densidade de corrente de curto-circuito de 1.7mAcm<sup>-2</sup> sob iluminação branca com 28mWcm<sup>-2</sup> [487]. Foi adicionado como plastificante líquido uma mistura de CE/CP e LiI/I<sub>2</sub>, tendo os resultados preliminares sido bastante bons, comparáveis à versão líquida.

Kang e colaboradores fabricaram também uma célula fotoelectroquímica com resultados promissores, utilizando o electrólito polimérico baseado no PEO com iodeto de amónio quaternário, grupo este pertencente à estrutura de um polisiloxano. Foi também usada uma mistura de CE e CP como plastificante [258].

#### 4.4. Outras aplicações

▪ Outro tipo de dispositivos ópticos onde os electrólitos poliméricos podem ser utilizados são os de aplicação luminescente como sejam os detectores de radiação infravermelha ou os “upconversion lasers” de comprimento de onda mais curto.

Iões de terras raras, como o Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> convertem o infravermelho ou a luz vermelha para emissões no visível da cor verde ou azul. Brodin e seus colaboradores apresentaram os primeiros resultados dos efeitos de luminescência obtidos com filmes finos (3µm) de electrólito polimérico, o PEO<sub>20</sub>ErF<sub>3</sub>, onde foram observadas a cor verde forte (~550nm) e a cor azul mais fraca (~410nm) através da excitação a 650nm (vermelho) dos iões Er<sup>3+</sup> [488].

▪ Os electrólitos poliméricos são também utilizados em sensores electroquímicos, tendo como função a condução iónica entre a fase sensível (membrana ou eléctrodo) e o eléctrodo colector, assegurando ao mesmo tempo um bom contacto entre estes dois componentes do dispositivo.

A determinação do ião  $\text{Na}^+$  [489] e dos vapores de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$  [490] são exemplos onde foram utilizados electrólitos poliméricos nos sensores. Outro exemplo são os sensores de humidade [491].

▪ Os supercondensadores, onde a carga acumulada por unidade de massa do material activo é muito elevada, são outro exemplo de aplicação dos electrólitos poliméricos [492].

Estes dispositivos baseiam-se na imposição da circulação da carga através da célula electroquímica, com interfaces eléctrodo/electrólito puramente capacitivas, provocando uma deslocação dos iões do electrólito para a vizinhança do eléctrodo. O processo de descarga que conduz à dispersão da carga acumulada através de cada um dos meios, pode originar intensidades de corrente extremamente elevadas (da ordem dos mA).

As vantagens dos electrólitos poliméricos estão associadas à gama elevada de potencial onde a matriz polimérica é estável. Esta gama depende das características do sal constituinte do electrólito. Quanto maior a relação raio/carga dos iões salinos e maior a dificuldade para sofrerem reacções redox, assim a amplitude dessa gama aumenta. Deste modo, os efeitos parasitas, devido a processos farádicos envolvendo as espécies constituintes do electrólito polimérico são diminuídos.

Catiões como o tetraetilamónio,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$  ou o tetrabutylamónio,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$  e aniões como o perclorato ou o tetrafluoroborato,  $\text{BF}_4^-$ , são exemplos dos iões que minimizam aqueles efeitos [493].

▪ Os electrólitos poliméricos podem ainda ser aplicados como meio de suporte rígido ou semi-rígido para estudos electroquímicos de espécies electroactivas, incluindo complexos metálicos, viologénios alcalinos e biomateriais como seja a proteína hemoglobina [479].

Estes materiais, ao mesmo tempo que actuam como uma fase que assegura a condutividade iónica a níveis adequados para os estudos referidos, são também um solvente sólido para as espécies moleculares estudadas.

O uso de ultramicroeléctrodos, quer para o estudo de velocidades elevadas de transporte de massa, capacitâncias de dupla camada e perdas óhmicas baixas, quer para a detecção de materiais numa área ou quantidade de solução muito pequenas, pode ser efectuado nestes solventes altamente resistivos [490]. A avaliação de coeficientes de difusão e de concentrações de determinadas espécies em estudo [490, 494] pode ser facilmente efectuada usando este meio, uma vez que a difusão daquelas é suficientemente lenta.

▪ Outra aplicação importante e relativamente recente dos electrólitos poliméricos é nas células de combustível.

As células de combustível à base de membranas electrolíticas de polímero (PEM) são basicamente conversores de energia electroquímica que produzem energia eléctrica do gás hidrogénio como combustível e oxigénio como comburente, sendo a água, o único produto da reacção. O electrólito é constituído por um polímero e os eléctrodos são compostos por carbono e partículas de platina que funcionam como catalizador. A capacidade de produção de energia eléctrica mantém-se enquanto se fornecer o combustível e o oxidante.

Este tipo de células de combustível, com baixas temperaturas de funcionamento, energias específicas elevadas e aceitáveis níveis de miniaturização, são sistemas de energia promissores para o uso como baterias de veículos de transporte e para aplicações estacionárias e portáteis [495, 496].

O Nafion, membrana polimérica de ácido poli(perfluorosulfónico), é a membrana mais utilizada em células de combustível de electrólito polimérico [497-505], apresentando boa estabilidade química, boa resistência mecânica, elevada condutividade iónica (quando hidratada adequadamente), número de transporte catiónico próximo da unidade, condutividade electrónica nula e permeabilidade aos gases relativamente baixa [506]. No entanto, tem havido tentativas de desenvolvimento de electrólitos poliméricos alternativos, uma vez que o Nafion apresenta também algumas desvantagens como sejam a deficiente condução iónica para condições de baixa humidade e/ou elevadas temperaturas, a susceptibilidade à degradação química para elevadas temperaturas e a secagem durante o funcionamento da pilha (devido ao arrastamento de água pelos protões) originando destruição dos canais condutores. Para além disto, apresenta também um elevado custo.

Assim surgiram outras membranas com propriedades semelhantes ou superiores às do Nafion, nomeadamente as membranas “BAM3G” (membranas baseadas em copolímeros de trifluoroestireno sulfonados) e as membranas “Raipore” (membranas de poli(tetrafluoroetileno) com ácido poli(estirenosulfúrico) (tipo R-1010) ou com um copolímero de tetrafluoroetileno com perfluoropropileno (tipo R-4010) nas cadeias laterais) [507].

Estudos na gama de temperaturas 80-160°C a membranas de poliéter-éter-cetona sulfonadas (S-PEEK) foram também já efectuados com bons resultados [500]. Polímeros aromáticos com funcionalização por grupos ácido, foram desenvolvidos também tal como os S-PEEK para aplicação em células de combustível. São os casos das polisulfonas [508, 509], dos poliéteres arílicos [510], dos poli(p-fenílicos) [511] e das poliimidaz sulfonadas (SPI's) [512]. Destes, as SPI's são dos electrólitos mais promissores. Um copolímero de poliimida

sulfonada contendo grupos fluorenilo, mostrou a 120°C uma condutividade protónica de  $1.67\text{Scm}^{-1}$ , valor mais elevado até agora reportado [503] e de uma ordem de grandeza mais elevado que o obtido com o Nafion [511].

As características desejadas para a membrana para obter elevados níveis de desempenho são condutividade específica elevada ( $>0.1\text{Scm}^{-1}$ ), boa retenção de água nas condições de operação da célula de combustível, tempos de vida longos (mais que 5 anos) e baixo custo (para uma espessura de  $100\mu\text{m}$ , a meta para o custo da membrana é de menos de  $200\text{ dólares/m}^2$ ) [514].

# Capítulo II

## Técnicas Experimentais. Fundamentos Teóricos

---

### 1. Espectroscopia de Impedância Electroquímica

#### 1.1. Introdução

A técnica da espectroscopia de impedância electroquímica (*EIS-Electrochemical Impedance Spectroscopy*, em inglês) é um método poderoso para a caracterização de muitas propriedades dos electrólitos e das suas interfaces com os eléctrodos condutores electrónicos. O meio e a interface de qualquer material sólido ou líquido, quer seja iónico, semiconductor, electrónico-iónico misto ou mesmo isolante (dieléctrico) podem ser estudados. Esta técnica permite separar no domínio da frequência (se esta for utilizada numa gama suficientemente larga) a contribuição de vários processos físicos como sejam a reacção de eléctrodo na interface eléctrodo/electrólito, a formação de filmes passivantes no eléctrodo, e outros, cada um deles caracterizado pela sua constante de tempo. A determinação da condutividade iónica é talvez a mais comum e também a mais simples aplicação da espectroscopia de impedância electroquímica. A utilização dos métodos de corrente alterna (c.a.) permite eliminar correctamente tanto a polarização do eléctrodo do sistema electroquímico, como em certas circunstâncias retirar os efeitos de limite de grão que origina uma falsa dispersão de frequências. A condutividade está relacionada com a difusão num gradiente de concentrações e a espectroscopia de impedância electroquímica tem sido usada também para determinar coeficientes de difusão numa variedade de sistemas electroquímicos, incluindo membranas, filmes finos de óxido [515] e ligas. Outros parâmetros respeitantes ao meio ou solução do sistema que podem ser obtidos através desta técnica são por exemplo a constante dieléctrica, mobilidades de carga e concentrações de equilíbrio das espécies carregadas. A outra grande área de aplicação da espectroscopia de impedância electroquímica diz respeito à interface eléctrodo/material e podem ser determinados parâmetros como sejam constantes de velocidade de reacção de adsorção, capacidade da região de interfase e coeficiente difusional de espécies neutras no próprio eléctrodo [516]. A aplicação desta técnica tem sido notória nos mais diversos campos, como sejam a corrosão [517, 518], a electrocristalização de metais, as baterias [519] e a fotoelectroquímica. O emprego desta técnica tem-se efectuado também no campo dos electrólitos sólidos [520], sobretudo na caracterização de electrólitos cerâmicos [521, 522],

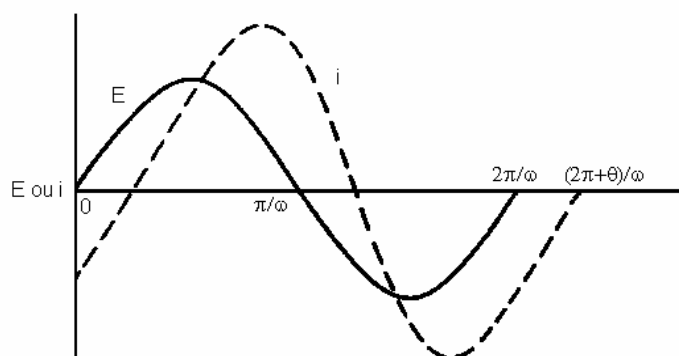


poliméricos [205, 522] e vítreos [522]. A enorme potência da técnica de impedância electroquímica, quer em análise mecanística, quer em análise cinética, é ilustrada noutros exemplos publicados [523-526].

### 1.2. Fundamentos

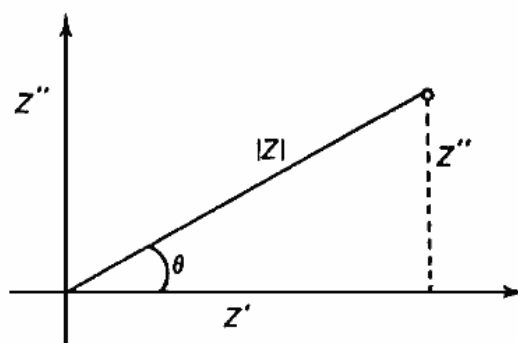
O princípio da técnica de impedância electroquímica consiste em sobrepor um pequeno sinal sinusoidal  $E = \Delta E \sin(\omega t)$  à frequência  $f = \omega/2\pi$ , ao potencial de equilíbrio  $E_0$  do sistema, e estudar a evolução da fase e a amplitude da resposta, *i.e.*, da corrente resultante  $i = \Delta i \sin(\omega t + \theta)$  (ou vice-versa, *i.e.*, aplicar uma corrente e medir a diferença de potencial resultante [527]), em função da frequência.  $\theta$  representa o ângulo da fase correspondente à diferença de fase entre o potencial sinusoidal aplicado e a corrente sinusoidal resultante.

Na figura 16 encontra-se a representação sinusoidal da relação entre os sinais de corrente e potencial alternados, à frequência  $\omega$ .



**Fig.16:** Representação sinusoidal do potencial e corrente alternados [528].

A impedância complexa correspondente, obtida variando o sinal de pulsação  $\omega$ , é expressa pela deslocação do vector  $Z$ , caracterizado pelo seu módulo,  $|Z| = \Delta E/\Delta i$ , que representa a oposição ao fluxo de cargas e pelo ângulo de fase  $\theta$  ou pelos seus componentes real e imaginário,  $Z'$  e  $Z''$ , projectados nos eixos  $x$  e  $y$  do plano complexo (figura 17).



**Fig.17:** Impedância representada no plano complexo.


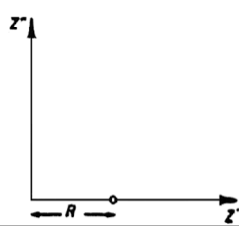
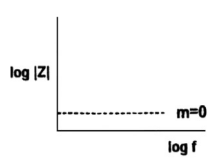

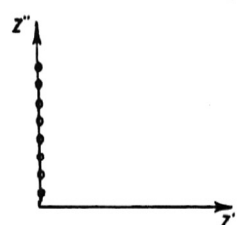

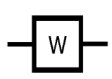
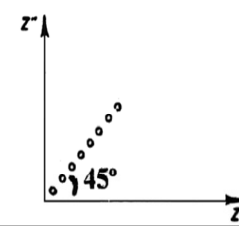
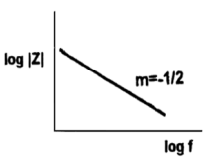

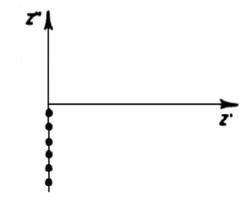
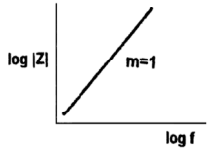
Uma das representações da variação da impedância com a frequência é uma extensão do diagrama anterior pois usa esta como variável. Consiste numa série de pontos, cada um representando a magnitude e direcção do vector impedância a uma frequência particular. Outra das representações da resposta ao sinal aplicado, é o diagrama de Bode, onde o logaritmo do módulo da impedância  $\log |Z|$  e o ângulo de fase,  $\theta$ , são representados em função do logaritmo da frequência,  $\log f$ .

Na figura 18 apresentam-se os espectros de impedância no plano complexo e os diagramas de Bode das impedâncias resultantes, para os casos de sistemas electroquímicos constituídos por elementos eléctricos puros.

Resumidamente, pode-se dizer que uma resistência pura tem unicamente uma contribuição real da impedância, independente da frequência, pois  $Z=R$  e  $\theta=0$  e um condensador ou indutor (bobina) têm apenas contribuições imaginárias dependentes da frequência do sinal, sendo as equações das impedâncias destes elementos dadas por, respectivamente:  $Z = 1/j\omega C$  e  $Z = j\omega L$ .

Na maioria dos casos práticos, a célula electroquímica é melhor representada por uma combinação em série e em paralelo de elementos do circuito eléctrico, o chamado circuito equivalente, cujo comportamento perante a pequena excitação sinusoidal é o mesmo do sistema real.

Neste circuito, uma resistência representa um caminho de condução de cargas e pode ter em conta a condutividade do electrólito ou mesmo um passo químico associado com uma reacção de eléctrodo [529]. Semelhantemente, condensadores e bobinas estão geralmente associados com regiões de polarização de cargas espaciais e com processos de adsorção específica e de electrocristalização no eléctrodo.

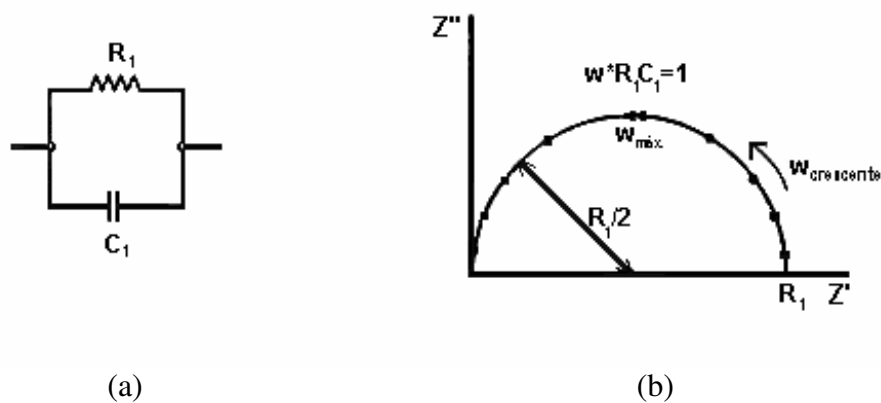
Elemento eléctrico	Espectro de impedâncias no plano complexo	Diagrama de Bode
<u>Resistência</u> 		
<u>Condensador</u> 		
<u>Componentes Warburg</u> 		
<u>Bobina</u> 		

**Fig.18:** Espectros de impedância no plano complexo e diagramas de Bode para elementos eléctricos puros. Nos diagramas de Bode,  $m$  é o declive da recta.

Uma das respostas mais frequentemente presentes em resultados de impedância electroquímica tanto para sólidos como para líquidos é a apresentada na figura 19 de um circuito RC.

Existem sempre dois elementos de circuito para qualquer sistema eléctrodo/electrólito com interesse físico. São eles a capacitância geométrica  $C_g=C_1$ , e a resistência do meio ou electrólito  $R_1$ , encontrando-se estas quantidades que fazem parte da resposta do meio, em paralelo. Estes elementos dão origem a uma constante de tempo

$\tau_1=R_1C_1$ , o tempo de relaxação dieléctrica do material base do sistema, o electrólito, que pode ir de um segundo para sólidos e líquidos de elevada resistividade, a menos de  $10^{-9}$  segundos para electrólitos de elevada condutividade [530]. Normalmente, esta constante de tempo é a mais pequena das constantes de tempo de interesse e é muitas vezes tão pequena que para o valor de frequência angular aplicada mais elevado,  $w_{m\acute{a}x}$ , é satisfeita a condição  $w_{m\acute{a}x} \tau_1 \ll 1$  e o arco da figura 19-(b) devido ao meio, aparece muito pouco ou mesmo não aparece na gama de frequências aplicada (normalmente de  $10^{-4}$  a  $10^6$ - $10^7$  Hz [531], utilizando equipamento de medida automática). Uma vez que  $w^*\tau_1=1$ , sendo  $w^*$ , a frequência angular para a qual o valor  $Z''$  da semicircunferência é máxima, a curva é quase totalmente obtida, apenas quando  $w_{m\acute{a}x} \tau_1 \gg 1$ .



**Fig.19:** Circuito RC (a) e sua impedância representada no plano complexo (b).

A impedância total de um circuito equivalente em que os elementos estão ligados em série, é a soma das impedâncias individuais. Quando os elementos estão ligados em paralelo, não são as impedâncias que são aditivas, mas sim as suas admitâncias.

Assim, a admitância do circuito paralelo RC da figura 19-(a) é dada pela soma:

$$Y = \frac{1}{R_1} + jwC_1 \quad (47)$$

pelo que a impedância total será dada por:

$$Z = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} \quad (48)$$

Racionalizando este resultado, virá:

$$Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \quad (49)$$

e

$$Z'' = \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \quad (50)$$

Por manipulação matemática chega-se a:

$$\left(Z' - \frac{R_1}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2 \quad (51)$$

equação de uma semicircunferência ( $Z'' \geq 0$ ) centrada em  $Z' = R_1/2$ , com diâmetro  $R_1$  (figura 19-(b)).

Determinados os parâmetros  $R_1$  e  $C_1$  experimentais podem estimar-se valores de condutividade, velocidades de reacção farádica, tempos de relaxação e capacidades interfaciais [516].

Uma vez que os sistemas reais são distribuídos no espaço, assim como frequentemente as suas propriedades, é necessário incluir um ou mais elementos distribuídos no circuito equivalente. São elementos que não podem ser representados por um número finito de componentes de circuito ideais mas agrupam a resposta de um processo distribuído numa expressão única.

Existem dois tipos de distribuição relacionados (mas de modo diferente) à extensão espacial finita de um sistema real. Um está associado directamente com processos não locais, como a difusão, que pode ocorrer mesmo num material completamente homogéneo, e onde as propriedades físicas, como as mobilidades da carga, são as mesmas em qualquer local. O outro tipo de distribuição provém do facto das propriedades do material serem elas próprias muitas vezes distribuídas. Por exemplo, a interface eléctrodo sólido/electrólito sólido ao nível microscópico não é muitas vezes uma superfície macia e uniforme. Contém um número elevado de defeitos de superfície, heterogeneidades na carga local, regiões de duas e três fases, espécies adsorvidas e variações na composição e estequiometria. As contribuições da resistência e capacidade da reacção diferem com a posição do eléctrodo e

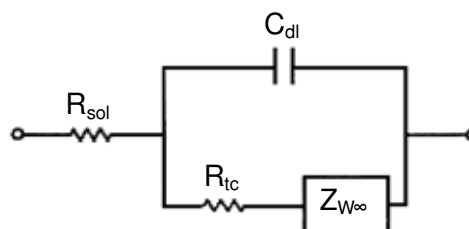
variam dentro de uma dada gama à volta de um valor médio, mas apenas os seus efeitos médios ao longo de toda a superfície de eléctrodo podem ser observados. A impedância macroscópica que depende por exemplo da distribuição da velocidade da reacção através dessa interface é medida como uma média ao longo de todo o eléctrodo. Por exemplo, quando uma dada constante de tempo associada com um processo de interface ou do meio, é termicamente activada com uma distribuição de energias de activação [532, 533], passa-se de uma simples resistência ou condensador ideal em série ou paralelo para um elemento de impedância distribuído, que exhibe uma resposta em frequência mais complicada que um processo de constante de tempo RC não distribuído [516].

Um destes elementos é o chamado elemento de fase constante (pois a característica da sua impedância é ter um ângulo de fase independente da frequência). É descrito pela fórmula geral da sua admitância [516, 531, 534]:

$$Y=A_0 (j\omega)^n = A_0\omega^n [\cos(n\pi/2)+j \operatorname{sen}(n\pi/2)] \quad (52)$$

onde  $A_0$  e  $n$  são parâmetros independentes da frequência, normalmente dependentes da temperatura e  $0 \leq n \leq 1$ . É de notar que para  $n=1$ , este elemento descreve uma capacitância ideal e para  $n=0$ , uma resistência ideal. Quando  $n=0.5$ , representa a resposta de Warburg "infinita" [535], ou seja, a sua impedância é obtida a partir da solução da 2ª lei de Fick, para a difusão uniforme num espaço semi-infinito [516]. No entanto, esta é uma situação fisicamente não real (embora tenha sido largamente usada em estudos de impedância electroquímica). Quando o valor de  $n$  é diferente dos descritos acima, pensa-se que a impedância deste elemento provém devido à presença de heterogeneidades do sistema eléctrodo/electrólito [536] ou devido a difusão não linear.

O primeiro elemento distribuído introduzido na electroquímica foi a já mencionada impedância de Warburg "infinita" e que faz parte do conhecido circuito equivalente devido a Randles [529], descritivo de uma reacção simples de transferência de carga de um passo único, com controlo misto de difusão [529, 537]. Na figura 20 encontra-se representado esse circuito, onde  $R_{sol}$ , é a resistência do meio ou solução,  $R_{tc}$ , a resistência da reacção de transferência de carga,  $C_{dl}$ , a capacitância da dupla camada difusa e  $Z_{W\infty}$ , a impedância de Warburg "infinita".



**Fig.20:** Circuito equivalente de Randles.

A resposta de Warburg geral ( $Z_W$ ) para o movimento de cargas numa região de dimensão finita de um electrólito sólido foi identificada e discutida em vários trabalhos de MacDonald [438, 530, 538].

A expressão para  $Z_W$  para uma partícula não carregada difundindo numa região de dimensão  $l_e$ , finita, que poderá ser a espessura de um eléctrodo [516] é:

$$Z_W = R_{d0} [\tanh(\sqrt{js}) / \sqrt{js}] \quad (53)$$

onde  $s = l_e^2 (w/D)$ ,  $D$  é o coeficiente de difusão da partícula que difunde e  $R_{d0}$  é a resistência de difusão, limite de  $Z_W (w)$  quando  $w \rightarrow 0$ . Por expansão de séries mostra-se que quando  $s \ll 3$ ,  $Z_W$  aproxima-se à descrição de um circuito paralelo entre a resistência,  $R_{d0}$  e a capacitância,  $C_{d0}$  dada por:

$$C_{d0} = l_e^2 / 3DR_{d0} \quad (54)$$

No plano complexo,  $Z_W$  dá origem assim a uma região inicial com uma recta de declive unitário ( $\theta = 45^\circ$ ), chega a um valor máximo de  $-Z'' \sim 0.417R_{d0}$  a  $s \sim 2.53$  e começa a decrescer para o eixo real, aproximando-se verticalmente, devido ao circuito paralelo  $R_{d0}C_{d0}$ .

Quando  $s \gg 3$ ,  $Z_W$  aproxima-se de  $Z_{W\infty}$ , dado por [516]:

$$Z_{W\infty} = R_{d0} / \sqrt{js} = (R_{d0} / l_e) (2w/D)^{-1/2} (1-j) \quad (55)$$

mostrando claramente a resposta a  $45^\circ$  de  $Z_{W\infty}$ .

Definindo a espessura da difusão dependente da frequência como  $l_d \equiv \sqrt{D/w}$ , tem-se que quando  $l_d \ll l_e$ , *i.e.*, quando a espessura da difusão é muito menor que toda a região disponível para este processo, por exemplo a elevadas frequências, então a resposta  $Z_{W\infty}$  é encontrada. Quando  $l_d$  se começa a aproximar de  $l_e$ , então  $Z_{W\infty}$  deve ser substituído por  $Z_W$ , pois a difusão começa a ficar limitada e a resposta de  $Z_{W\infty}$  já não é apropriada.

O aparecimento da resposta expressa pela equação (53) foi feito pela primeira vez em 1953 por MacDonald [539]. O tratamento geral desta resposta, associada a uma reacção rápida no eléctrodo, no caso de uma célula electroquímica constituída por um electrólito com dois iões móveis e eléctrodos planos paralelos bloqueantes para um ião e não bloqueantes para o outro (descarregando este a uma velocidade muito elevada-teoricamente infinita-no eléctrodo, atravessando a interface electrólito/eléctrodo e penetrando no eléctrodo [540]), deu origem ao espectro de impedâncias apresentado na figura 11-(d) (capítulo I) [436, 438].

A impedância  $Z_d$ , dada por MacDonald para esta situação, é [436]:

$$Z_d = R_b \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\tanh \alpha}{\alpha} \quad (56)$$

com

$$\alpha^2 = \frac{j2\pi f l^2}{D_s} \quad (57)$$

onde  $\mu_1$  é a mobilidade do ião que participa na reacção de eléctrodo,  $\mu_2$ , a mobilidade do outro ião,  $l$ , a espessura do electrólito (complexo polimérico) e  $D_s$ , o coeficiente de difusão do sal dissolvido.

Quando  $\alpha \rightarrow 0$  ( $f \rightarrow 0$ ),  $Z_d \rightarrow Z_d(0) = R_b \mu_2 / \mu_1$ , a largura do arco difusional (3º arco da figura 11-(d)). Uma vez que  $\alpha$  é proporcional à espessura do electrólito, o estado estacionário pode ser conseguido apenas a frequências razoavelmente baixas para filmes muito finos.

Propriedades como a condutividade e a constante dieléctrica do electrólito podem ser obtidas através das expressões da capacitância geométrica da célula,  $C_g$  e da resistência do electrólito,  $R_b$ . Assim, tem-se [516, 540]:

$$C_g = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{l} \quad (58)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dieléctrica efectiva do electrólito,  $\epsilon_0$ , a permitividade do vácuo e  $A$ , a área do eléctrodo. A resistência do electrólito é dada por:

$$R_b = \frac{l}{A\sigma} \quad (59)$$

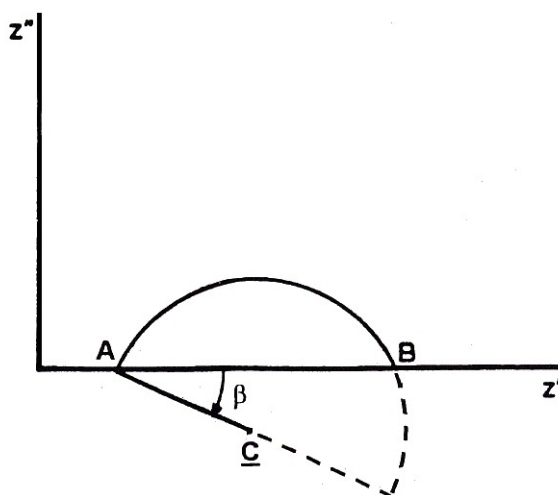
onde  $\sigma$  é a condutividade do electrólito.

A semicircunferência que aparece a frequências intermédias devido à transferência de carga nas reacções de eléctrodo, raramente aparece centrada no eixo real do plano complexo. Existem duas perturbações comuns que podem dar origem a este facto.

Uma delas é a sobreposição de arcos devido às correspondentes constantes de tempo médias de relaxação serem muito próximas umas das outras (duas ou mais ordens de grandeza [516]), fazendo com que a relaxação correspondente à transferência de carga venha afectada e a semicircunferência correspondente apareça distorcida.



Outro dos problemas que pode acontecer é a existência de elementos distribuídos do sistema eléctrodo/electrólito, que provoca a distribuição contínua ou discreta dos tempos de relaxação ou constantes de tempo à volta de um valor médio único [516]. A repartição das constantes de tempo é normalmente explicada pela rugosidade da superfície dos eléctrodos [541] e/ou porosidade dos mesmos [542]. Cole e Cole [534] foram os primeiros autores a observar o aparecimento de semicircunferências abatidas em sistemas reais. A avaliação da influência deste fenómeno é efectuada através da medição do ângulo de depressão  $\beta$ , parâmetro relacionado com a dimensão da distribuição do tempo de relaxação considerado. Esta medição faz-se admitindo que o centro da semicircunferência perfeita se encontra abaixo do eixo real (figura 21).



**Fig.21:** Representação no plano complexo da semicircunferência abatida por efeito da depressão de Cole-Cole [534].

Enquanto autores como Hladky e colaboradores [543] atribuem como valor para a resistência de transferência de carga,  $R_t$ , o valor do comprimento da corda AB, Lemaitre e seus colaboradores [544] derivaram uma fórmula, através de manipulações matemáticas e gráficas para o cálculo do valor de  $R_t$ , que admitem ser o diâmetro da semicircunferência inclinada de centro C (figura 21).

Para além disto, quando o somatório das mobilidades das cargas negativas do electrólito é muito diferente do somatório das mobilidades das cargas positivas, existe também alguma depressão no arco correspondente à transferência de carga [438].

Embora seja mais frequente que as propriedades de interface sejam distribuídas, especialmente para materiais homogêneos e cristais simples [545], também as propriedades do meio ou electrólito por vezes o são. Neste caso, também a semicircunferência devido à resposta de impedância do electrólito, pode apresentar distorção. Uma das causas possíveis é a existência de heterogeneidades em muitos complexos poliméricos que contêm regiões não condutoras, fazendo com que a dimensão do caminho seguido pela corrente seja superior à separação dos eléctrodos. As diferentes fases que existem normalmente nestes materiais constituem mais barreiras à passagem da corrente, portanto mais resistências a serem vencidas por esta.

Na ausência de uma teoria microscópica completamente adequada que leve à depressão das semicircunferências no plano de impedâncias, tornou-se habitual o uso de uma função ZARC [516, 545] que descreve a depressão analiticamente:

$$Z_{ZARC} = Z'_{ZARC} + Z''_{ZARC} = \frac{R_0}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (60)$$

com  $\tau$ , a constante de tempo do sistema e  $0 \leq \alpha \leq 1$ .

Esta equação que representa um elemento de circuito distribuído unificado e que pode ser interpretado em termos de distribuição de tempos de relaxação do mesmo modo que no sistema dieléctrico de Cole-Cole [534], pode também ser considerado como um elemento de circuito composto, a combinação de um elemento de fase constante (equação (52)) e uma resistência, em paralelo [516], resultado que é observado quando se põe  $R_0 A_0 = \tau^{1-\alpha}$ . No entanto, embora esta função tenha sido utilizada para ajustar dados consideráveis, tal como o elemento de fase constante não é fisicamente razoável nos extremos da frequência. Qualquer sistema real linear com propriedades de material invariáveis com o tempo, deve ter um tempo de relaxação mais curto (diferente de zero) e um tempo de relaxação mais longo (diferente de infinito) [532]. Assim, a frequências suficientemente elevadas e suficientemente baixas, a resposta de um sistema condutor deve reduzir-se ao de uma simples resistência e um simples condensador em paralelo (sem efeitos de elementos distribuídos). Isto requer que quando  $\omega \rightarrow 0$ ,  $[1 - (Z'/R)] \propto \omega^2$  e  $-Z'' \propto \omega$ , enquanto que quando  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z' \propto \omega^{-2}$  e  $-Z'' \propto \omega^{-1}$ . A função ZARC não satisfaz estas condições, as quais são muitas vezes importantes apenas fora da gama limitada de frequências de muitas medidas de espectroscopia de impedância electroquímica [545].

O arco correspondente à difusão também muitas vezes apresenta o ângulo de fase diferente de  $45^\circ$ , valor correspondente ao comportamento ideal, na zona de frequências mais elevadas. Nestes casos, a impedância de difusão  $Z_d$  deve ser substituída por um elemento de

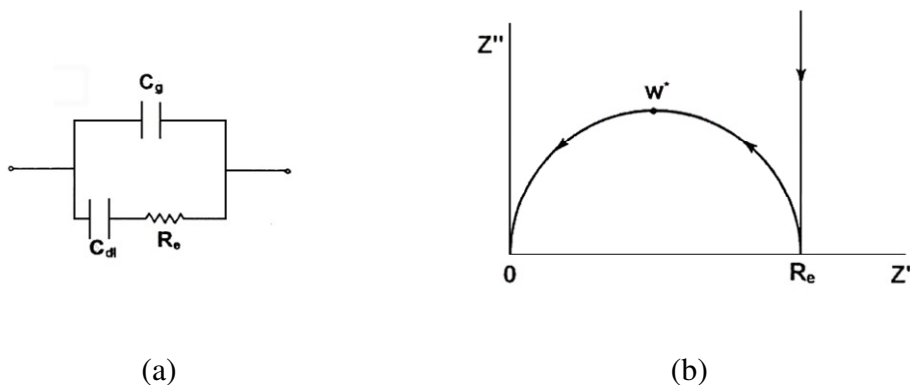
fase constante mais geral, a impedância de difusão não uniforme ( $Z_{\text{dnu}}$ ) numa região de dimensão finita, que poderá ter como expressão [516]:

$$Z_{\text{dnu}} = R_0 \tanh [A_0 R_0 (j\omega)^\psi] / [A_0 R_0 (j\omega)^\psi] \quad (61)$$

onde  $R_0$ , pode ser  $R_b$  para o comportamento do electrólito e  $0 < \psi < 1$ . Os outros parâmetros têm o significado já descrito anteriormente. Para  $\psi = 0.5$ , esta expressão reduz-se a  $Z_W$  quando  $A_0 = l_e / R_0 \sqrt{D}$ .

O recurso a células electroquímicas, em que os eléctrodos constituintes de material não reactivo, são do tipo bloqueante ou polarizável, *i.e.*, reversíveis a electrões, mas irreversíveis a iões, tem sido prática frequente tanto em electroquímica do estado aquoso, como do estado sólido.

O circuito equivalente e o espectro de impedância no plano complexo previsto por MacDonald para esta situação completamente bloqueante são apresentados na figura 22.



**Fig.22:** Circuito equivalente (a) e espectro de impedâncias no plano complexo, previsto para o caso do uso de eléctrodos completamente bloqueantes numa célula electroquímica com ausência de adsorção específica (b) [540].

A combinação paralela  $R_e C_g$  do circuito equivalente, resulta dos fenómenos de migração iónica dos iões constituintes do complexo polimérico, electrólito em estudo, e da polarização dieléctrica do polímero de cargas imóveis do electrólito se encontrarem fisicamente em paralelo, quando o campo alterno é criado pela aplicação da diferença de

potencial à célula, ficando os eléctrodos alternadamente carregados positiva e negativamente.

A capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$ , é constituída pela combinação em série de duas capacitâncias, cada uma associada a cada interface da célula homogénea (eléctrodos idênticos).

A impedância total do sistema,  $Z_t$ , é dada assim pela soma das impedâncias devidas ao electrólito,  $Z_i$  e aos eléctrodos,  $Z_e$ .

Uma vez que

$$Z_i = \left( \frac{1}{R_e} + j\omega C_g \right)^{-1} \quad (62)$$

e

$$Z_e = \frac{-j}{\omega C_{dl}} \quad (63)$$

virá, após racionalização da equação (62),

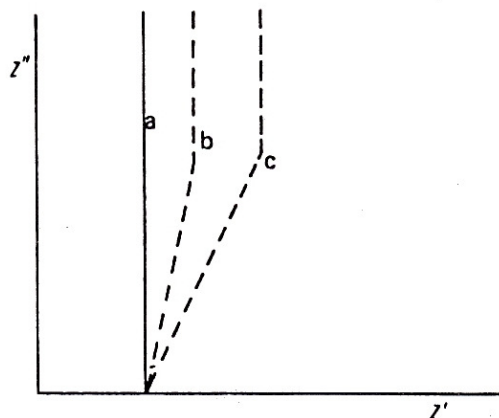
$$Z_i = Z_i + Z_e = R_e / [1 + (\omega R_e C_g)^2] - j \{ \omega R_e^2 C_g / [1 + (\omega R_e C_g)^2] + 1 / \omega C_{dl} \} \quad (64)$$

Assim, a frequências elevadas, a parcela devida à resposta dos eléctrodos,  $Z_e$ , é insignificante relativamente à contribuição da impedância do electrólito, pelo que a impedância total do sistema é representada no plano complexo por uma semicircunferência que cruza o eixo real no valor da resistência do electrólito,  $R_e$ , e cujo valor máximo corresponde à frequência  $\omega^* = 1/R_e C_g$  (figura 22). A baixas frequências, o circuito equivalente reduz-se à combinação em série de  $R_e$  e  $C_{dl}$ , e a impedância total do sistema representa-se no plano complexo como uma linha vertical deslocada da origem do eixo real de uma distância  $R_e$  (figura 22).

A condutividade e a constante dieléctrica do electrólito são determinados como anteriormente, uma vez que as equações (58) e (59) também se aplicam neste caso.

Devido à natureza não uniforme da maioria das superfícies metálicas provocada pela existência de rugosidades (limites de grão, sulcos, etc), a resposta da impedância a baixas frequências desvia-se do comportamento ideal apresentado na figura 22-(b), para o caso de eléctrodos planos, verificando-se nos casos reais, um ângulo de fase a estas frequências inferior a 90°. Na figura 23, mostra-se o efeito da rugosidade superficial dos eléctrodos, omitindo-se a semicircunferência devido a  $C_g$  e  $R_e$ . De Levie foi um dos primeiros autores

que previu que as superfícies porosas e rugosas levariam a um decréscimo do valor do ângulo de fase quando comparado com uma superfície plana [546].



**Fig.23:** Efeito da rugosidade superficial dos eléctrodos na impedância dos electrólitos sólidos. a- Eléctrodos planos; b e c- Eléctrodos de superfície rugosa (em c, mais rugosa que em b) [540].

Este efeito é provocado pela distribuição não uniforme da corrente devido às irregularidades dos eléctrodos, causando uma queda de potencial não uniforme no electrólito, próximo da superfície.

Bidóia e seus colaboradores mostraram através do estudo do sistema Pt/HClO<sub>4</sub>, que à medida que a rugosidade da superfície do eléctrodo aumenta, aumentando a área efectiva, maior é o desvio mencionado [547]. Esta observação derivou da correlação linear encontrada entre o expoente n do elemento de fase constante,  $Q(j\omega)^{-n}$ , associado à dispersão de frequências da impedância deste sistema na região da dupla camada [547-549] e o inverso do factor de rugosidade superficial. Este elemento de fase constante, faz parte da resposta de impedância de uma interface metal idealmente polarizável/solução, através da equação [550]:

$$Z(\omega) = R + Q(j\omega)^{-n} \quad (65)$$

onde n é um número que quantifica o desvio da resposta de impedância de uma resposta puramente capacitiva, apenas encontrada idealmente para eléctrodos completamente planos,

onde  $n=1$  e  $Q=1/C$ . Os outros parâmetros têm o significado usual, já descrito anteriormente. Enquanto De Levie previu teoricamente para sistemas aquosos com um eléctrodo idealmente poroso, o valor limite do ângulo de fase como sendo de  $\theta=45^\circ$  [546] ( $n=0.5$ ), foram encontrados valores mínimos para este parâmetro de  $72.3^\circ$ , com o uso de eléctrodos de platina porosos em soluções sólidas [547]. Existe no entanto outra proposta que refere que a aparência do elemento de fase constante está relacionada com a forma da rugosidade superficial [547].

Também nesta situação onde os eléctrodos são totalmente bloqueantes, se a razão entre as mobilidades dos catiões e dos aniões for muito diferente da unidade, as curvas a baixa frequência não são inteiramente verticais, mesmo no caso teórico de uma superfície totalmente plana [438]. Outras fontes que podem dar origem a este resultado é a existência de adsorção específica ou de recombinação [521].

As condições limite de Chang-Jaffé estão por detrás de todos os resultados teóricos obtidos por MacDonald, autor dos trabalhos [437, 438, 530, 531, 538, 545] que serviram como base de apresentação da aplicação desta técnica nomeadamente para o caso da utilização de eléctrodos não bloqueantes a apenas um dos iões móveis do electrólito polimérico e para o caso de eléctrodos bloqueantes aos iões do electrólito.

Estas condições envolvem a aproximação física que a corrente originada pela reacção de um transportador de carga de uma dada espécie é proporcional ao excesso de concentração dessa espécie na interface. Embora não sejam realistas quando comparadas com a equação de Butler-Volmer pois desprezam completamente o tamanho finito dos transportadores de carga (*i.e.*, a dupla camada compacta), assumindo-os como cargas pontuais e em que é assumido que a velocidade de transferência de carga não depende da concentração local dos produtos de reacção do eléctrodo, podem ser aplicadas sem introdução de grandes erros quer as cargas móveis sejam electrões, buracos, iões, lacunas ou interstícios. No caso de electrólitos, são particularmente apropriadas para reacções redox de 1<sup>a</sup> ordem, onde um ou mais electrões podem participar na reacção, dependendo da valência do ião reactivo [437]. Outras aproximações efectuadas por MacDonald e que derivaram também do trabalho de Friauf [551] foram: (1) O electrólito é constituído por um dieléctrico contínuo e pelas cargas pontuais. (2) Os efeitos de aceleração são desprezados, pelo que é assumido que os iões chegam à sua velocidade terminal espontaneamente quando sujeitos ao campo aplicado. Esta suposição é provavelmente quebrada a elevada frequência ( $>10^8$  Hz [540]). (3) Os efeitos de Debye-Hückel são desprezados, *i.e.*, a distribuição dos contraíões e coiões à volta do ião sob consideração não é tida em conta.

Existe a introdução de apenas um pequeno erro (que se torna zero à frequência zero) em muitas situações de estado sólido, ao se negligenciar a dupla camada compacta [516]. No

entanto, MacDonald e Franceschetti já tiveram em conta os efeitos desta camada, através de um modelo geral em que os modelos de carga pontual e do ião de tamanho finito [540, 552] são apresentados como limites. A acumulação de produtos de reacção do eléctrodo pode ser desprezada quando (a) o produto é um átomo metálico o qual é rapidamente incorporado no eléctrodo do mesmo metal, (b) o produto é um átomo gasoso que entra em equilíbrio com a atmosfera ambiente muito rapidamente, ou (c) o produto é solúvel no electrólito ou eléctrodo e difunde-se para longe da interface muito rapidamente. Se a acumulação das espécies do produto não é eliminada por um destes processos, mas o transporte do produto é governado por difusão e portanto é independente do campo eléctrico, pode ainda ser incorporado na condição limite de Chang-Jaffé através de um artifício de uma constante de velocidade de reacção complexa dependente da frequência [516]. As condições limite, embora não completamente gerais, cobrem de um modo simples e natural, a gama completa de eléctrodos totalmente bloqueantes a eléctrodos não bloqueantes para cada espécie de transportador de carga [437]. A teoria mais completa usando estas condições, e aplicável a materiais sólidos ou líquidos entre eléctrodos planos, paralelos e idênticos, apareceu em 1978 [538], dando origem a uma expressão para a impedância total muito complicada devido à sua generalidade, envolvendo mobilidades, números de valência e parâmetros de descarga arbitrários. A solução inclui os cinco processos importantes: separação de carga perto de uma interface, adsorção-desorção, transferência de carga num eléctrodo, transporte de massa (efeitos de difusão) e geração-recombinação intrínseca-extrínseca [531, 538].

As idealizações envolvidas no modelo incluem a aproximação usual que os coeficientes de difusão são independentes do campo e posição, o uso das condições limite simplificadas de Chang-Jaffé e a omissão de todos os efeitos de camadas interna e tamanho iónico finito.

### 1.3. Comentários

Um dos aspectos mais atractivos da espectroscopia de impedância electroquímica como instrumento para a investigação de propriedades eléctricas e electroquímicas de materiais e sistemas, é a ligação directa que existe frequentemente entre o comportamento de um sistema real e o de um circuito modelo ideal consistindo em componentes eléctricos discretos, isto porque as leis fundamentais que ligam carga e potencial, e que definem as propriedades de sistemas lineares, não são alteradas ao se passar de materiais electrónicos para iónicos. No entanto, há que ter em atenção o uso indiscriminado destas analogias. Apenas nos circuitos mais simples existe uma correspondência biunívoca entre estes e a descrição dos dados experimentais, *i.e.*, na prática em sistemas mais complexos, o diagrama

de impedâncias obtido por aplicação da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica, pode corresponder a mais que um circuito equivalente, pelo que a interpretação dos resultados experimentais com base na simulação daqueles deve ser efectuada com prudência.

No trabalho de MacDonald e Hurt onde foram discutidos alguns circuitos equivalentes envolvendo um ou mais elementos de circuito distribuídos, que podem descrever a resposta a.c. tanto de sistemas sólidos como de líquidos, encontraram-se dois circuitos equivalentes estruturalmente diferentes que se podiam simular um ao outro bastante bem sob certas condições [545]. Logo, para além da qualidade do ajuste que pode ser efectuado por exemplo utilizando a técnica de *fitting* "Non-Linear Least Squares" [553], que ajusta simultaneamente todos os parâmetros do circuito equivalente, modelo da resposta de impedância obtida do sistema, é necessária informação adicional para se efectuar a melhor escolha do circuito de *fitting*.

O efeito da geometria na distribuição da corrente é outra das limitações à exacta correspondência entre os circuitos equivalentes e os sistemas electroquímicos. Por exemplo, a distribuição da corrente é indiscutivelmente importante no comportamento de electrólitos sólidos policristalinos, tal como o efeito da rugosidade na impedância interfacial.

Outra limitação é a anomalia frequentemente observada, onde várias propriedades electroquímicas como por exemplo a condutividade e a capacitância interfacial, apresentarem desvios significativos relativamente à sua independência com a frequência. Embora se tenha vindo a conseguir parametrizar esta dispersão de frequências e se tenham sugerido certas formas gerais, ainda não surgiu uma descrição microscópica válida para explicar este fenómeno.

Tanto os sistemas electroquímicos sólidos como líquidos tendem a apresentar comportamento não linear, especialmente na sua resposta interfacial [516], quando a corrente ou potencial aplicados são elevados. Uma vez que as teorias a.c. desenvolvidas são baseadas na linearidade dos sistemas, *i.e.*, a impedância é supostamente independente da amplitude do sinal, este deve ser suficientemente baixo para que a resposta do sistema seja linear com uma boa aproximação. Assim a diferença de potencial aplicada deve ser menor que a tensão térmica,  $V_T \equiv RT/F \equiv kT/e$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$ , a temperatura absoluta,  $e$ , a carga do protão,  $R$ , a constante dos gases perfeitos, e  $F$ , a constante de Faraday. Esse valor a 25°C é cerca de 25mV [516].

A falta de linearidades manifesta-se pela produção de harmónicas do sinal aplicado na resposta da célula. Se for usado um osciloscópio para monitorizar a componente a.c. da corrente da célula, qualquer não linearidade elevada, é detectada pela distorção visível da onda sinusoidal da resposta [554]. No entanto, um modo mais simples de verificação da



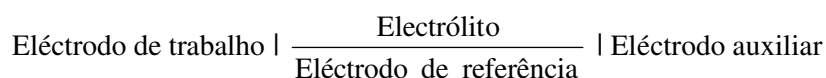
existência dessas não linearidades é efectuar análises com diferentes amplitudes de excitação e verificar se existem diferenças nas várias respostas.

Por outro lado, o uso de sinais de pequena amplitude é em geral uma vantagem da técnica de impedância electroquímica comparada com a voltametria cíclica por exemplo, onde a abundância de informação contida numa única experiência pode ser difícil de decompor, uma vez que normalmente, os parâmetros electroquímicos dependem do potencial de um modo um pouco lento. Assim, a expansão linear da corrente a.c., em termos de variação por exemplo das concentrações perturbadas pela aplicação do sinal, é bem justificada.

A aplicabilidade da técnica de espectroscopia electroquímica, mesmo em meios de baixa condutividade e a possibilidade (e necessidade) de aplicação de apenas pequenas perturbações ao sistema em estudo, tornando-o um método de análise não destrutivo, conferem a esta técnica elevado grau de aceitação relativamente a técnicas tradicionais de análise (de corrente directa, d.c.).

## 2. Voltametria Cíclica e Voltametria Unidireccional

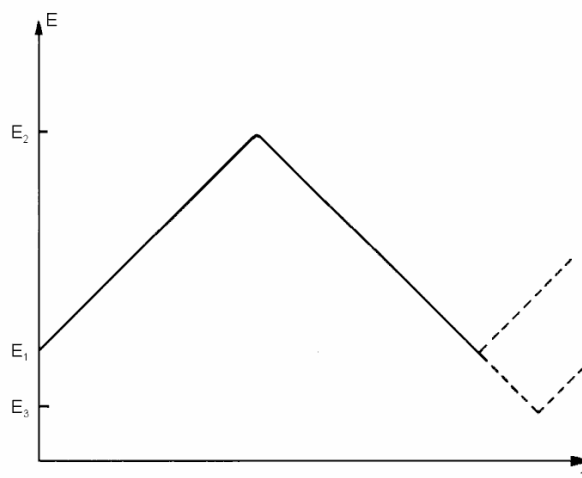
O princípio do método da voltametria cíclica consiste na aplicação entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, de um potencial que é incrementado linearmente com o tempo, medindo-se as variações de corrente entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo auxiliar. A célula electroquímica utilizada pode ser esquematizada do seguinte modo:



O varrimento  $E(t)$ , função linear do tempo, faz-se a partir de um potencial inicial  $E_1$ . Se  $v$  for a velocidade de varrimento, em cada instante é aplicado um potencial  $E = E_1 + vt$ . Atingindo-se o potencial final  $E_2$ , o varrimento inverte no sentido de se atingir o potencial  $E_1$  (voltametria triangular). O varrimento de potencial pode então parar, inverter novamente, ou alternativamente continuar para um valor  $E_3$ .

As ondas potencial-tempo usadas nesta técnica, têm a forma esquematizada na figura 24.

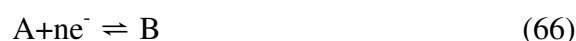
No caso de se aplicar apenas o varrimento entre  $E_1$  e  $E_2$ , a técnica designa-se por voltametria unidireccional ou de varrimento linear [527].



**Fig.24:** Perfis potencial-tempo usados em voltametria cíclica.

O traçado potenciodinâmico  $I=f(E)$  (voltamograma) obtido em ambas as técnicas, reflecte, em função das espécies oxido-redutíveis presentes, o desenvolvimento das reacções electroquímicas susceptíveis de se produzirem no domínio de potencial explorado.

De um modo geral, todo o ião ou molécula A oxido-redutível que se aproxima da interface electrólito/eléctrodo de trabalho seja por difusão, seja por electromigração, sofre uma reacção electroquímica do tipo:



podendo a espécie B formada, por seu turno difundir (migrar).

A presença destas espécies no electrólito traduz-se sob a forma de picos, caracterizados pela intensidade de corrente de pico,  $I_p$ , valor máximo de corrente e pelo potencial onde se dá esse máximo, o potencial de pico,  $E_p$ . O valor de  $I_p$ , proporcional à quantidade da espécie que reage e o valor de  $E_p$ , característico dessa espécie, são dependentes das constantes termodinâmicas e cinéticas do sistema electroquímico estudado.

Através da resolução das equações de difusão efectuada por Delahay [555], para o caso geral, isto é, na ausência de migração, foram determinadas as equações básicas para sistemas reversíveis, *quasi*-reversíveis e irreversíveis [527, 528, 554, 556, 557] e indicados os critérios que permitem testar o tipo de mecanismo presente. Estas equações relacionam a intensidade de corrente de pico e o potencial de pico correspondente, a parâmetros como a constante de velocidade específica ao potencial padrão, o coeficiente de Tafel, a concentração em solução e a velocidade de varrimento. Enquanto que em processos

reversíveis, as densidades de corrente dos picos anódico e catódico são iguais, os desvios a esta condição, são indicativos de processos de eléctrodo mais complicados. Em processos irreversíveis, há um maior aumento na separação entre os picos anódicos e catódicos correspondentes, devido aos efeitos do transporte de massa, processo que se sobrepõe ao transporte de carga. Nos processos totalmente irreversíveis, a característica mais marcante é a não detecção do pico de corrente no sentido reverso do potencial (no entanto, isto não quer dizer necessariamente que o processo de transferência electrónica seja irreversível, pois pode ser seguido por uma reacção química rápida [554]).

Os efeitos cinéticos aparecem dependendo do tempo de experiência, que é essencialmente o tempo necessário de varrimento da onda aplicada. A velocidades de varrimento baixas (ou tempos longos), os sistemas podem dar ondas reversíveis, enquanto que a velocidades de varrimento elevadas, onde os tempos para atingir o equilíbrio na superfície do eléctrodo são curtos, podem ser observados comportamentos *quasi-reversíveis* [527] ou mesmo irreversíveis. A transformação de um tipo de comportamento para o outro ocorre a uma determinada velocidade de varrimento que depende principalmente do valor da constante de velocidade específica e a um menor grau, da constante de difusão e do coeficiente de Tafel.

Das duas técnicas, somente a voltametria unidireccional pode fornecer parâmetros cinéticos com exactidão, uma vez que as equações derivadas aplicam-se apenas se não houver gradientes de concentração na solução logo que o varrimento começa. A voltametria cíclica é mais adequada à identificação de passos na reacção total e de novas espécies que aparecem na solução como resultado de passos electroquímicos e químicos combinados. No entanto, para reacções irreversíveis, a uma dada velocidade de varrimento, o valor aproximado da constante de velocidade pode ser derivado da separação dos potenciais de pico anódico e catódico.

No presente trabalho, estas técnicas foram usadas no estudo do domínio de estabilidade dos electrólitos poliméricos sintetizados, determinando-se os potenciais de descarga anódica e de descarga catódica e as tensões de decomposição. A análise das reacções das espécies electroactivas existentes nos electrólitos foi igualmente efectuada por voltametria cíclica.

Um dos factores que influenciam as curvas potenciodinâmicas obtidas é a queda óhmica. As equações de  $I_p$  e  $E_p$  atrás referidas são válidas apenas num sistema em equilíbrio. A passagem de corrente  $I$  através de uma cadeia electroquímica traduz-se com efeito na existência de um gradiente de potencial químico,  $\mu$ , das espécies móveis. Em particular, não se pode escrever a igualdade dos potenciais químicos no seio do electrólito sem se ter em conta a resistência  $R$  do electrólito, entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo auxiliar:

$$\frac{1}{2F} \mu_{M^{2+}}^{\text{electrólito/eléct.trabalho}} = \frac{1}{2F} \mu_{M^{2+}}^{\text{electrólito/eléct.auxiliar}} + RI \quad (67)$$

$\mu_{M^{2+}}^{\text{electrólito/eléct.trabalho}}$  designa o potencial químico da espécie  $M^{2+}$  (caso do catião divalente) na fase electrólito na vizinhança do eléctrodo de trabalho.

Como o condutor iónico não é um volume equipotencial, a indicação dada pelo eléctrodo de referência altera-se, e tem-se, na ausência de qualquer corrente a atravessar o eléctrodo de referência:

$$\frac{1}{2F} \mu_{M^{2+}}^{\text{electrólito/eléct.trabalho}} = \frac{1}{2F} \mu_{M^{2+}}^{\text{electrólito/eléct.referência}} + \gamma RI \quad (68)$$

onde  $\gamma RI$  representa a circulação do campo eléctrico entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, sendo  $\gamma$ , um coeficiente adimensional com valores entre 0 e 1. R e I têm o significado anterior.

As curvas  $I=f(E)$  são assim deformadas; a adição de um termo não desprezável  $\gamma RI$  dependente linearmente da intensidade dá origem a uma resolução complexa das equações de difusão. A colocação na prática, do eléctrodo de referência o mais perto possível do eléctrodo de trabalho é portanto aconselhável, de modo a minimizar o valor de  $\gamma$ .

### 3. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA/DTA)

#### 3.1. Introdução

Ao grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou dos seus produtos de reacção é medida em função da temperatura enquanto a substância é sujeita a um programa controlado de temperatura chama-se análise térmica.

Embora o estudo do efeito do calor nos materiais tenha tido o seu início muito antes da era de Cristo [558], somente no século XIX, as suas medidas experimentais se tornaram mais controladas e mais quantitativas com o aparecimento das técnicas modernas de análise térmica. O desenvolvimento de equipamentos automatizados de técnicas como a análise termogravimétrica (TGA-*Thermogravimetric Analysis*, em inglês), análise térmica diferencial (DTA-*Differential Thermal Analysis*, em inglês), calorimetria de varrimento diferencial (DSC-*Differential Scanning Calorimetry*, em inglês) e análise termomecânica (TMA-*Thermomechanical Analysis*, em inglês), deu origem a que a análise térmica se

tornasse num campo extremamente activo com numerosas aplicações, onde propriedades como massa, temperatura, entalpia, dimensões, propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e outras, de uma amostra, pudessem ser avaliadas. Os materiais mais estudados por técnicas de análise térmica são os materiais inorgânicos, polímeros, metais, ligas metálicas e substâncias orgânicas. Um dos aspectos mais importantes da análise térmica moderna é a possibilidade de estudo de pequenas quantidades de amostra, da ordem dos miligramas numa curta escala de tempo (minutos), durante a qual são obtidas condições de equilíbrio ou *quasi*-equilíbrio, e os seus resultados podem ser directamente relacionados com o comportamento dos materiais em si.

O estudo de reacções de estado sólido, decomposições térmicas, transições de fase e determinação de diagramas de fase, são alguns dos muitos e variados estudos que se podem efectuar através da aplicação das técnicas de análise térmica em meio sólido.

### 3.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica ou termogravimetria é uma das técnicas de análise térmica mais simples pois requer apenas a monitorização da alteração de massa de uma amostra através de um programa de controlo de temperatura.

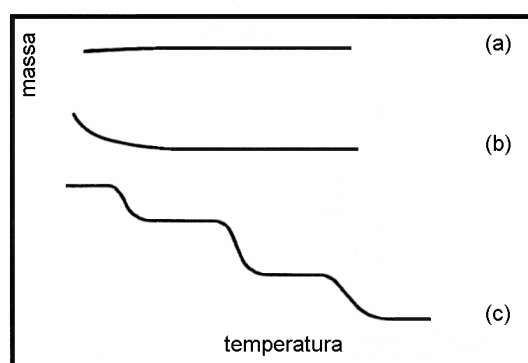
É usada para esta análise, uma combinação de uma microbalança electrónica adequada, com um forno e um programador de temperaturas associado, a que se chama termobalança. A amostra pode ser aquecida ou arrefecida a uma velocidade seleccionada ou pode ser mantida isotermicamente a uma temperatura fixa, sendo no entanto o primeiro modo de operação, com velocidades de aquecimento do forno de 5 a 10°C/min, o mais utilizado [559]. Para que a atmosfera possa ser controlada, a balança deve ser colocada num sistema adequadamente fechado. Gases como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ar, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S e suas misturas, sob pressões desde 10<sup>-6</sup>Torr a 10<sup>6</sup>Torr podem ser utilizados [18]. Valores típicos para a carga máxima e para a sensibilidade da termobalança são da ordem de 1g e 1µg respectivamente [558]. O sinal de saída pode ser registado quer usando um sinal analógico através de um registador X-Y ou digitalmente através de um conversor analógicodigital com processamento de dados subsequente, por técnicas computacionais. O forno, normalmente constituído por resistências eléctricas deve ter as seguintes características: (a) deve ser capaz de chegar de 100 a 200°C acima da temperatura de trabalho máxima desejada, (b) deve ter uma zona quente de dimensão razoável, (c) deve ter uma baixa capacidade calorífica, de modo a chegar à temperatura inicial requerida o mais rápido possível, e (d) não deve afectar o mecanismo da balança através de radiação ou convecção. A transferência de calor para o mecanismo da balança deverá ser minimizada através da inclusão de protectores de radiação

e deflectores de convecção [558]. Fornos que operam até 2400°C ou mais, sob várias atmosferas têm sido utilizados [559]. O recipiente onde é colocada a amostra é um dos componentes mais importantes de uma termobalança. A sua geometria, tamanho e material de construção têm um efeito bastante importante na curva de perda de massa obtida e o tipo de recipiente usado depende do tamanho e natureza da amostra e da temperatura máxima a ser aplicada. O tamanho da amostra pode variar de 1mg a centenas de gramas, mas a massa de amostra normalmente utilizada vai de 5 a 100mg [559]. Normalmente é usado um cadinho de peso baixo, aberto, inerte, feito de alumina, vidro, quartzo, grafite, alumínio ou platina, de modo a que o material não reaja com ou catalise reacções na amostra. Para além disto, o cadinho não deve ser afectado por atmosferas oxidantes ou redutoras que podem ser usadas na balança e não deve libertar gases ao ser aquecido. Para reduzir efeitos de gradientes térmicos nos materiais com baixa condutividade térmica e para prevenir cinéticas limitadas por difusão, é essencial que a área específica da amostra no cadinho seja maximizada e a sua espessura minimizada. Quando se sabe que as amostras interagem ou formam ligas com o cadinho, é por vezes útil usar-se em cada varrimento um revestimento fino diferente no cadinho. Isto é útil também por exemplo quando se utilizam amostras de resinas poliméricas. Também é útil cobrir a amostra quando se sabe que estas desenvolvem pressões internas levando a rápida fractura ou decomposição explosiva, para prevenir “saltos” para fora do cadinho de partes da amostra. Este efeito é especialmente importante no estudo da degradação oxidativa de polímeros, onde para além de uma perda de massa rápida, o calor da reacção exotérmica pode causar rápidas inconstâncias de temperatura no termopar de medida até algumas centenas de graus [18].

Embora amostras sólidas possam ser nominalmente da mesma composição química, pode haver diferenças consideráveis no seu comportamento com o aquecimento, que provêm de estruturas diferentes no sólido, como o conteúdo em defeitos, a porosidade e as propriedades de superfície, as quais são dependentes do modo como a amostra é preparada e tratada após a preparação. Por exemplo, são observados geralmente comportamentos muito diferentes quando se utilizam cristais simples comparados com pós finamente triturados do mesmo composto [558]. Vários tamanhos de partículas originam uma alteração na difusão de produtos gasosos, os quais vão alterar a velocidade da reacção e consequentemente a forma da curva termogravimétrica. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a extensão a que o equilíbrio chega, e a uma dada temperatura, maior será a extensão da decomposição [559]. A quantidade de amostra utilizada no ensaio não deve ser muito elevada, pois podem surgir vários problemas. A temperatura da amostra torna-se não uniforme à medida que a quantidade de amostra utilizada aumenta, através de transferência de calor lenta e através de aquecimento ou arrefecimento da própria amostra à medida que a reacção ocorre. Também a troca gasosa com a atmosfera circundante é reduzida. Todos estes

factores podem dar origem a irreprodutibilidade. A velocidade de aquecimento do forno tem também um efeito quer nas temperaturas de decomposição de uma amostra, quer na detecção de compostos intermediários [559]. Para um dado intervalo de temperaturas, a extensão da decomposição é maior para uma velocidade de aquecimento baixa que para uma amostra semelhante aquecida a uma velocidade mais elevada, e tanto a temperatura de decomposição aparente como a temperatura à qual a reacção está completa, diminuem. As baixas velocidades de aquecimento favorecem também de um modo geral, a detecção de compostos intermediários. No entanto, se se usarem amostras pequenas, podem ser utilizadas elevadas velocidades de aquecimento, sendo a presença de intermediários formados durante a decomposição ainda detectada [559].

Na figura 25 encontram-se três exemplos de curvas termogravimétricas, nas quais são registadas as alterações de massa em função da temperatura, e que de um modo geral dão informação acerca da estabilidade térmica e composição da amostra inicial, dos compostos intermediários e da composição do resíduo quando este existe.



**Fig.25:** Exemplos de curvas termogravimétricas.

No caso da figura 25-(a), uma possível interpretação é a amostra não sofrer qualquer decomposição com perda de produtos voláteis na gama de temperaturas apresentada. Poder-se-à dizer que a amostra é estável nessa gama de temperaturas, se se assumir que também não existem fenómenos como transições de fase sólida, fusão, polimerização ou outras reacções envolvendo produtos não voláteis, não detectáveis por termogravimetria, mas através da utilização de outras técnicas de análise, como a análise térmica diferencial.

A rápida perda de massa inicial observada na figura 25-(b) é característica de desorção ou secagem. Pode também ser derivada, quando se está a trabalhar a pressões reduzidas, de efeitos como fluxo termomolecular ou convecção. Para se verificar se a perda de massa é real, é aconselhável voltar a fazer o varrimento à mesma amostra, a qual deverá

produzir a curva da figura 25-(a), a menos que o gás transportador contenha humidade ou esta seja rapidamente reabsorvida na amostra à temperatura mais baixa.

A curva da figura 25-(c) indica decomposição da amostra em múltiplos estados com intermediários relativamente estáveis. Este tipo de curva pode ser usada para definir limites de estabilidade térmica do reagente e de intermediários, e também para determinar a estequiometria da reacção.

Quando o processo que ocorre está claramente definido, como seja a desidratação estequiométrica de um hidrato definido, a cinética da reacção pode ser determinada pelas curvas termogravimétricas obtidas (ou mesmo de uma série de curvas isotérmicas de perda de massa em função do tempo, obtidas a diferentes temperaturas).

Uma vez que a análise termogravimétrica se baseia em medidas exactas de alteração de massa, este método é por natureza basicamente quantitativo. No entanto, as gamas de temperatura onde as alterações de massa ocorrem são qualitativas, na medida em que dependem das características instrumentais, como a velocidade de varrimento, e das características da amostra, como o tamanho de partículas.

As aplicações da análise termogravimétrica são vastas e aplica-se a um elevado número de problemas analíticos, nos campos da metalurgia, cerâmicos, mineralogia, tecnologia dos alimentos, química inorgânica e orgânica, química de polímeros, bioquímica, geoquímica, etc [559]. A aplicação das técnicas termogravimétricas a problemas de ciência aplicada como sejam a caracterização de vários materiais usados na construção de pavimentos e a determinação de conteúdos em humidade numa grande variedade de materiais tem sido igualmente importante.

Embora nem todos os eventos térmicos sejam acompanhados por alterações de massa, é obtida bastante informação válida em processos como decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas e poliméricas, corrosão de metais em várias atmosferas a temperaturas elevadas, reacções de estado sólido, calcinação de minerais, destilação e evaporação de líquidos, pirólise de carvão, petróleo e madeira, determinação de conteúdos em humidade e voláteis, e velocidades de evaporação e sublimação [559].

Talvez o maior número de aplicações da análise termogravimétrica venha sendo na caracterização de materiais poliméricos. Estas incluem comparações de estabilidade térmica relativa, conteúdos em humidade e aditivos, estudos de degradação cinética, análise quantitativa directa de vários sistemas de copolímeros, efeito de aditivos na estabilidade térmica e estabilidade oxidativa.

Em estudos de degradação oxidativa térmica, a termogravimetria pode revelar a estrutura molecular e o arranjo de unidades repetitivas, a existência de ligações entre cadeias, grupos laterais em homopolímeros e copolímeros, etc. Podem também ser obtidas velocidades de reacção, ordens de reacção e energias de activação da degradação.



A composição de aditivos baseados na sua volatilidade pode também ser obtida por esta técnica. Componentes voláteis como a água e solventes orgânicos evaporam a baixas temperaturas, plastificantes são removidos a temperaturas intermédias e a elevadas temperaturas, apenas componentes não voláteis como enchimentos, permanecem como resíduo e podem ser identificados por outras técnicas analíticas. A concentração de uma variedade de aditivos em polímeros pode também ser determinada por esta técnica, como sejam antioxidantes, estabilizadores, absorventes de radiação ultravioleta e agentes de nucleação [559].

Em aplicações de electrólitos poliméricos, a técnica de análise termogravimétrica tem sido usada para seguir a hidratação e desidratação de complexos de sais metálicos e poli(óxido de etileno) [99], para o estudo da estabilidade térmica com determinação das temperaturas de decomposição dos complexos poliméricos [95, 345, 560] e para a análise quantitativa do conteúdo em humidade dos filmes produzidos [102, 561].

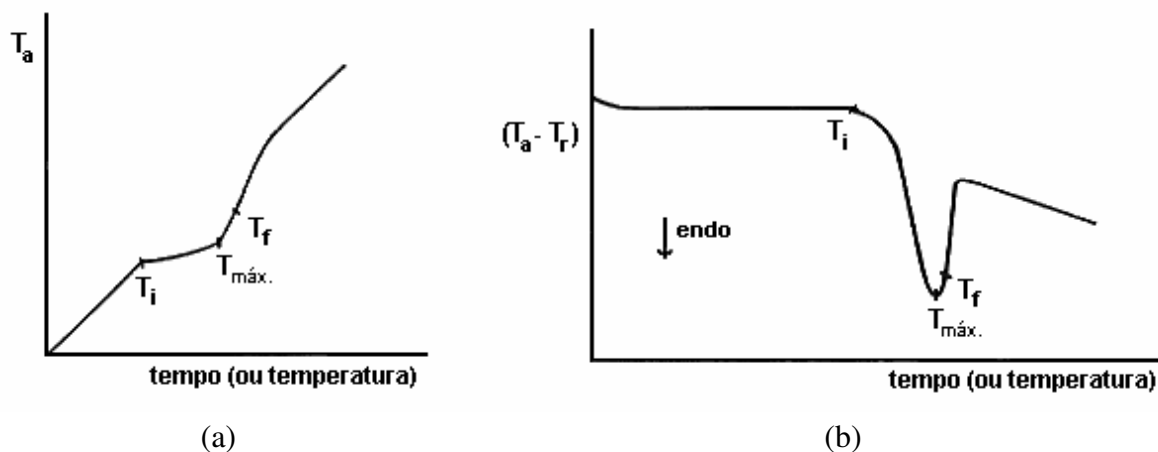
Em termos gerais, pode-se assim dizer que a técnica de análise termogravimétrica pode ser usada para análise qualitativa ou comparativa, análise quantitativa e análise cinética, quer individualmente, quer em combinação com outras técnicas analíticas.

### 3.3. Análise térmica diferencial

O princípio da análise térmica diferencial, técnica que juntamente com a análise termogravimétrica é das mais utilizadas, consiste na análise da diferença de temperaturas,  $\Delta T$ , registada entre uma amostra e um material de referência, termicamente inerte, bem isolados um do outro e que são submetidos ao mesmo programa controlado de aquecimento ou arrefecimento. Deste modo, qualquer transição ou reacção entálpica que ocorra na amostra, causada por processos como fusão, mudanças de fase, inversões da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização, reacções de desidratação, dissociação ou decomposição, reacções de oxidação ou redução, destruição da estrutura da rede cristalina, envolvendo evolução ou absorção de calor, pode ser detectada como um desvio da linha de base.

Na figura 26, é ilustrada a comparação entre a resposta da temperatura da amostra,  $T_a$ , e a diferença de temperaturas,  $\Delta T = T_a - T_r$ , registada entre esta e o material de referência, traçado este que se usa preferencialmente ao primeiro, pois é muito mais sensível a pequenas alterações de temperatura, uma vez que os termopares associados à amostra e à referência encontram-se em posições opostas, pelo que pequenas diferenças entre  $T_a$  e  $T_r$  podem ser detectadas com aparelhos de amplificação de voltagem apropriados. Assim, podem ser empregues pequenas amostras, de massa até algumas  $\mu\text{g}$  [559], o que é desejável. A

evolução apresenta-se em função do tempo ou da temperatura do sistema, uma vez que é usada uma velocidade de aquecimento constante.



**Fig.26:** Registro da temperatura da amostra (a) e da diferença de temperaturas entre a amostra e a referência (b), em função do tempo ou da temperatura do sistema.

Estando representado um processo endotérmico, quando este se inicia à temperatura  $T_i$ , devido à absorção de calor, a temperatura da amostra atrasa-se relativamente à temperatura da referência, que segue o programa linear de aquecimento, e há um desvio da linha de base. Embora o valor máximo deste desvio seja atingido em  $T_{m\acute{a}x.}$ , este ponto não representa o fim do processo. Apenas à temperatura  $T_f$  se completa a reacção e a posição exacta deste ponto depende do arranjo instrumental, estando no entanto sempre no lado das temperaturas mais elevadas do pico [559]. Após o evento térmico, a resposta retorna à linha de base devido à equalização das temperaturas da amostra e referência. Muitas vezes,  $T_{m\acute{a}x.}$  é referida como característica de uma determinada curva, mas esta temperatura é muito dependente da velocidade de aquecimento usada no programa de temperaturas e de factores como o tamanho da amostra e a posição dos termopares. No caso de um processo exotérmico acontecer na amostra, a resposta será oposta a esta.

O transiente inicial é normalmente observado uma vez que a célula muda de equilíbrio térmico estático, para equilíbrio dinâmico, pois não se consegue igualar perfeitamente o fluxo de calor para a amostra e para a referência. A linha de base normalmente tem um declive leve mas não linear, que reflecte a diferente dependência na temperatura, das capacidades caloríficas da amostra e da referência. Também a assimetria na construção dos recipientes da amostra e da referência, dá origem a este efeito nas curvas DTA.

A área do pico,  $A$ , está relacionada com o valor da variação de entalpia,  $\Delta H$ , do evento térmico, através de

$$\Delta H = A \times K / m \quad (69)$$

onde  $m$  é a massa da amostra e  $K$ , o factor de calibração. Este factor é determinado por calibração do sistema, com compostos de entalpias de transição (ou reacção) conhecidas. Normalmente é usado para a calibração a fusão de um metal puro como o índio ou o estanho. No entanto, muitos compostos orgânicos de elevada pureza têm também sido usados e reacções de desidratação e de decomposição têm também sido recomendadas por numerosos investigadores. O factor de calibração contém contribuições da geometria e da condutividade térmica do sistema amostra/referência, pelo que é específico a uma aparelhagem particular sob um certo número de condições de operação. Uma vez que o valor de  $K$  é fortemente dependente da temperatura, as calibrações têm de ser efectuadas ao longo de toda a gama de temperaturas de interesse. Idealmente, as propriedades térmicas do padrão, incluindo a sua temperatura de transição, devem ser o mais análogas possível das da amostra em estudo [558].

Quando a calibração é feita deste modo, o analisador térmico diferencial torna-se efectivamente um calorímetro de varrimento diferencial, embora de baixa sensibilidade. Melhoramentos no design da célula, tornaram esta técnica DSC de "fluxo calorífico" comparável à técnica "verdadeira" de DSC (onde a variável dependente é o fluxo de calor para e da amostra, sendo aquele compensado electricamente para manter esta e o material de referência à mesma temperatura programada da célula).

O material de referência deve ter as seguintes características: (i) não deve sofrer qualquer evento térmico na gama de temperaturas de operação; (ii) não deve reagir com o recipiente da amostra ou com o termopar; (iii) tanto a sua condutividade térmica como a sua capacidade calorífica devem ser próximas das da amostra. Para amostras inorgânicas, a alumina,  $Al_2O_3$  e o carboneto de silício,  $SiC$ , têm sido extensivamente usados, enquanto que para compostos orgânicos, especialmente polímeros, têm sido usados o octilftalato e o óleo de silicone [558].

Uma vez que a análise térmica diferencial é uma técnica dinâmica de temperaturas, há um elevado número de factores que afectam as curvas experimentais resultantes. Se a curva DTA for usada para fins qualitativos, a forma, posição e número de picos endotérmicos e exotérmicos são importantes. Através de uma alteração de condições, por exemplo da velocidade de aquecimento ou atmosfera do forno, as posições dos picos mudam (com referência à temperatura) e mesmo o número de picos podem alterar-se. Para estudos quantitativos, a área do pico é do maior interesse. Quando esta técnica é usada para medidas

de calor específico, os desvios da linha de base tornam-se importantes e condições como o tamanho de partículas da amostra, a simetria do sistema, e outras, devem ser tomadas em conta se se pretendem resultados exactos e reprodutíveis.

Uma vez que a forma da curva DTA é influenciada pela transferência de calor da fonte para a amostra e pela velocidade de geração interna ou absorção de calor pela amostra reactiva, o recipiente para a amostra tem um papel extremamente importante. Existe uma enorme variedade destes recipientes e o tipo usado depende da natureza e quantidade da amostra, para além da gama de temperaturas de estudo. Têm sido utilizados recipientes metálicos feitos de níquel, alumínio, platina ou ligas de platina, aço inox, cobre, prata e recipientes de cerâmica feitos de alumina densa. Para acomodar amostras que dão origem a elevadas pressões de vapor, usam-se recipientes fechados feitos de sílica e de metais nobres.

O sistema de aquecimento é normalmente purgado com um gás inerte e as possibilidades de controlo da atmosfera são semelhantes às descritas para a análise termogravimétrica.

A gama de temperaturas coberta pela aparelhagem de DTA disponível comercialmente é de -180 a 2500°C através da utilização de termopares adequados. O tamanho das amostras é normalmente pequeno, de alguns miligramas, uma vez que quantidades de amostra elevadas podem dar origem a efeitos de não-equilíbrio devido a gradientes de temperatura e difusão, levando a perda de sensibilidade e precisão. As velocidades de aquecimento padrão encontram-se na gama 0.5-100°C/min [18].

Embora com velocidades de varrimento muito elevadas, a magnitude do sinal DTA seja também mais elevado, a resolução de dois picos adjacentes por exemplo, é menor, e um deles pode vir mascarado. Por outro lado, velocidades de varrimento muito baixas, dão origem a picos muito pequenos ou mesmo inexistentes em certos tipos de equipamento, dependendo do recipiente utilizado para a amostra [559]. De um modo geral, há também um desvio dos picos para temperaturas mais elevadas, à medida que se aumenta a velocidade de varrimento.

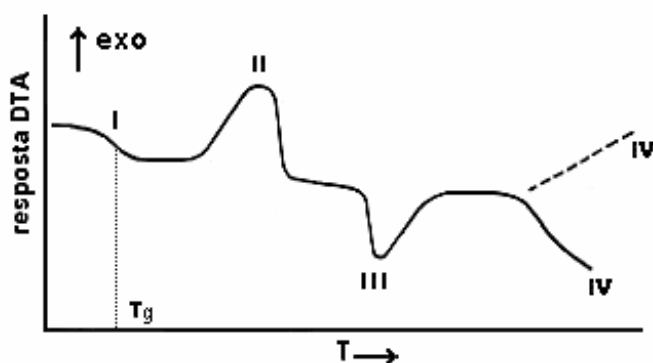
O número, forma e posição (referente à temperatura) dos vários picos endotérmicos e exotérmicos, podem ser usados para a identificação qualitativa de uma substância, enquanto que as áreas dos picos, sendo proporcionais às trocas de calor envolvidas, são usadas na determinação semiquantitativa ou, em alguns casos, quantitativa, das entalpias das reacções. Uma vez que a entalpia de uma reacção é proporcional à quantidade da substância reactiva, a técnica DTA pode ser usada para avaliar quantitativamente a quantidade de substância presente se aquele valor for conhecido. Assim, a técnica tem aplicações na identificação qualitativa e semiquantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos, argilas, metais, minerais, gorduras e óleos, materiais poliméricos, carvão, madeira e outras substâncias [559]. Pode também ser usada para determinação de entalpias de adsorção, eficiência de

materiais catalíticos, entalpias de polimerização, etc. Quantitativamente, pode ser usada para a determinação de um componente reactivo numa mistura, para determinações de pureza e para determinação da entalpia da reacção envolvida em alterações físicas ou químicas.

Para além do estudo de reacções químicas que envolvem calor libertado ou absorvido como sejam as reacções de polimerização induzida por tratamento térmico, catalítico ou por radiação, oxidação e degradação térmica de compostos e reacções de hidratação e desidratação, a técnica de análise térmica diferencial é também útil para a detecção de transições de 1ª e de 2ª ordem. Nas transições de 2ª ordem, não há alteração de entalpia, mas sim de capacidade calorífica e podem ser observadas como uma descontinuidade na linha de base. O vidro é um dos materiais que exhibe este tipo de transições. A temperatura à qual se dá esta transição chama-se temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

A técnica de análise térmica diferencial tem sido mais utilizada ultimamente na área dos materiais poliméricos. Medidas de temperaturas de transição vítrea, pontos de fusão, graus de cristalização, entalpias de fusão e/ou cristalização e temperaturas de decomposição, são alguns dos parâmetros que têm sido habitualmente determinados neste tipo de materiais.

Na figura 27 é apresentado um exemplo típico de um termograma obtido no estudo de polímeros.



**Fig.27:** Curva DTA esquemática de um polímero típico.

Se se pensar que o material estudado é um complexo polimérico semicristalino, pode-se dizer que existem processos devidos a cada uma das fases presentes. Assim, tem-se na região I da figura 27, a transição vítrea já atrás referida, onde o material passa de um estado sólido rígido, para um estado líquido viscoso, devido ao início de certos movimentos das cadeias do polímero, aumentando os graus de liberdade do sistema. Para além deste

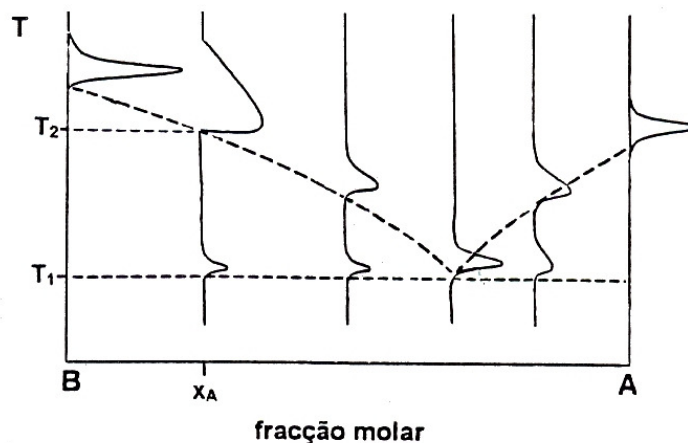
processo que diz respeito à fase amorfa, tem-se o fenómeno exotérmico atribuído à recristalização de toda ou parte da fase amorfa (região II). No que diz respeito à fase cristalina, o pico endotérmico que aparece na região III, reflecte a fusão desta fase ou a sua dissolução progressiva na fase elastómera existente. A temperaturas mais elevadas o polímero pode decompôr-se ou oxidar-se dependendo da atmosfera circundante.

Na prática, estas transições não estão todas tão bem definidas na mesma curva. Se se pretende estudar apenas determinadas transições, é necessário fazer variações no procedimento experimental de modo a que as mesmas se apresentem com a melhor definição possível. Por exemplo, a oxidação é medida numa amostra mais pequena que o tamanho normal e o varrimento tem de ser efectuado na presença de oxigénio ou ar. Para outras medidas, são normalmente empregues, azoto ou pressões baixas. O equipamento de DTA tem de ser projectado para arrefecimento programado para que a temperatura de cristalização no arrefecimento possa ser medido.

O estudo de processos como evaporação, sublimação e transições sólido-sólido, transições de 1ª ordem, é também uma das aplicações desta técnica a sistemas poliméricos e monómeros. A aplicação a fenómenos físicos inclui também determinação de pureza de monómeros, transições ferroeléctricas e efeitos de orientação [18].

A técnica de análise térmica diferencial é também um método poderoso para a determinação de diagramas de fase, especialmente quando usada conjuntamente com outras técnicas, como a difracção de raios X para a identificação das fases cristalinas presentes.

Idealmente, os traçados DTA deverão ser relacionados com o diagrama de fases, como ilustrado esquematicamente na figura 28, para o caso de um sistema binário de sólidos imiscíveis e líquidos completamente miscíveis.



**Fig.28:** Comparação esquemática do traçado DTA com o diagrama de fases.

Assim, ao se aquecer a mistura de composição  $x_a$ , dá-se a fusão à temperatura eutética  $T_1$ , dando origem a um pico endotérmico agudo. Quando a temperatura chega a  $T_2$ , aparece um pico endotérmico mais largo que diz respeito à fusão ou dissolução do outro composto cristalino (neste caso composto B) na fase líquida.

### 3.4. Combinação simultânea TGA/DTA

Uma técnica verdadeiramente simultânea envolve medidas de duas ou mais propriedades na mesma porção de amostra durante um programa de temperaturas único e estas devem ser distinguidas das medidas paralelas, onde diferentes porções da amostra são examinadas usando diferentes instrumentos, e das medidas concorrentes, onde diferentes porções da mesma amostra, em diferentes recipientes, são sujeitos a um programa de temperaturas comum (forno único).

As vantagens dos métodos simultâneos são:

1. As dúvidas que podem advir da heterogeneidade da amostra (por exemplo materiais naturais e misturas) e da interpretação devido a possíveis diferentes geometrias ou condições ambientais da amostra diferentes, quando ensaiadas em dois equipamentos, deixam de existir.

2. O método simultâneo dá origem a uma caracterização mais completa do material em estudo, com uma única experiência. Por exemplo, numa substância em que a fusão é acompanhada de decomposição, os dois processos seriam impossíveis de distinguir usando apenas a técnica DTA e não seria detectada a fusão com aplicação da técnica TGA individualmente.

3. A validade de medidas requeridas e importantes pode ser examinada através do uso de técnicas simultâneas. Por exemplo, a monitorização contínua da massa assegura que possam ser efectuadas medidas entálpicas com alguma exactidão. Se durante uma mudança de fase ou fusão ocorre uma perda de massa, qualquer medida deste parâmetro não será válida. Em medidas de pureza, qualquer indicação de volatilização ou decomposição será imediatamente identificado pelo traçado TGA. Se uma perda de massa ocorre antes da reacção em estudo, pode ser determinada a verdadeira massa da amostra no início dessa reacção.

4. A detecção do conteúdo em humidade, a qual pode afectar as propriedades físicas de um material, dá origem a que este método simultâneo assegure por exemplo, que o valor de  $T_g$ , temperatura de transição vítrea obtida no estudo de um determinado polímero higroscópico seja o da amostra com uma quantidade de humidade conhecida, a qual é determinada no mesmo ensaio.

5. Outra vantagem é a capacidade de uma unidade simultânea dar medidas precisas da temperatura da amostra para estudos de termogravimetria. Os problemas inerentes na calibração da maioria das termobalanças onde não há uma medida directa da temperatura da amostra são assim removidos.

6. Por último, existe a vantagem dos custos. Enquanto que o custo do equipamento simultâneo pode ser igual ou em alguns casos superior à soma dos dois equipamentos individuais, o custo dos ensaios é consideravelmente menor, uma vez que: (i)-o consumo de energia é o mesmo de um só equipamento; (ii)-se o ensaio ocorre numa atmosfera controlada, o custo do consumo de gás é idêntico ao de uma só experiência; (iii)-o tempo de preparação é reduzido a metade, uma vez que apenas é preparada uma amostra.

Assim, para além de uma visão mais completa e mais clara em muitas situações experimentais, há um aumento possível na produtividade que pode ser substancial através do uso simultâneo das técnicas TGA e DTA, em comparação com a aplicação de cada uma delas separadamente.

#### **4. Difracção de Raios X**

O fenómeno da difracção de raios X consiste na mudança, não explicável pelas leis da reflexão ou da refracção, da direcção de propagação da radiação X quando incide sobre um sólido cristalino. Os resultados da difracção (ângulos de difracção e intensidades dos feixes difractados) servem não só para a rápida identificação da(s) fase(s) presente(s) na amostra em estudo, como também para um conhecimento mais completo da sua estrutura. De entre as diversas técnicas de difracção de raios X, cujas diferenças se baseiam no tipo de radiação utilizada (monocromática ou policromática), no tipo de amostra (cristal único, pó ou peça única) e no tipo de detector utilizado (contador da radiação ou filme fotográfico), a mais utilizada no estudo e identificação de fases cristalinas são as técnicas de pó cristalino. Estas técnicas baseiam-se genericamente na equivalência entre o efeito produzido por um monocristal, rodando segundo qualquer eixo, e um conjunto de partículas finamente moídas aleatoriamente orientadas, que rodam segundo um dado eixo de montagem (solidária). Esta amostra em pó é constituída assim idealmente por cristais dispostos ao acaso em todas as orientações possíveis e em que os vários planos da rede cristalina estão também presentes em qualquer orientação possível. Para cada conjunto de planos, há assim pelo menos alguns cristais que estão orientados relativamente ao feixe de radiação incidente, segundo o ângulo de Bragg,  $\theta$ , pelo que a difracção ocorre para estes cristais e planos (condição para a difracção). A radiação difractada pode ser detectada ou rodeando a amostra com filme fotográfico (métodos de Debye-Sherrer e de Guinier) ou usando um sistema de detecção e



contagem dos raios X que inclui, em geral, um contador de cintilação e um registrador gráfico (método pulverodifratométrico). Neste último método, é obtido um registo em que se determinam os ângulos  $2\theta$  a que se produzem as diversas reflexões do espectro de difracção, sendo a curva obtida (difractograma) constituída por picos, cuja altura, é directamente proporcional às intensidades das reflexões que os originaram.

A utilização do método difratométrico permitiu acumular durante anos, um ficheiro adequado de difractogramas de referência. Hanawalt criou um esquema simples para classificação dos dados de milhares de compostos, de modo a poderem ser facilmente usados na identificação de substâncias desconhecidas, mesmo quando estas se encontram numa mistura de compostos. Este ficheiro conhecido como PDF (Powder Diffraction File) contém para cada difractograma, as distâncias interplanares,  $d$  (relacionadas com  $2\theta$  pela lei de Bragg -  $n\lambda=2d\sin\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X e  $n$ , um número inteiro designado por ordem de reflexão) e as intensidades relativas das reflexões,  $I$ . Um material desconhecido é assim identificado por comparação dos valores  $d$  e  $I$  do desconhecido com os da referência. O método de Hanawalt falha completamente quando a substância desconhecida não está no ficheiro de referência ou quando a amostra é uma mistura e o componente a identificar não está presente em quantidade suficiente para dar origem a um bom espectro de difracção [562].

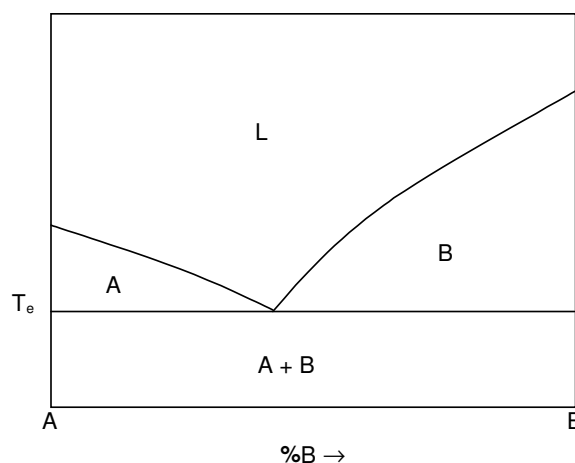
A difracção de raios X pode ser usada no estudo de diagramas de fases, suplementando técnicas mais antigas como a análise térmica e o exame microscópico. Para além disto, é o único meio de determinação das estruturas cristalinas das várias fases envolvidas.

A interpretação dos espectros de difracção de raios X obtidos em função da temperatura para um sistema constituído por, por exemplo, duas fases cristalinas, baseia-se no facto de cada fase produzir o seu próprio espectro independentemente da presença ou ausência da outra fase em qualquer momento. No intervalo de temperaturas em que as duas fases cristalinas coexistem, o difractograma será constituído pelos dois espectros sobrepostos, cada um devido a cada fase. Embora os espectros destes sistemas possam por vezes parecer à primeira vista muito complexos, podem tornar-se claros e a sequência de fases ao longo do diagrama pode ser estabelecida apropriadamente se se tiver em atenção os princípios seguintes:

- (a) Cada sistema deve estar em equilíbrio à temperatura a que as relações de fases vão ser estudadas.
- (b) Uma linha horizontal (temperatura constante) desenhada no diagrama deve passar através de uma zona de uma só fase e de duas fases alternadamente.

(c) Nas regiões de duas fases, uma alteração na composição do sistema considerado produz uma mudança nas quantidades relativas das duas fases.

Na figura 29 ilustra-se o diagrama de fases de um sistema  $A_xB$ , constituído pelas fases cristalinas A e B até à temperatura  $T_e$  (temperatura eutética).



**Fig.29:** Diagrama de fases de um sistema binário  $A_xB$ .

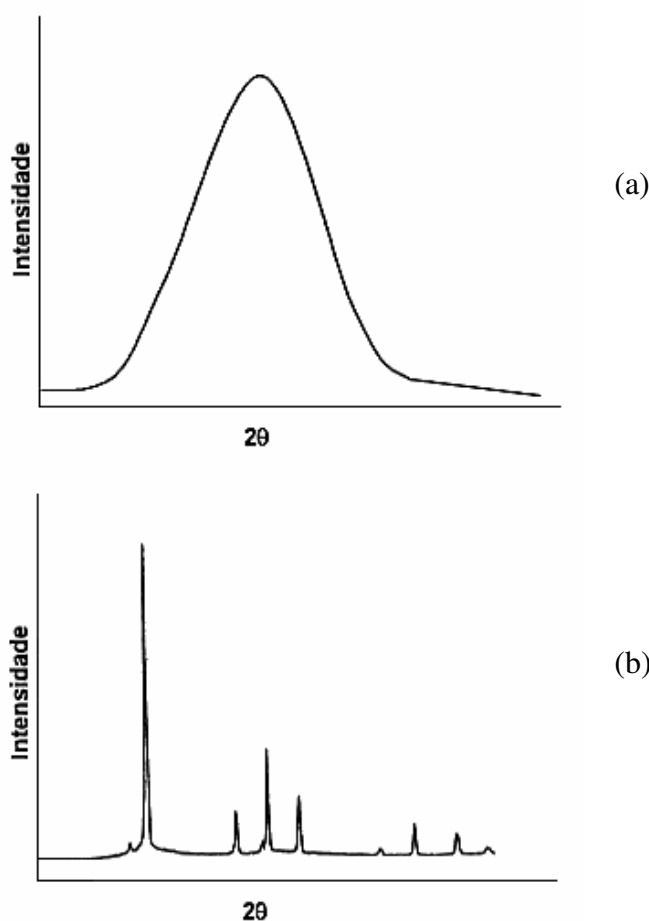
Assim, até  $T_e$ , os espectros de uma série de composições do sistema  $A_xB$  ( $x$  variável), contêm todos, os mesmos picos de difracção nas mesmas posições, mas com a altura dos picos (proporcionais à intensidade das reflexões que os originaram como já foi referido) devidos à fase B p.e., a decrescer de um modo regular à medida que a concentração nesta fase diminui ( $x$  aumenta). A dedução da sequência de fases ao longo do diagrama é feita por comparação visual dos espectros do sistema em estudo, variando a sua composição, desde o componente A puro até ao componente B puro.

O espectro de difracção de uma dada fase é caracterizado não só pelas posições dos picos como também pelas intensidades, pelo que a presença de uma fase X numa mistura de fases não pode ser provada apenas por mera coincidência dos picos da fase X com um conjunto de picos no espectro da mistura; os picos no espectro da mistura característicos da fase X, devem ter também as mesmas intensidades relativas das do espectro da fase X pura. A adição de uma ou mais fases, a uma fase particular, torna menos intensas as reflexões devidas a essa fase (portanto a altura dos picos respectivos diminui), simplesmente por diluição, mas não há alteração das intensidades relativas entre os picos da mesma. É também suficiente conhecer as posições e intensidades dos picos de uma determinada fase para que a

sua presença seja detectada numa mistura, mesmo que não se conheça a sua estrutura cristalina.

Os efeitos da difracção não existem apenas para arranjos cristalinos regulares. A difracção de raios X pode também fornecer informação estrutural acerca de sólidos amorfos ou não cristalinos e semicristalinos, embora a "estrutura" seja muito mais difusa.

Tanto os sólidos amorfos como os líquidos têm estruturas caracterizadas por uma quase completa falta de periodicidade e uma tendência para a "ordem" apenas no sentido que os átomos estão firmemente acondicionados entre si e mostram uma preferência estatística para uma distância interatómica particular. O resultado é um espectro de difracção onde se observam não mais que um ou dois picos bastante largos (figura 30-(a)). Para comparação, apresenta-se também esquematicamente na figura 30-(b), o tipo de curva obtido para um sólido cristalino.



**Fig.30:** Espectros esquemáticos da difracção de: (a)-líquidos ou sólidos amorfos; (b)-sólidos cristalinos.

As substâncias poliméricas compostas por moléculas longas, geralmente num estado de grande desordem mas em certos locais organizadas em regiões ordenadas normalmente chamadas de "cristalites", constituem compostos parcialmente cristalinos. Aquelas regiões, tipicamente muito pequenas e altamente sob tensão, produzem picos largos. Por comparação entre a intensidade integrada destes picos com os picos ainda mais largos devidos às regiões amorfas, a fracção volúmica das cristalites, ou seja, o grau de cristalinidade do polímero, pode ser estimado. À medida que o tamanho das cristalites diminui, as larguras dos picos devidos àquelas, aumentam até que os picos menos intensos desaparecem e os mais intensos assumem o carácter difuso típico das substâncias não cristalinas.

A simplicidade e a difusão dos espectros não cristalinos impedem a construção de um esquema geral de identificação como o que foi efectuado para os espectros dos materiais cristalinos. No entanto, quando o número de possibilidades é limitada e apenas espécies puras são encontradas, as posições e intensidades dos um ou dois máximos discerníveis são muitas vezes unicamente característicos dos vários compostos. Os máximos dos picos indicam a ocorrência mais frequente de distâncias interatómicas particulares numa substância largamente desordenada. Estas distâncias são dadas apenas num sentido aproximado, uma vez que se utiliza a equação de Bragg, como se as reflexões tivessem lugar a partir de conjuntos de planos numa rede cristalina, o que não é correcto [563].

## **5. Microscopia Electrónica de Varrimento**

Na microscopia electrónica de varrimento, a superfície da amostra a analisar é bombardeada com um feixe electrónico de elevada energia e finamente focado, resultando desta interacção, a emissão de vários tipos de radiação colectados por detectores colocados na vizinhança da amostra e específicos de cada radiação. As imagens são formadas ponto por ponto, num écran fluorescente, com varrimento síncrono do da superfície da amostra, assegurando-se deste modo uma relação biunívoca "ponto objecto/ponto imagem" do correspondente sinal recolhido [564, 565].

De entre o conjunto de radiações resultantes da interacção feixe electrónico/amostra, destacam-se pela sua aplicação no estudo da morfologia e constituição/composição das superfícies examinadas, os electrões secundários, os electrões retrodifundidos e os raios X. Estas radiações são excitadas da superfície e também de uma região abaixo, que pode chegar a uma profundidade de 2 $\mu$ m, dependendo do n<sup>o</sup> atómico médio da amostra e da energia do feixe incidente.

Os electrões secundários são electrões resultantes de processos de interacção entre os electrões do feixe incidente e/ou retrodifundidos. Estes electrões fracamente ligados aos

átomos da amostra têm valores baixos de energia cinética ( $<50\text{eV}$ ), pelo que apenas os electrões produzidos próximo da superfície (a uma profundidade que não ultrapassa algumas dezenas de nm) são detectados. Para além disso, a topografia da superfície afecta os electrões secundários, e os electrões gerados num pico topográfico são mais facilmente detectados que os que provêm de um buraco. A imagem obtida por detecção de electrões secundários apresenta assim um forte contraste topográfico, equiparável ao relevo observado à lupa ou mesmo a olho nú.

Os electrões retrodifundidos são electrões provenientes do feixe electrónico incidente, resultantes de interacções elásticas (com conservação de energia e mudança de trajectória dos electrões incidentes) ou com perdas reduzidas de energia (electrões que já provocaram a emissão de electrões secundários). Assim, estes electrões emergentes da superfície tendo muito mais energia que os electrões secundários, podem libertar-se de camadas mais profundas da amostra, sendo menos afectados pela topografia da superfície. A quantidade de electrões retrodifundidos depende do  $n^{\circ}$  atómico médio da amostra, uma vez que quanto mais elevado for o  $n^{\circ}$  atómico do átomo,  $Z$ , maior é a carga positiva do seu núcleo, pelo que mais provável é a interacção com um electrão do feixe primário. No entanto, dependendo da posição relativamente à amostra, dos dois detectores semianulares normalmente utilizados para a detecção deste tipo de electrões, assim as componentes de emissão associadas à topografia ou ao  $n^{\circ}$  atómico local, são realçadas, aproveitando as características direccionais dos electrões retrodifundidos [566, 567]. Se os dois detectores forem colocados em posições diametralmente opostas, há subtracção de sinais e a imagem obtida ignora o efeito da variação de  $Z$ , consistindo quase inteiramente em detalhe topográfico. Se forem colocados de modo a que os sinais se adicionem, o detalhe topográfico fica praticamente anulado e produz-se uma imagem baseada principalmente nas diferenças de  $n^{\text{os}}$  atómicos das diversas fases da amostra. Este tipo de imagem é considerado mais interessante, dando informação acerca da composição da amostra.

A intensidade da emissão de electrões retrodifundidos é afectada pela estrutura e orientação cristalina local do material, bem como pela presença de campos magnéticos internos [565]. Este facto torna possível a avaliação destas características desde que não sejam associadas a uma variação de topografia ou  $n^{\circ}$  atómico que origine contraste significativo.

Os electrões do feixe primário podem também atingir e causar a libertação de electrões de camadas mais internas dos átomos da amostra deixando aqueles ionizados, os quais tendem a libertar a sua energia para voltarem ao estado fundamental normal, através de um processo em que um electrão de uma camada externa transita para camadas internas vazias. Esta energia que é libertada sob a forma de emissão de raios X, corresponde à

diferença de energia entre as duas camadas atómicas envolvidas na transição, sendo característica portanto do átomo do elemento envolvido.

Os raios X podem ser emitidos a partir de maiores profundidades que os electrões, pelo que podem dar informação sobre a composição de fases que se encontram abaixo da superfície, não visíveis.

As energias dos raios X emitidos estão intimamente relacionados com as estruturas atómicas das espécies e são portanto características do material em análise. A Espectrometria de Dispersão de Energias é um sistema que permite recolher os raios X emitidos de todas as energias e separá-los electronicamente. O espectro assim obtido permite identificar os elementos presentes na amostra, uma vez que as riscas de raios X aparecem em séries com relações de energias e intensidades bem definidas.

Em resumo, a microscopia electrónica de varrimento com microanálise de raios X em dispersão de energias permite quer a observação de diferenças de composição e de efeitos topográficos da superfície da amostra, quer a análise química elementar do microvolume bombardeado pelo feixe electrónico incidente.

## **6. Cronoamperometria e Cronopotenciometria**

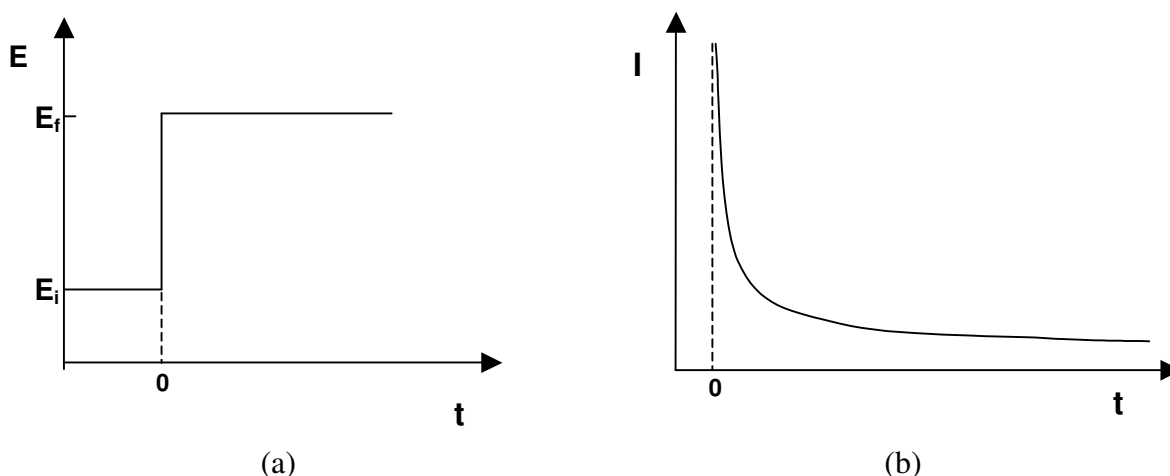
Técnicas como a Cronoamperometria e a Cronopotenciometria foram também usadas, a primeira para estimativa dos números de transferência catiónica de alguns dos electrólitos poliméricos em estudo e da sua condutividade electrónica, e a segunda na realização de descargas galvanostáticas efectuadas às baterias construídas.

Na técnica da cronoamperometria, o potencial do eléctrodo de trabalho é alterado instantaneamente, por aplicação de um dado valor de potencial, suficiente para provocar uma reacção de eléctrodo. A intensidade de corrente resultante é registada em função do tempo, sendo a resposta  $I/t$  típica representada na figura 31. Apresenta-se também nesta figura, o perfil de potencial aplicado.

A forma da curva  $I-t$  obtida, é consequência da proporcionalidade existente entre o fluxo da espécie electroactiva e o gradiente de concentração à superfície do eléctrodo de trabalho.

Uma das limitações experimentais desta técnica está relacionada com os valores atingidos de intensidade de corrente no início do transiente, que por serem muito elevadas, saem normalmente fora da escala de medida da resposta. A recepção dos valores e a correspondência correcta entre a intensidade de corrente e o tempo, pode ser afectada,

devido ao tempo de recuperação que existe quando há uma saturação do amplificador de sinal.



**Fig.31:** Perfil potencial-tempo (a) e resposta típica no plano I-t (b), de um ensaio potenciostático de cronoamperometria.

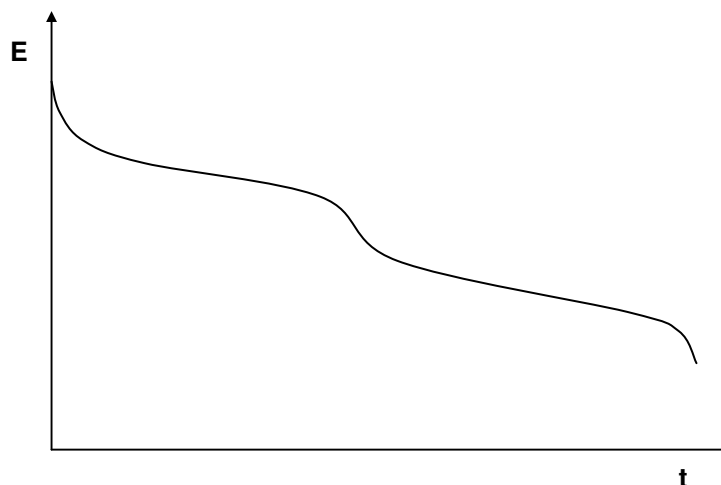
Esta técnica foi aqui usada (em combinação com a técnica EIS) para estimativa dos números de transferência catiónica de alguns dos electrólitos poliméricos em estudo. Foi também aplicada na recarga das baterias construídas, na última parte deste trabalho.

Na cronopotenciometria, também chamada de técnica galvanostática pois a intensidade de corrente que passa entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo auxiliar é constante, é o potencial da célula electroquímica a variável dependente, o qual é determinado em função do tempo. O tipo de registo obtido apresenta-se esquematicamente na figura 32 para uma reacção do tipo da descrita na equação (66) (ponto 2 deste capítulo).

Esta técnica foi aplicada no estudo presente na realização de descargas galvanostáticas efectuadas às baterias construídas.

Nos primeiros instantes em que a corrente é aplicada, há uma diminuição brusca da tensão aos terminais da célula, associada principalmente aos factores cinéticos da energia necessária para a produção de reacções na bateria (sobretensões de transferência de carga). Para tempos maiores, o efeito de polarização dos eléctrodos diminui e é a sobretensão óhmica que predomina, exibindo a região linear na figura 32. As perdas óhmicas são devidas à resistência do electrólito, aos materiais de eléctrodo, etc. Quando o fluxo da espécie electroactiva para a superfície de um dos eléctrodos já não é suficiente para manter a

corrente aplicada, a tensão cai de novo bruscamente. Dominam neste momento as limitações de transferência de massa. Quando uma outra reacção diferente ocorre, assume-se que os reagentes inicialmente disponíveis foram consumidos e surge uma outra região mais ou menos plana, na curva de descarga.



**Fig.32:** Curva típica E-t obtida num ensaio de cronopotenciometria.

O declive destas zonas de menor decaimento do potencial, depende da corrente utilizada, aumentando com esta. A região plana pode ser, por exemplo, a região de fase única de um composto com uma gama larga de estequiometria ou pode corresponder ao equilíbrio entre duas ou mais fases. É típico, sistemas onde os reagentes e os produtos constituem uma fase homogénea apresentarem curvas de descarga com um declive na zona "plana", sem inflexão brusca no potencial no fim da descarga, não se distinguindo com facilidade as duas zonas. Neste caso, uma fracção apreciável da energia pode ser distribuída a um potencial não útil [568]. De um modo geral, pode-se dizer que a natureza das curvas, isto é, se se apresentam com maior ou menor declive, depende da resistência interna da célula, do coeficiente de polarização (corrente de troca) e da área específica do material activo não usado [568]. Valores elevados destas constantes dão origem a curvas com declive. Pelo contrário, curvas de descarga planas indicam resistência interna pequena, correntes de troca elevadas e eléctrodos de elevada área específica.





# Capítulo III

## Parte Experimental

---

### 1. Introdução

#### 1.1. Âmbito do trabalho

O interesse em baterias poliméricas e outros dispositivos contendo electrólitos poliméricos devido às vantagens destes materiais face aos outros electrólitos sólidos ou aos electrólitos líquidos, continua a gerar estudos diversos, sendo os electrólitos baseados em lítio, os mais estudados até ao presente. No entanto as baterias poliméricas de lítio podem sofrer de efeitos adversos na interface ânodo/electrólito e o lítio como material de ânodo tem uma tendência para a migração, formação de dendrites e outros efeitos secundários indesejáveis [569]. Surgem deste modo, estudos de electrólitos poliméricos baseados em sais de catião multivalente, desde os divalentes alcalino-terrosos e metais de transição, até aos denominados terras raras, trivalentes, mais fáceis de manusear que os metais alcalinos, onde se insere o lítio. A escolha dos electrólitos poliméricos baseados no PEO dopado com halogenetos de zinco e de níquel estudados no presente trabalho, resultou principalmente do interesse e motivação despertados para um estudo teórico e fundamental mais completo, após os primeiros trabalhos na área dos electrólitos poliméricos efectuados por Sequeira e seus colaboradores [405, 570, 571] e observação dos primeiros resultados obtidos com sais de catiões divalentes [97].

Para além da importância do estudo e compreensão das propriedades dos electrólitos poliméricos em geral, existe um interesse tecnológico devido à potencialidade de aplicações práticas destes sistemas, sendo as células galvânicas, um exemplo já demonstrado nalguns trabalhos [97, 572-577].

Face ao lítio, os materiais zinco e níquel utilizados como ânodo têm as vantagens de terem um menor custo e existirem em maior abundância, dando também origem tal como o lítio, a energias específicas elevadas [578-580].

#### 1.2. Estudos e ensaios realizados

Foram efectuados neste trabalho ensaios de caracterização dos potenciais electrólitos poliméricos a usar em sistemas de energia e ensaios de avaliação do comportamento da

célula electroquímica construída com o material seleccionado, tendo a síntese dos electrólitos poliméricos, sido também efectuada.

Foram estudados quatro sistemas de electrólitos poliméricos baseados no poli(óxido de etileno), PEO, dopado com sais de metais de transição divalentes (com aniões monovalentes), nomeadamente, o cloreto e o iodeto de zinco e o cloreto e o iodeto de níquel, tendo-se sintetizado para cada um dos sistemas, quatro compostos com concentrações salinas diferentes. Estes materiais serão representados de um modo geral como  $\text{PEO}_n\text{MX}_2$ , onde  $\text{M}=\text{Zn}$  ou  $\text{Ni}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  ou  $\text{I}$  e  $n$ , o nº estequiométrico, é definido como a razão entre o número de unidades de repetição da estrutura polimérica (neste caso do PEO é  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) e cada ião do metal divalente,  $\text{M}$ , ou cada par de iões halogeneto monovalentes,  $\text{X}$ . Logo,  $n=[\text{O}]/[\text{M}]=[\text{O}]/2[\text{X}]$ . No caso dos sistemas com níquel o sal é hidratado, pelo que à temperatura ambiente, os electrólitos com este ião serão por vezes representados como  $\text{PEO}_n\text{NiX}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde  $y=2$  quando  $\text{X}=\text{Cl}$  e  $y=4$ , quando  $\text{X}=\text{I}$ . De um modo geral, a especificação da estequiometria será omitida e o sistema polimérico será referido como  $\text{PEO}-\text{MX}_2$  ou  $\text{PEO}_n\text{MX}_2$ .

A caracterização físico-química dos sistemas poliméricos foi efectuada, analisando-se a cristalinidade e composição dos electrólitos através das técnicas de difracção de raios X e TGA/DTA. Estas últimas permitiram também verificar o comportamento térmico dos compostos cristalinos existentes nos electrólitos e o estado de secagem dos filmes sintetizados. A análise termogravimétrica permitiu além disso determinar o nível de hidratação (TGA) dos sais de níquel usados na síntese dos filmes com este metal. A microscopia electrónica de varrimento foi utilizada como técnica suplementar para análise da morfologia dos electrólitos poliméricos em estudo.

As características electroquímicas dos filmes poliméricos sintetizados foram determinadas na gama de temperaturas 20-155°C através da utilização de técnicas ac e dc.

Foram efectuadas medidas de impedância para determinação da condutividade iónica dos vários filmes poliméricos sintetizados, a células electroquímicas do tipo sanduíche  $\text{M}/\text{PEO}_n\text{MX}_2/\text{M}$ , com  $n$  variando entre 4 e 20. Dadas a especificidade e as limitações desta técnica ac utilizada também na estimativa dos valores de números de transferência catiónica,  $T_+$ , nos vários sistemas  $\text{PEO}-\text{MX}_2$ , a técnica de polarização potenciostática dc ou cronoamperometria, foi utilizada em algumas amostras para confirmação dos valores anteriormente determinados. Foi também por medidas potenciostáticas, da intensidade de corrente em função do tempo, que se determinou a condutividade electrónica do electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , em células electroquímicas com eléctrodos bloqueantes de platina. Os domínios de estabilidade electroquímica dos electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  foram determinados através da realização de curvas de voltametria cíclica e unidireccional, tendo-se estimado as

tensões de decomposição respectivas, ensanduichando-se o electrólito sólido entre eléctrodos de platina. Determinaram-se também as tensões de descarga catódica e de descarga anódica de cada um dos electrólitos por voltametria cíclica, tendo-se utilizado níquel puro como eléctrodo de pseudo-referência.

Alguns dos estudos efectuados com estes electrólitos poliméricos encontram-se publicados, tendo parte deles sido apresentados em encontros científicos [581-593].

Na segunda parte deste trabalho pretendeu-se estudar as características e desempenho de uma bateria constituída pelo electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , por um ânodo de zinco e por um cátodo de inserção, composto de óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{comp.}}$ ), também preparado laboratorialmente. Fizeram-se ensaios de medidas de potencial de células em circuito aberto ao longo do tempo para avaliação da sua autodescarga e estimativa dos tempos de vida das mesmas. Os ensaios de descarga das baterias de  $\text{Zn}/\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{comp.}}$ , sendo  $x$ , o nível de inserção dos átomos de Zn no cátodo, durante a descarga daquelas, foram efectuados pela técnica galvanostática, tendo os ensaios de carga sido efectuados por polarização potencioestática. Utilizou-se também a técnica de difracção de raios X para avaliação da alteração de estrutura do cátodo, devido à inserção de iões zinco neste eléctrodo durante a descarga da bateria.

Neste capítulo, apresentam-se as condições experimentais em que decorreram os diversos ensaios bem como a instrumentação utilizada. Descrevem-se ainda os métodos utilizados na síntese dos filmes poliméricos e na preparação dos cátodos de inserção.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Síntese dos electrólitos poliméricos

A técnica usada na síntese dos electrólitos poliméricos estudados baseou-se na mistura física do polímero e sal, ajudada por solvente, obtendo-se a forma desejada (um filme fino e homogéneo) através da remoção deste último por secagem.

Os reagentes utilizados foram:

- Poli(óxido de etileno),  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$  (PEO), da Aldrich,  $\text{PM}=5 \times 10^6$ .
- Cloreto de zinco,  $\text{ZnCl}_2$ , da BDH, AnalaR, 98%.
- Iodeto de zinco,  $\text{ZnI}_2$ , da Merck, p.a., 98.5%.
- Cloreto de níquel hexahidratado,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , da BDH, GPR, 97%.
- Iodeto de níquel hidratado,  $\text{NiI}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , da BDH.

- Acetonitrilo, CH<sub>3</sub>CN, da Merck, p.a., 99.8%.
- Metanol, CH<sub>3</sub>OH, da Merck, p.a., 99.8%.

Todos os reagentes foram usados como fornecidos, excepto os sais de níquel que foram previamente sujeitos a um aquecimento em estufa. As análises termogravimétricas efectuadas aos produtos obtidos após este processo de secagem revelaram que os sais de níquel utilizados na síntese dos sistemas poliméricos PEO-NiX<sub>2</sub> foram, o NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e o NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Os electrólitos sintetizados foram, para cada sistema, os seguintes:

PEO <sub>n</sub> ZnCl <sub>2</sub>	n=4, 8, 12 e 16
PEO <sub>n</sub> ZnI <sub>2</sub>	n=4, 8, 12 e 16
PEO <sub>n</sub> NiCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	n=5, 10, 15 e 20
PEO <sub>n</sub> NiI <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	n=4, 10, 15 e 20

Para cada estequiometria foram assim pesadas as quantidades calculadas de PEO e de sal, adicionando-se acetonitrilo como solvente de modo a obter-se uma concentração total de sólidos dissolvidos de 4% em peso.

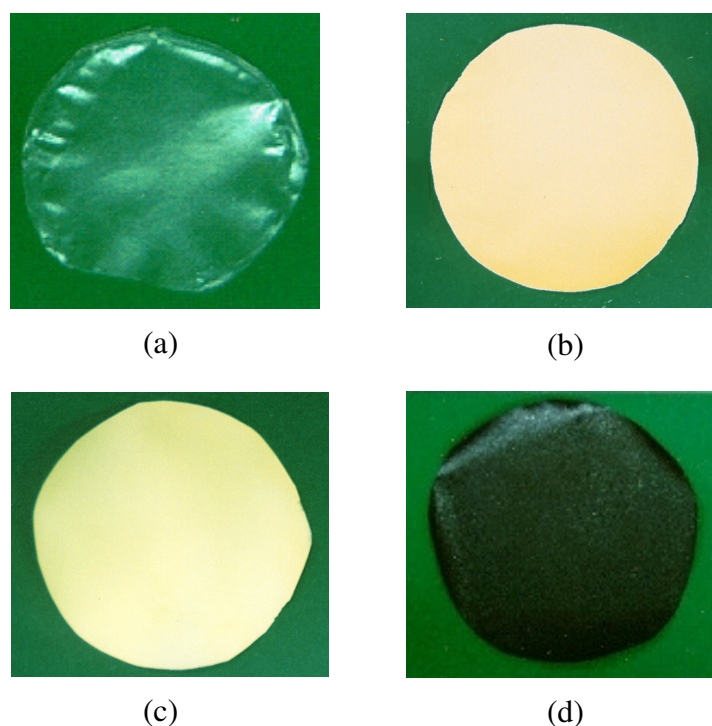
A dissolução foi efectuada à temperatura ambiente, através de agitação magnética, estando completa após cerca de 72h, não tendo havido em nenhum dos casos necessidade de aquecimento. A solução viscosa era então vertida para anéis de vidro de 3.5cm de diâmetro colocados sobre placas de vidro ou para caixas de Petri. Uma vez que os filmes obtidos após secagem do solvente aderiam muito ao vidro não sendo fácil retirá-los das bases, começou-se a utilizar como cobertura destas, parafilme, resultando assim uma fácil “descolagem” dos filmes. O volume de solução transferida para estas bases foi determinado pelas espessuras pretendidas dos filmes, as quais se situavam na gama 50-100µm. Os filmes eram assim obtidos por evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente num exsiccador com sílica-gel. Quando os filmes pareciam já estar quase secos, estes eram retirados das respectivas bases, de modo a assegurar-se a completa secagem em ambas as superfícies dos filmes. Os filmes secos eram então armazenados num outro exsiccador com sílica-gel renovada para utilização posterior nos ensaios a realizar, o que acontecia 15 a 20 dias após. A humidade relativa naqueles recipientes era em média de 4-5%.

Para a formação dos electrólitos PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> e PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> foi usada a mistura de solventes acetonitrilo-metanol, na proporção 0.7:0.3 para melhorar a dissolução.

Os filmes obtidos apresentaram-se normalmente como películas sólidas, flexíveis e macroscopicamente homogéneas, excepto no caso do PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> em que frequentemente se obtinham filmes com heterogeneidades, possivelmente devido a precipitação do sal. Os

electrólitos contendo  $\text{ZnCl}_2$  eram transparentes, os baseados em  $\text{ZnI}_2$  apresentavam uma tonalidade amarela e os baseados em cloreto e iodeto de níquel, eram respectivamente, amarelo-esverdeados e acastanhados.

Na figura 33 é mostrado o aspecto geral dos filmes sintetizados com um exemplo (uma determinada estequiometria) para cada sistema PEO- $\text{MX}_2$ .



**Fig.33:** Fotografias de alguns filmes sintetizados: (a)  $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ ; (b)  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ ; (c)  $\text{PEO}_{20}\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Escala: 1:1.4.

O manuseamento mais ou menos fácil destes filmes, após sua “descolagem” das bases onde foram obtidos, foi importante para todo o trabalho de preparação das amostras em cada uma das técnicas de análise utilizadas no estudo e caracterização posterior.

O corte das amostras para dimensões reduzidas, foi o processo mais moroso e trabalhoso desta fase.

### 2.2. Preparação de cátodos de inserção

O material de inserção de iões  $Zn^{2+}$  do electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  seleccionado para os testes da bateria, foi o óxido de nióbio,  $Nb_2O_5$ . Este composto foi no entanto usado na forma de eléctrodo compósito,  $Nb_2O_{5\text{comp.}}$ , usando-se grafite em pó como aditivo para a condução electrónica e complexo polimérico para favorecer o contacto interfacial eléctrodo/electrólito e facilitar as alterações de volume do cátodo associadas aos processos de inserção e desinserção dos iões  $Zn^{2+}$ , durante a descarga e recarga da bateria. A proporção mássica da mistura usada, em percentagem, foi de  $Nb_2O_5$  (65%) : C (25%) :  $PEO_4ZnCl_2$  (10%), tendo o cátodo compósito sido preparado através de um procedimento similar ao usado para a síntese dos electrólitos poliméricos estudados. Assim, os componentes  $Nb_2O_5$  e carbono foram adicionados à solução de electrólito  $PEO_4ZnCl_2$ , deixando-se agitar até se obter uma solução homogénea. Esta, com uma percentagem de sólidos de 10% (p/V), era então introduzida para dentro de anéis de vidro colocados sobre uma folha de níquel, eliminando-se o solvente (mistura de metanol e acetonitrilo) por evaporação lenta num exsiccador com sílica-gel.

Foram também preparados cátodos com outras composições, nomeadamente com diferentes quantidades em carbono (10 e 15 e 50% p/p) e em  $Nb_2O_5$  (mantendo-se a quantidade em electrólito), de modo a otimizar as características de descarga, tendo-se seleccionado a composição atrás referida, para os estudos da bateria.

### 2.3. Células electroquímicas e Eléctrodos

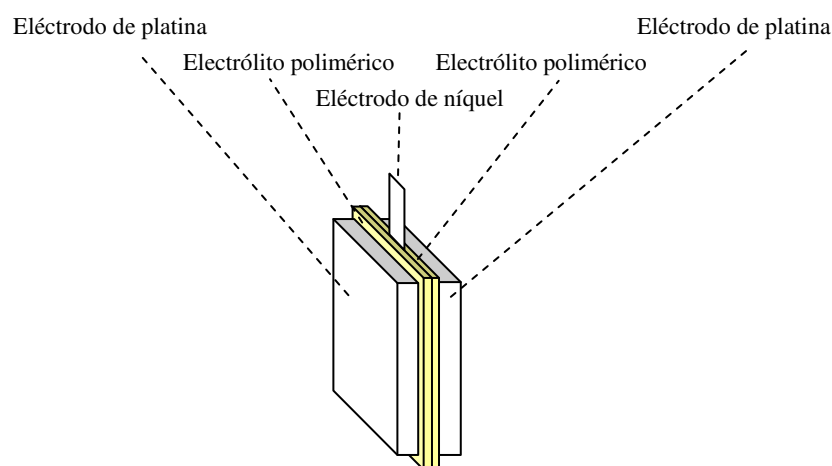
#### 2.3.1. Caracterização electroquímica dos electrólitos sintetizados

Nos ensaios de caracterização electroquímica dos electrólitos poliméricos sintetizados usaram-se células electroquímicas simétricas de 2 e de 3 eléctrodos, do tipo sanduíche, onde a amostra do filme polimérico se encontrava entre duas chapas metálicas, sendo uma, o eléctrodo de trabalho e a outra, o contra-eléctrodo. Nas células de 3 eléctrodos, juntou-se a esta configuração, um eléctrodo de pseudo-referência colocado no electrólito simetricamente a cada um dos outros eléctrodos.

Apenas nos ensaios de voltametria, para determinação das tensões limite de descargas catódica e anódica dos electrólitos poliméricos, se usaram células electroquímicas deste segundo tipo, medindo-se a intensidade de corrente entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo, também chamado de eléctrodo auxiliar ou secundário, por aplicação de uma diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o de referência.

O eléctrodo de referência deve manter-se inerte e com o seu potencial bem definido em relação ao sistema e à gama de potenciais utilizados. Não deve portanto ser afectado pela passagem de corrente e o consumo desta deve ser nulo. Usou-se como eléctrodo de referência, uma folha rectangular fina de níquel puro (20µm de espessura), com área aproximada de 2x10mm<sup>2</sup>. Este material era colocado entre duas amostras iguais do filme polimérico a estudar, ensanduichando-se o conjunto entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo, constituídos por duas chapas de platina pura de 1cm<sup>2</sup> de área. Uma vez que tem de se tomar em conta as reacções que podem ter lugar dentro da gama de tensões explorada, a escolha da platina como eléctrodo de trabalho deveu-se à sua inércia electroquímica e resistência aos halogéneos. O mesmo material foi usado como contra-eléctrodo uma vez que se pretende que este eléctrodo tenha apenas como função, a drenagem da corrente, não introduzindo qualquer característica sua nas medidas efectuadas. As amostras de filme polimérico de espessura conhecida (entre os 50 e os 100µm), eram cortados com uma área um pouco superior à área das chapas de platina, de modo a assegurar a inexistência de contacto entre elas, o que provocaria o curto-circuito da célula.

Na figura 34 encontra-se esquematizada a configuração desta célula.



**Fig.34:** Esquema das células de 3 eléctrodos tipo sanduíche usadas nos ensaios de determinação das tensões limite de descargas catódica e anódica dos electrólitos poliméricos em estudo.



De modo a manter um bom contacto entre os vários componentes, a sanduíche de 2 ou 3 eléctrodos assim constituída, era depois levemente pressionada entre duas placas de vidro acrílico, através de uma pinça de parafuso.

O contacto eléctrico ao aparelho de medida dos dois tipos de células aqui descritas foi efectuado através de fio condutor de cobre.

De seguida refere-se para cada um dos estudos efectuados aos electrólitos poliméricos, os materiais utilizados nas células electroquímicas de 2 eléctrodos.

Para determinação da condutividade dos electrólitos e do número de transferência catiónica por medidas de impedância ac, foram utilizados eléctrodos não bloqueantes de zinco ou de níquel conforme o electrólito a estudar era do tipo  $\text{PEO}_n\text{ZnX}_2$  ou  $\text{PEO}_n\text{NiX}_2$ , respectivamente. Os mesmos materiais foram utilizados nos ensaios dc efectuados para obtenção dos valores  $T_+$  por outra técnica .

Tanto na determinação da condutividade electrónica do  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , como na obtenção das tensões de decomposição dos electrólitos poliméricos estudados, utilizaram-se eléctrodos bloqueantes de platina.

As especificações dos materiais de eléctrodo referidos são:

*Zinco*, Johnson Matthey, Mat. Tech., em chapas quadrangulares com 1mm de espessura e áreas de  $1 \times 1 \text{cm}^2$  e  $2.5 \times 2.5 \text{cm}^2$ .

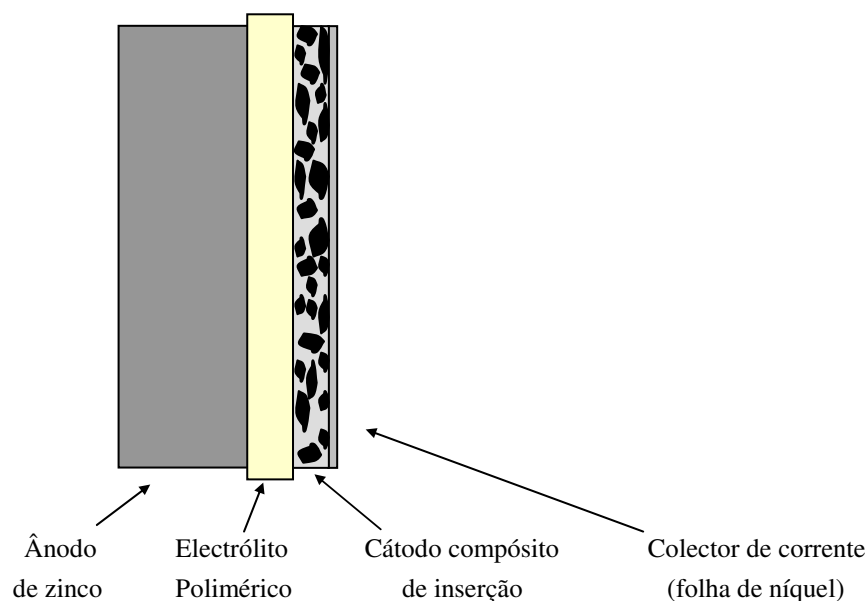
*Níquel*, Johnson Matthey, Mat. Tech., em chapas quadrangulares com 1mm espessura e  $2.5 \times 2.5 \text{cm}^2$  de área e com 0.2mm de espessura e  $1 \times 1 \text{cm}^2$  de área.

*Platina*, Drijfhout, em chapa quadrangular com 1mm de espessura e  $1 \times 1 \text{cm}^2$  de área.

### 2.3.2. Caracterização electroquímica das baterias

O estudo das baterias foi efectuado em células assimétricas de configuração  $\text{Zn(-)}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{comp.}(+)$ , ensanduichando-se o electrólito entre o eléctrodo negativo, constituído por uma chapa quadrangular massiva de zinco com  $1 \text{cm}^2$  de área e 1mm de espessura, e o eléctrodo positivo, composto de óxido de nióbio, cuja composição foi descrita anteriormente (ponto 2.2. deste capítulo), depositado sobre uma folha de níquel que serviu como colector da corrente. A área deste eléctrodo era também de  $1 \text{cm}^2$ , tendo o filme polimérico uma área um pouco superior de modo a não haver contacto entre os eléctrodos.

A pastilha assim formada, esquematicamente representada na figura 35, é mantida entre duas placas de vidro acrílico através de uma pinça de parafuso, analogamente ao efectuado às células simétricas montadas para o estudo electroquímico dos electrólitos poliméricos.



**Fig.35:** Diagrama esquemático da bateria de estado sólido estudada.

Para as medidas de polarização dos eléctrodos, foi inserido nalgumas células, um eléctrodo de níquel para funcionar como eléctrodo de referência, colocado entre duas amostras iguais de electrólito polimérico.

## 2.4. Montagens e Condições de ensaio

Uma vez que a cristalinidade dos electrólitos poliméricos é dependente da temperatura e do tempo e esta propriedade afecta as suas características electroquímicas e morfológicas, tentou-se estudar amostras com a mesma idade, isto é, num tempo definido após evaporação do solvente parecer estar completa. Como se referiu no ponto 2.1. deste capítulo, o tempo escolhido foi entre 15 e 20 dias.

O aquecimento da amostra, necessário aos ensaios electroquímicos a efectuar a temperaturas superiores à temperatura ambiente, foi assegurado por uma fita de aquecimento envolvendo o exsiccador, onde a célula era colocada para se obter um ambiente seco nos

estudos electroquímicos. O temporizador ligado à fita permitia o controlo de temperaturas e a termostatização na gama 20-200°C, com uma precisão de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . A temperatura da amostra foi medida através de um termopar tipo T colocado junto ao filme e ligado a um indicador digital de temperaturas da Syscon, 505-SA.

Cada ensaio electroquímico a uma determinada temperatura foi efectuado apenas após se deixar a célula atingir o equilíbrio térmico durante 5 a 10 minutos.

A espessura do conjunto eléctrodo/electrólito/eléctrodo foi medida em várias amostras após os ensaios ac efectuados, permitindo calcular a espessura final do filme polimérico em questão. No entanto, uma vez que o decréscimo na espessura dos filmes verificado foi de apenas 5 a 15%, o cálculo da condutividade dos electrólitos baseou-se nas espessuras iniciais daqueles.

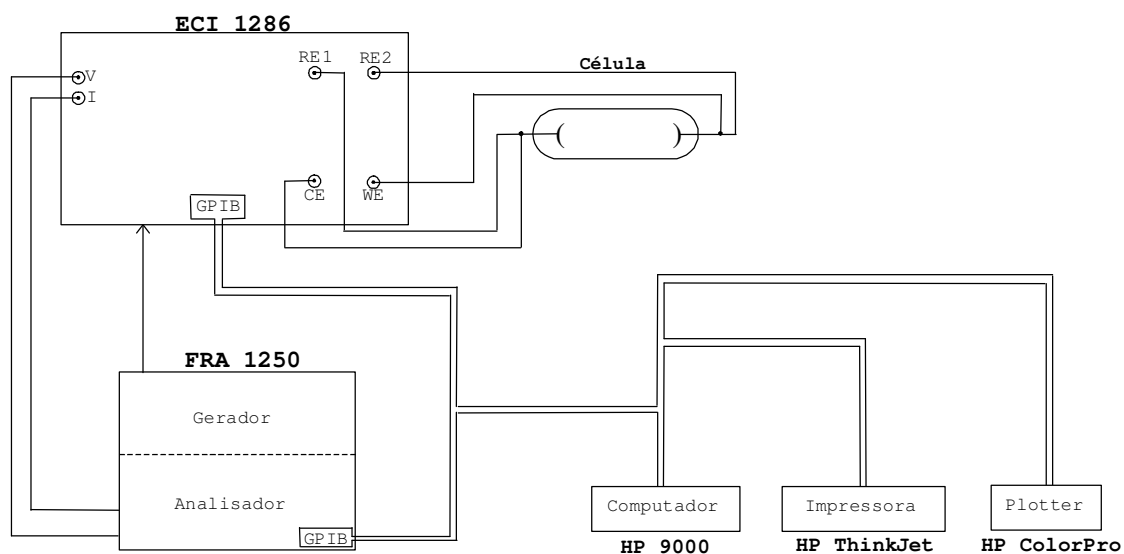
De modo a verificar a reprodutibilidade dos resultados nos vários ensaios e a distinguir uma possível variação de resposta significativa devido a alterações de composição, das variações aleatórias que ocorrem naturalmente em processos de medição (erro experimental), foram utilizadas amostras diferentes (réplicas) em alguns ensaios. Os erros experimentais foram estimados pela dupla realização de determinados ensaios com a mesma amostra (duplicados).

### **2.4.1. Medidas de condutividade do electrólito e de números de transferência catiónica por EIS**

O estudo da condutividade dos electrólitos poliméricos e a determinação dos números de transferência catiónica dos mesmos, foram efectuados por Espectroscopia de Impedância Electroquímica, através da análise de espectros de impedância no plano complexo, obtidos nesta técnica ac.

O equipamento utilizado é constituído por um Analisador de Resposta de Frequência (FRA), da marca Solartron, modelo 1250, acoplado a uma Interface Electroquímica da mesma marca, modelo 1286. O controle da instrumentação e o armazenamento de dados efectuaram-se através de um microcomputador da Hewlett Packard, modelo 9000, fazendo-se o registo daqueles numa impressora e/ou plotter associadas ao equipamento. O esquema da montagem utilizada nestes ensaios apresenta-se na figura 36.

O varrimento de frequências foi efectuado no sentido decrescente, entre 65 kHz e 1 mHz ou 10 mHz, com ondas sinusoidais de 5 mV de amplitude, tendo os resultados sido analisados através da utilização de um programa computacional de simulação de circuitos equivalentes, utilizando o método de ajuste “Non-Linear Least Squares” (NLLS) [553].



**Fig.36:** Esquema da instrumentação utilizada nas medidas de impedância electroquímica.

Estes ensaios foram efectuados na gama de temperaturas 20-155°C, tendo sido sempre utilizada pelo menos uma amostra de cada electrólito polimérico diferente para cada temperatura. Por vezes a mesma amostra era, no entanto, usada em ensaios a temperaturas diferentes.

#### 2.4.2. Medidas de números de transferência catiónica por método ac/dc

De modo a confirmar os valores de número de transferência catiónica ( $T_+$ ) obtidos pelo método ac, a técnica de polarização potenciostática foi também utilizada na estimativa dos valores de  $T_+$  nos electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_{10}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a várias temperaturas.

A monitorização da corrente ao longo do tempo sob a aplicação de um potencial constante na gama 1mV-1V foi realizada utilizando a Interface Electroquímica 1286 acoplada ao microcomputador HP, equipamento já referido atrás.

Antes do primeiro ensaio potenciostático a cada uma das células, foi determinado o espectro de impedâncias destas, obtendo-se os valores de resistência do electrólito e resistência interfacial. Estes valores, juntamente com a diferença de potencial aplicada, foram usados na determinação da corrente inicial, em vez do valor obtido pelo potenciostato, pois a alteração da corrente no início da polarização é muito grande.

A polarização de cada célula efectuou-se durante o tempo necessário para se obter uma corrente de estado estacionário, sendo a experiência repetida para valores crescentes de

potencial aplicado. Após cada ensaio de polarização, ambos os terminais da célula eram curto-circuitados de modo a obter-se a despolarização. Só então era efectuado novo ensaio.

Para os ensaios a temperaturas diferentes, eram montadas células com novas amostras de electrólito polimérico.

### 2.4.3. Medidas de condutividade electrónica

A polarização potencioestática foi usada igualmente na determinação da condutividade electrónica do  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  à temperatura ambiente e a  $70^\circ\text{C}$ , sendo o procedimento experimental semelhante ao usado na estimativa dos números de transferência por via dc. Os valores de tensão aplicada situaram-se na gama 0.1-1.5 V, tendo cada ensaio durado cerca de 60 minutos.

### 2.4.4. Medidas de tensão de decomposição

As tensões de decomposição dos electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  foram determinadas por voltametria unidireccional, através da utilização do equipamento já referido anteriormente (potencioestato, modelo 1286 da marca Solartron e microcomputador com periféricos da marca HP).

Foi utilizada uma velocidade de varrimento de  $5\text{mVs}^{-1}$  para obtenção das curvas potenciodinâmicas, tendo os ensaios sido efectuados com cada um dos electrólitos, a quatro temperaturas diferentes de trabalho:  $20^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$ ,  $97^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ .

Em cada ensaio foi utilizada uma amostra diferente de filme polimérico.

### 2.4.5. Medidas de tensões limite de descarga

As medidas de potencial de descarga anódica e de descarga catódica das células com os electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , foram efectuadas através da utilização da técnica de voltametria cíclica e tal como nos ensaios de voltametria unidireccional, foi utilizada uma velocidade de varrimento de  $5\text{mVs}^{-1}$ , tendo as temperaturas de trabalho para obtenção dos voltamogramas cíclicos, sido as mesmas que as utilizadas nos ensaios para determinação das tensões de decomposição ( $V_D$ ) dos mesmos electrólitos.

O equipamento utilizado foi também o referido para a obtenção dos valores de  $V_D$ , tendo sido simultaneamente usado o sistema de aquisição de dados DataLogger modelo

3531D, da marca Solartron, em ensaios de células a 55°C com os electrólitos descritos, para monitorização do potencial nos dois eléctrodos, ânodo e cátodo.

Utilizou-se também uma amostra diferente para cada ensaio a temperatura diferente, tendo estes, na maioria das vezes, sido iniciados no sentido dos potenciais mais positivos.

#### **2.4.6. Ensaios de caracterização morfológica, microestrutural e análise térmica**

A análise morfológica da superfície dos filmes poliméricos sintetizados foi efectuada por Microscopia Electrónica de Varrimento, MEV, tendo-se em alguns casos feito o mapeamento da distribuição de elementos constituintes do electrólito através da selecção das bandas de energia correspondentes às riscas espectrais desses elementos obtidas por Espectrometria de Dispersão de Energias. Os equipamentos utilizados foram um microscópio electrónico de varrimento da marca JEOL, modelo JSM 35 CF acoplado a um espectrómetro de dispersão de energias, da Tracor/Northern Série 5402. De modo a reduzir a possível deterioração devido ao feixe electrónico incidente, excitado com uma tensão de 15 kV, as amostras foram revestidas a ouro com um evaporador da marca JEOL, Fine Coat Ion Sputter JFC-1100.

A cristalinidade dos electrólitos poliméricos foi avaliada por difracção de raios X, tendo-se identificado as fases cristalinas existentes bem como a composição dos complexos formados entre o polímero e o sal. Para a obtenção dos difractogramas de cada um dos electrólitos poliméricos, do PEO puro e dos sais, foi utilizado um difractómetro Rigaku modelo D/Max III C com radiação de Co ou de Cu, monocromatizadas por grafite. Os filmes foram montados em placas de alumínio com uma janela para a exposição aos raios X. Todas as medidas foram efectuadas ao ar e à temperatura ambiente, tendo-se utilizado uma velocidade de varrimento de 2°/min e uma gama de 2 $\theta$  de 5-50°.

A velocidade de recristalização dos compostos cristalinos presentes nos electrólitos poliméricos foi avaliada através da obtenção de difractogramas à temperatura ambiente e com intervalos de tempo vários, após se ter levado as amostras a temperaturas superiores à temperatura de fusão desses compostos.

No estudo da bateria, usou-se a técnica de difracção de raios X para investigar as alterações de estrutura do cátodo de inserção com a descarga daquela.

O comportamento térmico dos electrólitos foi estudado por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. Estas duas técnicas usadas simultaneamente (TGA/DTA) permitiram analisar o estado de secagem das amostras de electrólito, determinar a sua estabilidade térmica e obter temperaturas de fusão e recristalização das fases cristalinas presentes. As curvas TGA/DTA foram obtidas usando um sistema de

análise térmica da marca Stanton Redcroft, modelo STA 1000, com programador de temperaturas e sistema de aquisição de dados. Os filmes poliméricos, cortados em pequenos pedaços e com uma massa inicial de cerca de 10mg, eram colocados no porta-amostras do analisador térmico, o qual era sujeito de um modo geral, a um primeiro ciclo de aquecimento, seguido de um ciclo de arrefecimento e de um segundo ciclo de aquecimento, sob uma atmosfera de azoto (fluxo de 50 ml/min). Foram usadas velocidades de aquecimento programadas de 10°C/min e de 1°C/min, sendo a amostra deixada arrefecer naturalmente, com uma duração aproximada de 30 minutos.

Para além dos electrólitos sintetizados, também o PEO puro e os sais de níquel foram analisados termicamente. No entanto, estes últimos foram só sujeitos ao primeiro ciclo de aquecimento.

# Capítulo IV

## Resultados e Discussão

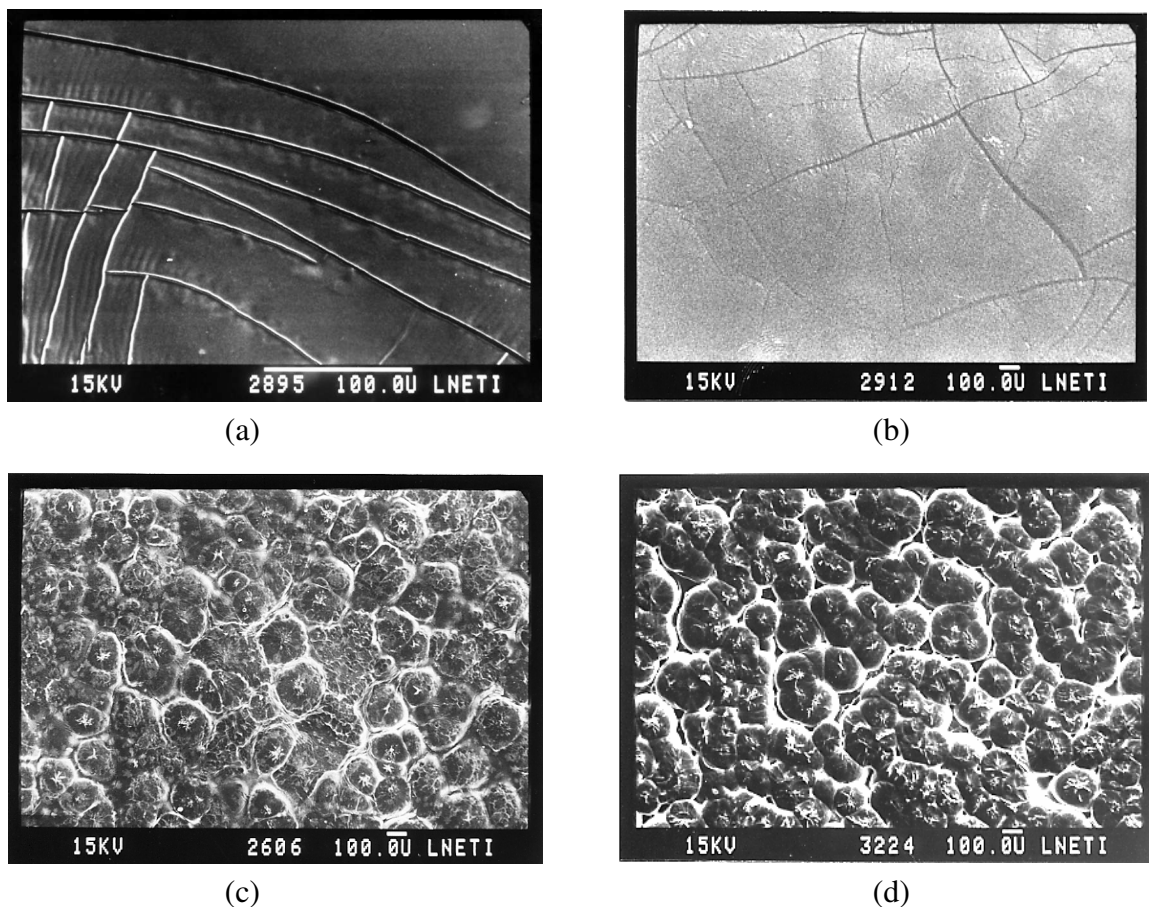
---

### 1. Sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub>

#### 1.1. Caracterização morfológica, microestrutural e propriedades térmicas

##### 1.1.1. Estrutura morfológica

Os filmes do sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> sintetizados, foram estudados sob o ponto de vista morfológico, através da utilização da técnica de microscopia electrónica de varrimento, MEV. As estruturas das superfícies dos filmes à temperatura ambiente, de cada uma das composições em estudo, apresentam-se na figura 37 sob a forma de micrografias.



**Fig.37:** Micrografias obtidas por MEV dos electrólitos: (a) PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>; (b) PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>; (c) PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub>; (d) PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>.



Verifica-se que não existem em nenhum caso evidências de separação de fases, o que dá indícios de ter havido completa dissolução do sal, ZnCl<sub>2</sub>, no polímero, PEO. Este facto foi também comprovado pelos mapas de raios X efectuados por Espectrometria de Dispersão de Energias, verificando-se na escala de análise utilizada, que tanto os iões Zn<sup>2+</sup> como os iões cloreto se encontravam uniformemente distribuídos.

Os electrólitos com maior concentração salina (n=4 e n=8) exibem uma superfície lisa, sem evidência de esferulites, mesmo para ampliações inferiores às apresentadas nas figuras 37-(a) e 37-(b), o que faz pensar que a quantidade de fase amorfa será elevada para estes electrólitos. Pelo contrário, para concentrações mais elevadas de PEO, observa-se um grande aumento na rugosidade superficial, exibindo as superfícies destas amostras uma estrutura cristalina granular (figuras 37-(c) e 37-(d)). O aumento da velocidade de cristalização do polímero, com a diminuição da quantidade de fase amorfa, apresenta-se como uma explicação plausível para a estrutura morfológica observada nestes dois electrólitos mais diluídos. As esferulites, bem definidas, apresentam-se sob uma forma mais ou menos circular, com tamanhos de grão de cerca de 200 μm, tanto para o electrólito de composição n=12, como para o de composição n=16.

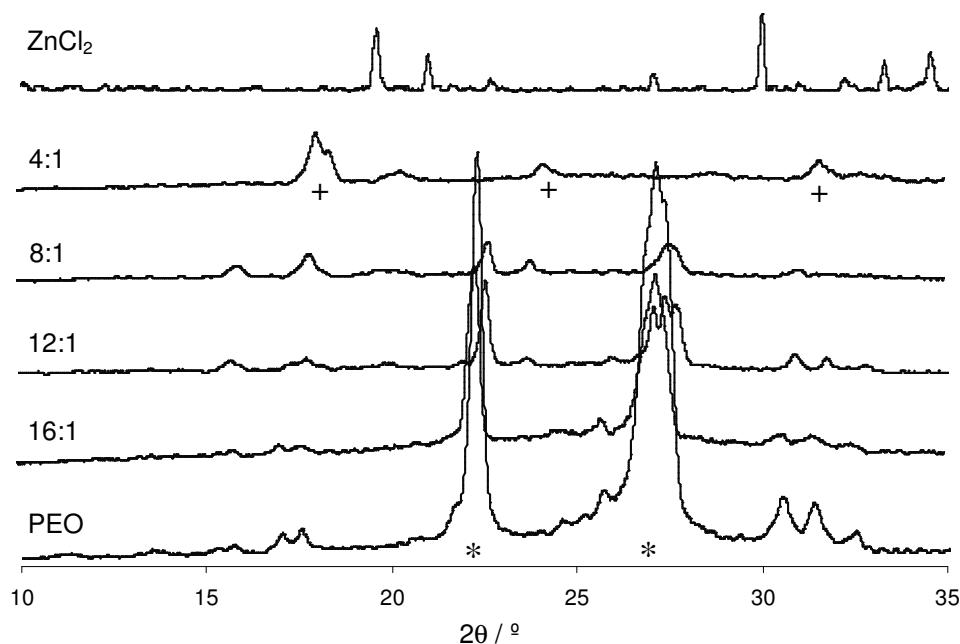
Outros sistemas têm também apresentado estes resultados, como sejam o PEO-Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [594], o PEO-EuBr<sub>3</sub> [198, 595], o PEO-PrCl<sub>3</sub> [596], o PEO-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> [198] e uma mistura de PEO com poli(éter metil-vinílico-co-ácido maleico) contendo LiClO<sub>4</sub> [246].

Devido à rugosidade das superfícies dos filmes dos electrólitos mais diluídos (n=12 e n=16), o valor da área de contacto entre estes e os eléctrodos, usado adiante na determinação da condutividade dos electrólitos (valor A da equação (70) adiante - secção 1.2.1. deste capítulo), não é o valor real (A<sub>r</sub>). Assim, os valores de A para os electrólitos PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub> e PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>, superiores a A<sub>r</sub>, originam valores de condutividade determinados à temperatura ambiente mais baixos que na realidade seriam, caso se usassem os valores de área real. Este facto pode correlacionar-se em parte com os valores de condutividade do electrólito obtidos à temperatura ambiente, como se verá adiante, mais baixos para os electrólitos mais diluídos, do que com os obtidos para os electrólitos mais concentrados, que apresentam uma superfície mais lisa, portanto com valores de A mais próximos ou iguais a A<sub>r</sub>.

Esta diferença na área de contacto decresce, no entanto, com o aumento da temperatura, uma vez que os filmes são aquecidos em contacto com os eléctrodos de medição, modificando a estrutura esferulítica dos electrólitos e tornando as superfícies dos filmes mais lisas.

### 1.1.2. Cristalinidade

Os resultados da análise de difracção de raios X efectuada à temperatura ambiente aos electrólitos do sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> sintetizados apresentam-se na figura 38, juntamente com os espectros do PEO puro e do sal puro.



**Fig.38:** Espectros de difracção de raios X para o sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub>. Os picos mais característicos para cada fase cristalina estão também assinalados: (\*) PEO; (+) complexo intermediário, [P(EO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>)].

Os difractogramas obtidos revelam para todas as amostras de electrólito polimérico a sua natureza semicristalina, ou seja, apresentam picos largos e com uma relação de pico/fundo baixa, característicos de fases cristalinas em presença de fases amorfas.

Comparando os diferentes espectros, verifica-se que ao adicionar-se sal ao PEO, há produção de picos que aparecem juntamente com os picos característicos do polímero puro. A intensidade relativa destes picos novos aumenta com a concentração de sal até ao electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>. Por outro lado, os picos característicos do PEO decrescem até à composição n=8, o que de algum modo está relacionado com as observações efectuadas por MEV, se se considerar que as esferulites que aparecem nos electrólitos mais diluídos, com n=12 e n=16, correspondem ao polímero puro. A ausência de esferulites nas composições mais concentradas, n=8 e n=4, está também de acordo com a pequena intensidade dos picos

de difracção de raios X apresentados para estes electrólitos, o que indica em ambas as técnicas, um baixo grau de cristalinidade. Ao adicionar-se sal ao polímero, os catiões Zn<sup>2+</sup> ligam-se aos átomos de O das cadeias do PEO para formar o complexo, quebrando a ordem daquelas, o que faz diminuir a cristalinidade do material. A ausência de reflexões características do sal puro, ZnCl<sub>2</sub>, indica que este composto não está presente em nenhuma composição pelo que se encontra totalmente dissolvido.

Todas estas observações, e realçando o facto que a composição n=4 apenas tem picos característicos desta nova fase que aparece ao adicionar-se sal ao PEO, não contendo picos característicos do polímero puro, portanto havendo complexação total do PEO cristalino, leva-nos a propor a presença neste sistema de um composto intermediário, complexo cristalino polímero-sal formado entre o PEO e o ZnCl<sub>2</sub>, de estequiometria 4, a partir de agora designado por [P(EO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>)].

Comparando resultados, verifica-se concordância com os obtidos por outros autores. Wendsjö e seus colaboradores encontraram também para o electrólito de composição n=4, uma única fase cristalina devida ao complexo formado entre o ZnCl<sub>2</sub> e o PEO [192]. Também no trabalho de Yang e seus colaboradores apenas o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> não apresentou picos do PEO [597].

A aplicação da técnica de EXAFS ao electrólito PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub>, mostrou que cada ião zinco está coordenado a aproximadamente 4 átomos de oxigénio do PEO [598]. Num estudo da complexação do sal ZnCl<sub>2</sub>, ao poli(etilenoglicol), foi proposta também uma coordenação ao ião Zn<sup>2+</sup>, de 4 átomos de oxigénio do polímero [599].

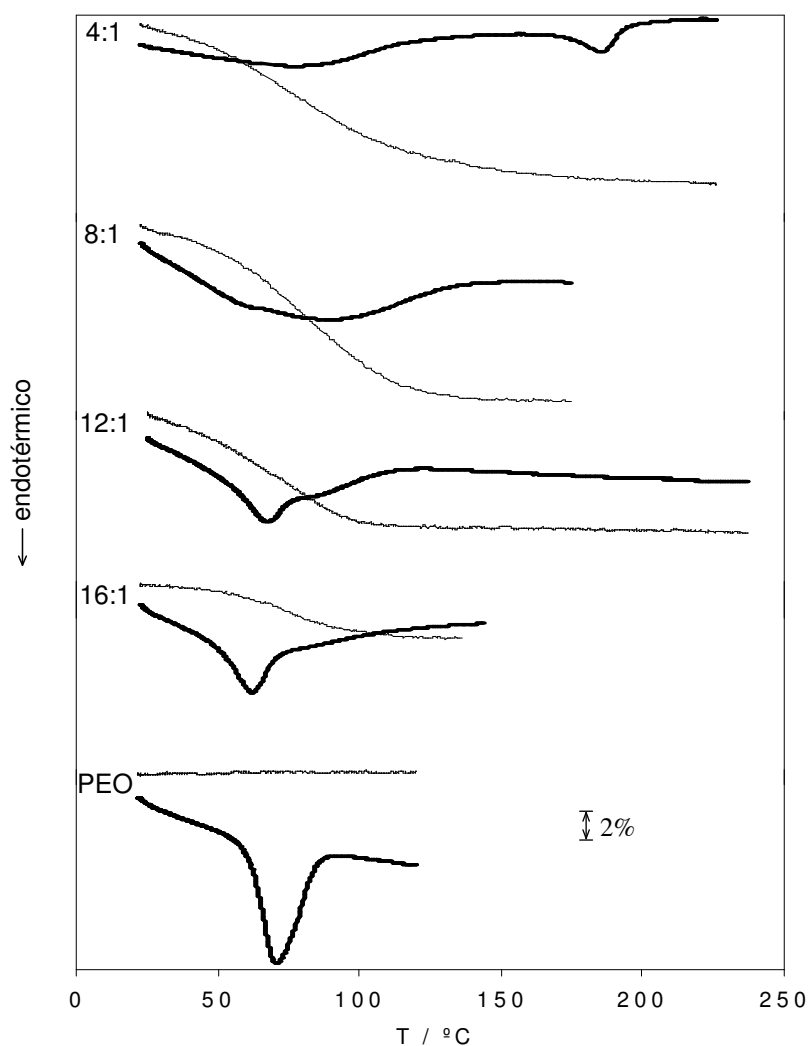
Noutros sistemas de catiões multivalentes, têm também sido encontrados complexos polímero-sal com números de coordenação relativamente baixos [348, 465, 578, 596, 600-603].

### 1.1.3. Comportamento térmico

A caracterização dos electrólitos poliméricos em estudo foi complementada igualmente pela realização de ensaios de análise termogravimétrica acoplada à análise térmica diferencial (TGA/DTA), tendo os termogramas sido obtidos através do procedimento atrás referido no capítulo III e utilizando-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Os resultados do primeiro varrimento de temperaturas efectuado a cada uma das composições sintetizadas encontram-se representados na figura 39, juntamente com o resultado do ensaio efectuado ao polímero puro. A tabela III apresenta as temperaturas T<sub>onset</sub> (temperatura de início do efeito térmico), T<sub>p</sub> (temperatura do máximo do pico) e T<sub>endset</sub>

(temperatura final do efeito térmico) para os vários picos encontrados também nos varrimentos seguintes de arrefecimento e 2º aquecimento.



**Fig.39:** Traçados de TGA(—)/DTA(—) para o sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub>. Estão indicadas as razões molares polímero:sal e a escala de perda de peso em percentagem. Os registos de DTA encontram-se normalizados para a massa da amostra.

**Tabela III:** Resultados de análise térmica diferencial para as várias composições do sistema polimérico PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub>.

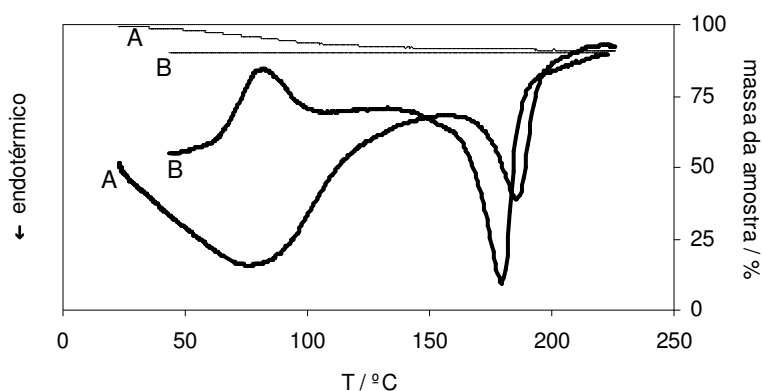
n	Ciclo aquecimento-arrefecimento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	Tipo de efeito térmico
4	1º ciclo	39.2	76.6	121.0	endotérmicos
		172.8	185.6	195.1	
	2º ciclo	64.5	81.6	100.0	exotérmico
		166.6	179.4	188.9	endotérmico
8	1º ciclo	37.6	62.0*	-	endotérmicos
		67.1**	88.6	104.6	
	2º ciclo	143.0	162.9	-	endotérmico
12	1º ciclo	52.9	68.0	-	endotérmicos
		-	78.6**	110.8	
16	1º ciclo	50.0	62.3	68.7	endotérmico
		40.4	-	-	exotérmico
	2º ciclo	54.0	59.3	65.0	endotérmico
PEO	1º ciclo	61.5	70.8	85.5	endotérmico

\* - temperatura final onde se deixa de distinguir o 1º efeito térmico, devido à sobreposição do 2º efeito térmico.

\*\* - temperatura onde se começa a distinguir o 2º efeito térmico sobreposto ao 1º.

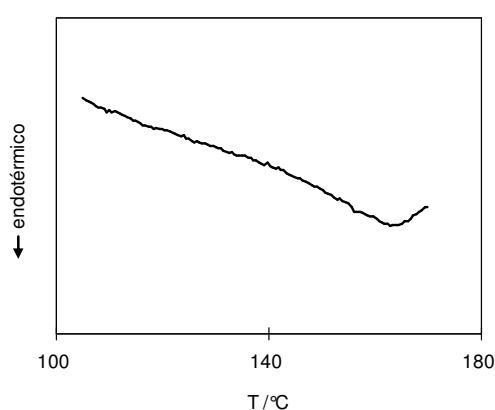
Os processos endotérmicos observados nestes ensaios estão de acordo com os resultados obtidos por análise de difracção de raios X e confirmam a presença de uma fase cristalina no electrólito de composição n=4, que funde a 172.8°C (temperatura “onset”).

O pico largo visível a temperaturas mais baixas é devido possivelmente a perda de água (e solvente eventualmente), correspondendo a uma perda de massa na mesma região de temperaturas. Num segundo aquecimento (após arrefecimento da amostra), tanto esse pico, como a perda de massa desaparecem, aparecendo um pico exotérmico a 64.5°C, devido à recristalização do composto intermediário. Na figura 40, é apresentado esse resultado.



**Fig.40:** Análise térmica do electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ . Curvas TGA(—)/DTA(—) com A-1<sup>o</sup> aquecimento; B-2<sup>o</sup> aquecimento.

Para o electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ , a análise térmica efectuada mostra um pico endotérmico a  $37.6^\circ\text{C}$ , que se atribui à fusão do eutéctico, formado pelo PEO puro e pelo composto intermediário,  $[\text{P}(\text{EO}_4\text{ZnCl}_2)]$ , quase sobreposto pelo pico devido à perda de água/solvente. A dissolução gradual da fase cristalina restante,  $[\text{P}(\text{EO}_4\text{ZnCl}_2)]$ , na fase amorfa, mais diluída em sal que inicialmente antes da fusão do PEO puro, é mais visível num segundo aquecimento da amostra, com uma temperatura “onset” de  $143.0^\circ\text{C}$  (figura 41).



**Fig.41:** Traçado de parte da curva DTA do 2<sup>o</sup> aquecimento do electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ , evidenciando um processo endotérmico a temperaturas elevadas.

Para os electrólitos mais diluídos, apenas um pico de fusão é visível a 52.9°C e a 50.0°C, respectivamente para os electrólitos de composição n=12 e n=16, provavelmente porque a quantidade do composto intermediário não é suficientemente elevada para ser detectada por DTA. Este facto pode ser uma consequência da quantidade de água presente nas amostras, provocando uma produção de maiores regiões de fase amorfa, reduzindo a quantidade relativa de fase cristalina. Em todas as composições, a matéria volátil, *ca.* 7% em média, e perdida abaixo de 100°C, pode ser devida a solvente residual que não foi totalmente removido no final da preparação dos filmes poliméricos, os quais permaneceram num exsiccador com sílica-gel durante cerca de 15-20 dias (secção 2.1. do capítulo III) antes dos ensaios experimentais. Outra explicação possível e que é consistente com a variação do grau de perda de massa com o aumento da concentração salina, deve-se à natureza higroscópica dos filmes. Durante o acondicionamento das amostras no cadinho do equipamento de TGA/DTA, na transferência das mesmas para o forno da termobalança e também durante o tempo de estabilização antes do início do varrimento, as amostras adsorvem água da atmosfera do laboratório [596, 604].

Outros sistemas baseados em PEO mostraram também perdas de *ca.* 10% de massa da amostra como resultado da evaporação de água adsorvida, devido à natureza higroscópica dos sais [113, 465, 605].

No caso do electrólito PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>, é possível ainda que ambos os compostos cristalinos existentes à temperatura ambiente, PEO puro e [P(EO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>)], fundam à mesma temperatura ou quase, caso em que a composição n=16 seria considerada a composição eutética, não havendo também por isto distinção de picos endotérmicos no termograma respectivo.

A análise térmica efectuada ao PEO puro revelou a fusão da fase cristalina a 61.5°C, valor superior aos obtidos na fusão desta fase nos electrólitos de composições n=8, 12 e 16, o que não é de estranhar, pois estes electrólitos são também constituídos por outra fase cristalina, o complexo referido atrás.

Foram efectuados alguns ensaios iguais com os mesmos electrólitos, mas com amostras diferentes. A reprodutibilidade dos resultados permite dizer que os filmes sintetizados são homogéneos no que diz respeito à estrutura cristalina dos mesmos.

Comparando os resultados da análise térmica efectuada no presente trabalho ao sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> com os de outros autores que estudaram termicamente o mesmo sistema, verifica-se uma grande concordância com os valores de temperaturas de fusão do eutético e do composto intermediário obtidos por Glasse e seus colaboradores [191] e por Yang e Farrington [345]. Também a recristalização e nova fusão verificadas, concordaram com os resultados obtidos por estes últimos autores. No entanto, tanto no electrólito PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub>

como no  $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$ , obtiveram no estudo efectuado por DSC, picos endotérmicos associados à fusão/dissolução do composto intermediário no material amorfo, ao contrário dos resultados obtidos no presente estudo. Por outro lado, tal como no presente trabalho, não foi possível detectar por DSC aplicado ao  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$  no estudo efectuado em [191], o pico de fusão do composto intermediário, devido à pequena quantidade existente (apenas detectável quando utilizaram a técnica *VTPM-Variable Temperature Polarizing Microscopy*, em inglês).

De notar que as condições de secagem dos electrólitos estudados pelos autores referidos foram diferentes das deste trabalho, pelo que a comparação dos resultados é sempre relativa, uma vez que a cristalinidade daqueles é afectada. Tanto a história térmica, como a utilização de um solvente diferente, influenciam as propriedades dos filmes poliméricos obtidos. Se não é aplicado qualquer procedimento de secagem na obtenção dos filmes, este solvente ou água existentes no sistema, afectam garantidamente as propriedades dos electrólitos. Qualquer procedimento de secagem que envolva o aquecimento, introduzirá pelo menos fusão parcial dos compostos cristalinos que possam existir à temperatura ambiente e mais uma vez as propriedades dos electrólitos serão afectadas. Por outro lado, pode acontecer o efeito de recozimento, que induz a um crescimento de esferulites e portanto a um aumento de cristalinidade das amostras.

Foi provavelmente o que aconteceu no estudo efectuado por Bermudez e seus colaboradores [344], por aplicação de um tratamento térmico a elevada temperatura, antes de aplicarem a técnica DSC ao sistema  $\text{PEO-ZnCl}_2$ , pois os resultados não concordam com os anteriores, tendo estes autores obtido temperaturas de fusão, todas abaixo de  $130^\circ\text{C}$ , duas composições eutéticas a  $n=34$  e a  $n=14$ , esta última com temperatura eutética de  $42^\circ\text{C}$ , dois compostos intermediários de composições  $n=22$  um deles, e  $n$  entre 4 e 6, o outro, o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  com sal presente fundindo a cerca de  $65^\circ\text{C}$  e as composições  $n=8$ , 12 e 16 sem PEO livre à temperatura ambiente. Para além disto, deve ter sido devido a este aquecimento prévio à análise térmica, que a relação da condutividade dos electrólitos com a temperatura, pelo menos para algumas composições, não está de acordo com os resultados de DSC (e de difracção de raios X), pois não foi aplicado qualquer tratamento térmico antes do estudo a.c. [344].

### 1.1.3.1. Recristalização

Para melhor compreensão do comportamento térmico dos compostos cristalinos fundidos no 1º aquecimento, nomeadamente se haveria ou não recristalização desses



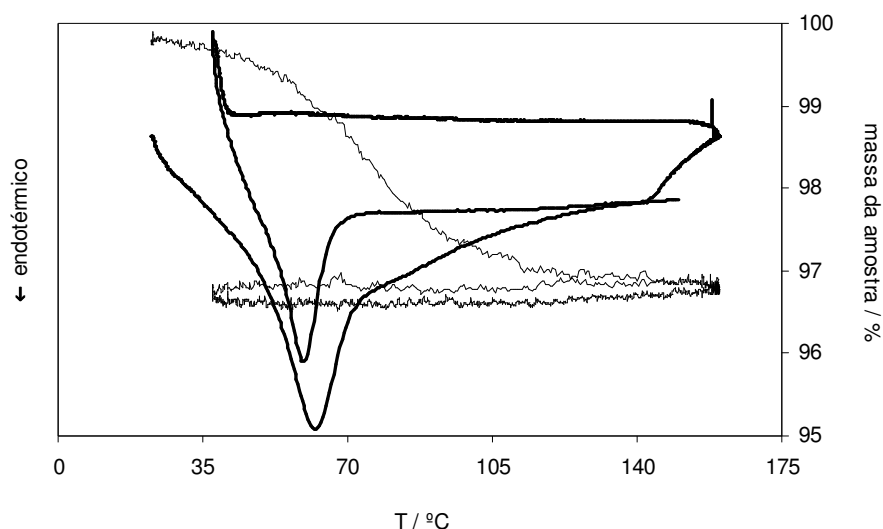
mesmos compostos, foram registados os resultados do arrefecimento das amostras e de um novo aquecimento.

Assim, logo após o 1<sup>o</sup> aquecimento efectuado à velocidade de 10°C/min, procedeu-se ao arrefecimento, que como já foi referido não teve velocidade constante, tendo a amostra sido deixada arrefecer naturalmente. Logo de seguida, efectuou-se um 2<sup>o</sup> aquecimento com a mesma velocidade do 1<sup>o</sup>.

As observações das curvas obtidas permitiram chegar aos seguintes resultados:

- O composto intermediário [P(EO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>)] recristalizou durante o tempo de duração do ensaio térmico efectuado tanto na amostra de electrólito de composição n=4, como no electrólito de composição n=8. No entanto, apenas no electrólito mais concentrado, o pico de recristalização foi visível como se mostra na figura 40 atrás, não aparecendo no termograma da amostra de PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>, talvez devido à quantidade muito pequena existente neste electrólito. O intervalo de tempo que durou o arrefecimento não foi suficientemente longo para a recristalização do composto intermediário na amostra de PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> se dar nesta fase. O pico respectivo apareceu somente no ramo do 2<sup>o</sup> aquecimento. Pode ainda verificar-se o efeito do 1<sup>o</sup> aquecimento e posterior arrefecimento, no aumento do tamanho do pico de fusão do complexo no 2<sup>o</sup> aquecimento, indicando uma maior quantidade de fase cristalina que funde, por formação anterior de maior número ou tamanho de cristais de complexo intermediário. Este fenómeno foi também observado noutros sistemas [101, 192, 601] e deve-se ao aumento dos movimentos das cadeias poliméricas e da difusão iónica que governa a formação do complexo cristalino.
- Enquanto que na amostra de electrólito de composição n=8 o eutético não recristalizou, no PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub> observou-se o contrário. A temperatura de recristalização foi de 40.4°C e no 2<sup>o</sup> aquecimento verificou-se novamente a fusão do eutético a cerca de 54.0°C. Este resultado apresenta-se na figura 42. Outra observação é a mais reduzida área do pico endotérmico no 2<sup>o</sup> aquecimento relativamente à área do pico associado ao mesmo processo (fusão do eutético) no 1<sup>o</sup> aquecimento, o que pode ter ficado a dever-se à recristalização não ter sido completa (o pico de recristalização exotérmico encontra-se interrompido, tendo-se iniciado a subida da temperatura, antes do processo de recristalização ter terminado).

A maior ou menor dificuldade na recristalização do PEO puro está relacionada com a concentração salina na fase amorfa, *i.e.*, quando esta é suficientemente elevada, o PEO puro tende a manter-se amorfo e recristaliza com mais dificuldade. Foi o que aconteceu no electrólito PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>. Pelo contrário, no PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>, electrólito mais diluído, a concentração salina é suficientemente pequena para o PEO recristalizar rapidamente.



**Fig.42:** Curva TGA(—)/DTA(—) para o  $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$  com o ciclo: aquecimento-arrefecimento-aquecimento.

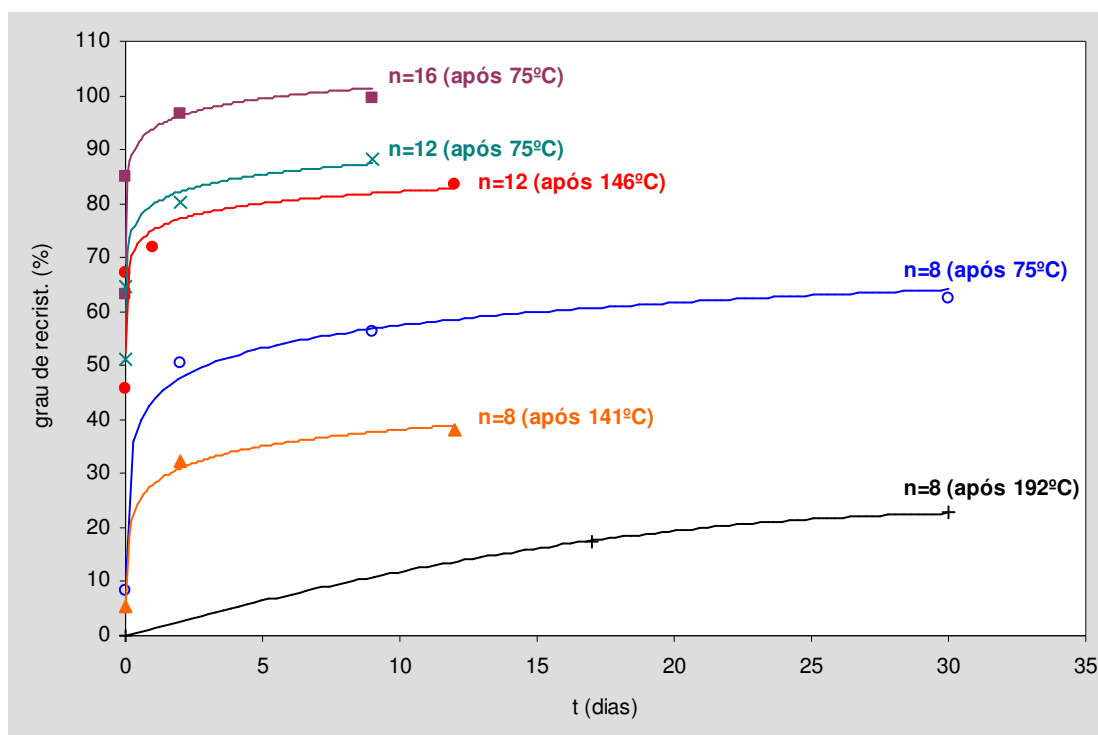
Este comportamento não é apenas próprio deste sistema, tendo sido também observado por outros autores no estudo de sistemas como PEO-NaI, PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, PEO-MgCl<sub>2</sub> [187, 188, 293], PEO-Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [106], PEO-Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [104], PEO-La(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [606], PEO-La(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [607] e PEO-Tm(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [113].

O estudo da cinética de cristalização destes electrólitos poliméricos foi efectuada também por medidas de difracção de raios X a várias amostras, após aquecimento destas durante *ca.* 20 minutos a temperatura acima da temperatura de fusão do PEO ou do composto intermediário, e arrefecimento rápido posterior das mesmas.

Os resultados da velocidade de recristalização do PEO para os electrólitos PEO-ZnCl<sub>2</sub> de composições 8, 12 e 16, encontram-se representados na tabela IV e na figura 43, tendo sido definido como grau de recristalização, a razão entre as áreas dos picos característicos do PEO mais intensos (denominados P1 e P2), obtidos nos difractogramas traçados após o aquecimento e arrefecimento referidos anteriormente e as mesmas áreas, dos difractogramas obtidos antes de qualquer aquecimento. Na figura 43 está apenas representado o grau de recristalização, estimado a partir dos resultados obtidos para o pico P2, característico do PEO, não se representando o mesmo parâmetro estimado a partir do pico P1, pois o resultado é idêntico, variando apenas nos valores absolutos. O andamento das curvas seria análogo ao da figura 43.

**Tabela IV:** Grau de recristalização do PEO obtido por difracção de raios X após ciclos de aquecimento/arrefecimento, para os electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>, PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub> e PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>. Os picos **P<sub>1</sub>** e **P<sub>2</sub>** referem-se aos picos característicos de maior intensidade, do polímero puro.

Electrólito	Tempo à temperatura ambiente após arrefecimento	Grau de Recristalização (%)	
		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
PEO <sub>8</sub> ZnCl <sub>2</sub>			
Aquecimento a 75 °C	5 minutos	7.0	8.4
	2 dias	34.5	50.6
	9 dias	48.5	56.3
	30 dias	54.0	62.5
Aquecimento a 141 °C	9 minutos	5.1	5.3
	2 dias	25.9	32.2
	12 dias	32.0	38.1
Aquecimento a 192 °C	1 minuto	0	0
	1 hora	0	0
	17 dias	9.0	17.6
	30 dias	17.1	22.7
PEO <sub>12</sub> ZnCl <sub>2</sub>			
Aquecimento a 75 °C	1 minuto	44.8	51.3
	5 minutos	58.6	64.8
	2 dias	71.1	80.2
	9 dias	79.7	88.3
Aquecimento a 146 °C	1 minuto	-	45.7
	6 minutos	53.1	67.2
	1 dia	63.8	71.9
	12 dias	74.9	83.4
PEO <sub>16</sub> ZnCl <sub>2</sub>			
Aquecimento a 75 °C	1 minuto	55.1	63.3
	12 minutos	71.9	85.0
	2 dias	78.7	96.4
	9 dias	88.9	99.3



**Fig.43:** Grau de recristalização do PEO obtido por ensaios de difracção de raios X em função do tempo de permanência à temperatura ambiente, após ciclo de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$  de composições  $n=8$ ,  $n=12$  e  $n=16$ . As linhas traçadas são apenas ajustes aos pontos estimados.

Os novos ensaios de difracção de raios X foram efectuados após tempos diferentes à temperatura ambiente, depois do aquecimento e arrefecimento.

Estes resultados mostram, tal como os obtidos por análise térmica diferencial, também uma cinética de recristalização do polímero puro mais rápida para o electrólito mais diluído,  $n=16$  e mais lenta para o electrólito mais concentrado,  $n=8$ . A título de exemplo verifica-se que para  $n=16$ , logo ao fim de 1 minuto após  $75^\circ\text{C}$  e arrefecimento, o PEO já iniciou o processo de recristalização, apresentando um grau superior ao obtido pelo electrólito com  $n=12$ , 1 minuto após aquecimento à mesma temperatura e arrefecimento. Para o electrólito mais concentrado com  $n=8$ , 5 minutos após  $75^\circ\text{C}$  e arrefecimento, o grau de recristalização foi muito menor, encontrando-se valores apenas próximos dos referidos anteriormente para  $n=12$ , só 2 dias após o ciclo de aquecimento/arrefecimento e dos referidos para  $n=16$ , só 30 dias após o mesmo ciclo. Outro exemplo que se pode descrever é o grau de recristalização obtido para o electrólito com  $n=16$ , 2 dias após o ciclo de aquecimento/arrefecimento, superior ainda ao obtido para o electrólito  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$  com

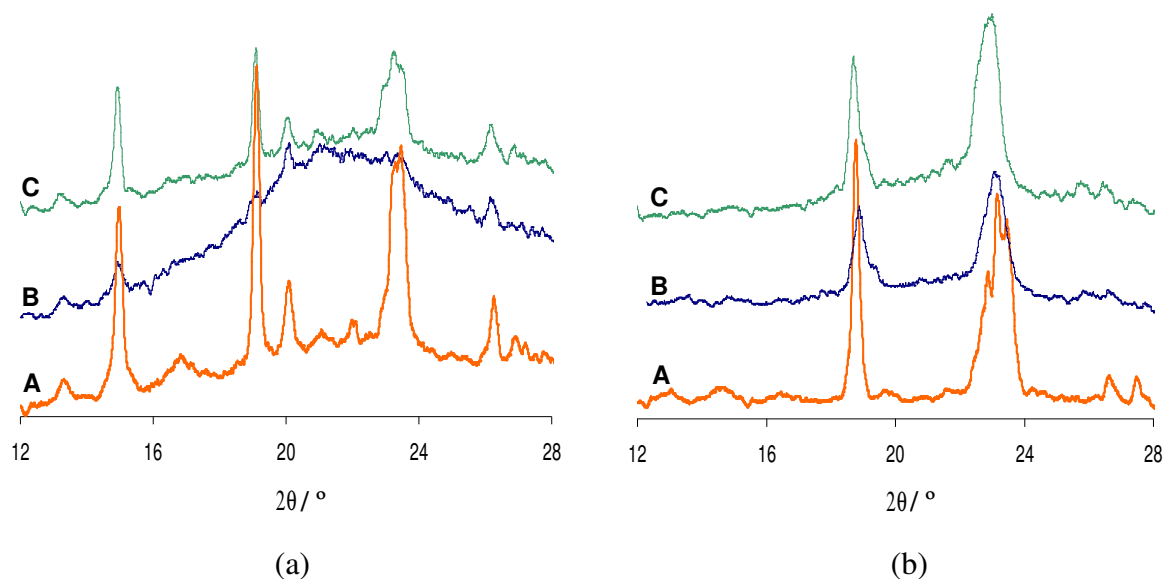
muito mais tempo de permanência à temperatura ambiente após o aquecimento a 75°C e posterior arrefecimento, antes do ensaio de difracção de raios X (9 dias) e muito superior ao obtido pelo electrólito PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>, mesmo 30 dias depois do ciclo de aquecimento/arrefecimento.

Quando se comparam os graus de recristalização do PEO obtidos após aquecimento do PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub> a 146°C e após o aquecimento do PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> a 141°C e posterior arrefecimento, verifica-se também a maior facilidade de recristalização do PEO para o electrólito mais diluído, com um grau de recristalização ao fim do mesmo tempo (12 dias) muito superior para o electrólito com n=12.

Pode ainda constatar-se que à medida que a temperatura de aquecimento foi superior (para n=8), a velocidade de recristalização diminuiu, tendo o aquecimento a 192°C sido de tal modo elevado que o PEO ficou com muita dificuldade em recristalizar, provavelmente porque tendo o complexo intermediário fundido também, a fase amorfa ficou de tal modo concentrada que não permitiu uma fácil recristalização do PEO. Para além disso, o arrefecimento brusco dificultou ainda mais a recristalização de qualquer composto cristalino, neste caso do complexo intermediário, que ajudaria à recristalização do PEO por diluição da fase amorfa.

Uma análise do andamento das curvas da figura 43 (excepto para o PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>, após 192°C) revela que inicialmente a velocidade de recristalização é muito maior que para os tempos superiores, o que pode igualmente ser explicado pela concentração em sal da fase amorfa, que ao aumentar devido à recristalização do PEO, vai dificultando esta mesma recristalização.

Na figura 44 apresentam-se como exemplo os difractogramas obtidos para os electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> e PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>, antes de qualquer aquecimento e após o ciclo de aquecimento a 75°C e arrefecimento posterior, verificando-se a alteração das áreas dos picos característicos do PEO mais intensos, por fusão deste composto e sua posterior recristalização.



**Fig.44:** Difractograma de raios X para os electrólitos com  $n=8$  (a) e  $n=16$  (b) antes de qualquer aquecimento (A) e após aquecimento a  $75^{\circ}\text{C}$  e arrefecimento (B e C):

(a) B - após 5 minutos; C - após 2 dias.

(b) B - após 1 minuto; C - após 2 dias.

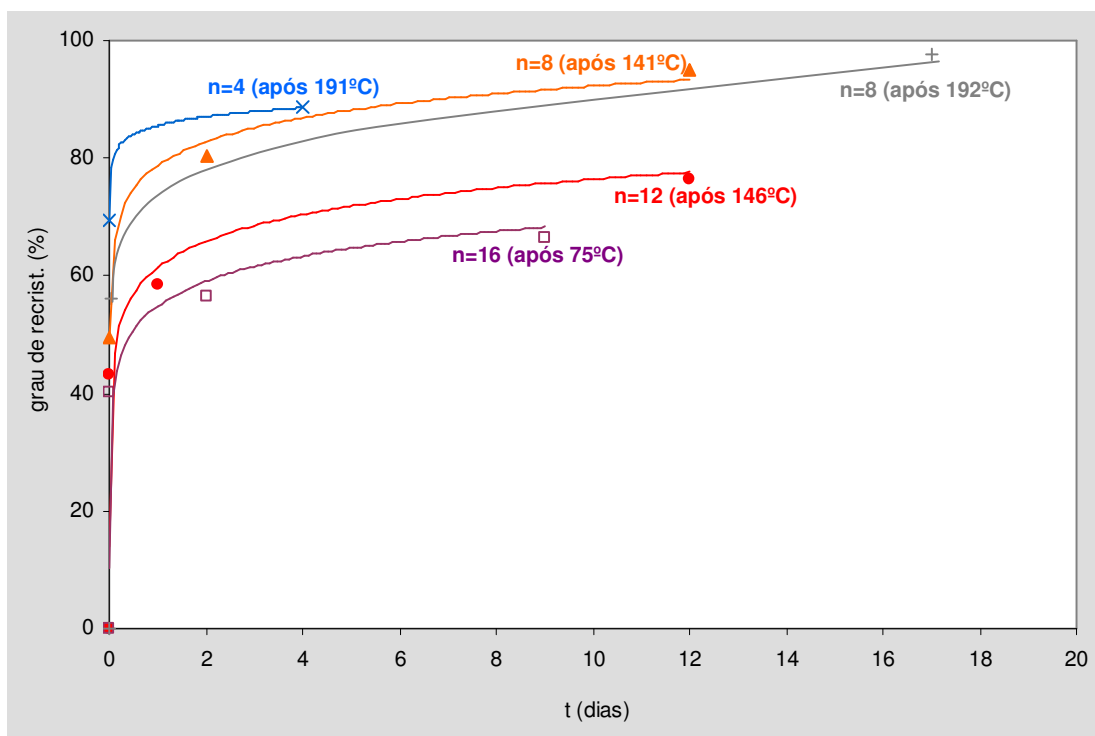
A mesma análise foi efectuada para o pico característico do complexo intermediário,  $[\text{P}(\text{EO}_4\text{ZnCl}_2)]$ , que aparece a  $20.66^{\circ}$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ), e os resultados obtidos encontram-se na tabela V e figura 45.

Verifica-se a maior velocidade de recristalização do complexo intermediário à medida que a concentração salina aumenta. Para o electrólito mais concentrado, com  $n=4$ , logo ao fim de 1 minuto após o aquecimento a  $191^{\circ}\text{C}$  (temperatura superior à fusão do complexo segundo o pico endotérmico obtido nos resultados da análise térmica efectuada por DTA) e arrefecimento, o complexo intermediário já se encontra com um grau de recristalização elevado, enquanto que para o electrólito com  $n=8$ , 9 minutos após aquecimento a  $141^{\circ}\text{C}$  e arrefecimento, o grau de recristalização é menor e 1 minuto após os ciclos de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos mais diluídos com  $n=12$  e  $n=16$ , não se encontraram os picos característicos do complexo intermediário, *i.e.*, não houve recristalização deste composto. Outro exemplo, é o maior grau de recristalização do complexo intermediário obtido 4 dias apenas após o ciclo de aquecimento/arrefecimento para o  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , comparado com o grau de recristalização, 12 dias após o ciclo de aquecimento/arrefecimento efectuado ao electrólito  $n=12$ , sendo este valor para o  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ , maior que o obtido para o electrólito mais diluído ( $n=16$ ), 9 dias após o aquecimento a  $75^{\circ}\text{C}$  e posterior arrefecimento. Comparando o grau de recristalização do

complexo intermediário para os electrólitos com n=8 e n=12, 12 dias após os respectivos ciclos de aquecimento/arrefecimento, verifica-se também a maior percentagem obtida para o electrólito mais concentrado com a recuperação quase total do complexo intermediário cristalino.

**Tabela V:** Grau de recristalização do complexo intermediário, [P(EO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>)] obtido por difracção de raios X após ciclos de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub> com n=4, 8, 12 e 16.

Electrólito	Tempo à temperatura ambiente após arrefecimento	Grau de Recristalização (%)
PEO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub>		
Aquecimento a 191 °C	1 minuto	69.6
	4 dias	88.6
PEO <sub>8</sub> ZnCl <sub>2</sub>		
Aquecimento a 141 °C	9 minutos	49.5
	2 dias	80.5
	12 dias	95.1
Aquecimento a 192 °C	1 minuto	0
	1 hora	56.0
	17 dias	97.7
	30 dias	100.2
PEO <sub>12</sub> ZnCl <sub>2</sub>		
Aquecimento a 146 °C	1 minuto	0
	6 minutos	43.3
	1 dia	58.6
	12 dias	76.4
PEO <sub>16</sub> ZnCl <sub>2</sub>		
Aquecimento a 75 °C	1 minuto	0
	12 minutos	40.3
	2 dias	56.5
	9 dias	66.6



**Fig.45:** Grau de recristalização do complexo obtido por ensaios de difracção de raios X em função do tempo de permanência à temperatura ambiente, após ciclo de aquecimento/arrefecimento para os electrólitos  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$  de composições  $n=4$ ,  $n=8$ ,  $n=12$  e  $n=16$ . As linhas traçadas são apenas ajustes aos pontos estimados.

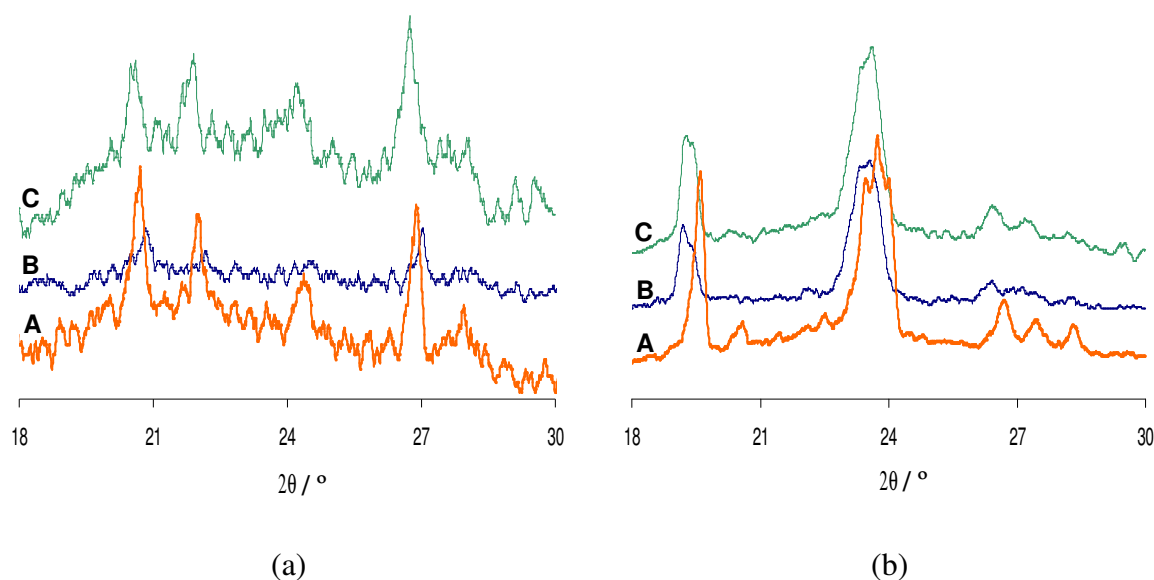
Este comportamento está relacionado com a concentração salina na fase amorfa, que mesmo com a recristalização mais fácil do polímero puro no caso dos electrólitos mais diluídos, como se verificou atrás, não é suficientemente elevada para permitir nestes casos, uma recristalização rápida do complexo intermediário. Por outro lado, para os electrólitos mais concentrados, a fase amorfa residual após a fusão dos compostos cristalinos, já tem sal suficiente para permitir uma recristalização mais fácil do complexo intermediário, o que acontece para o  $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  (mais fácil ainda para este último, que não contém PEO cristalino).

Outros sistemas estudados por outros autores, apresentaram também este comportamento [335, 336, 339, 361].

Na figura 46 apresentam-se os difractogramas obtidos para os electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ , antes de qualquer aquecimento e após os respectivos ciclos de aquecimento/arrefecimento, para duas temperaturas diferentes de aquecimento,



exemplificando a alteração das áreas do pico a 20.66° (Cu K<sub>α</sub>), característico do complexo, por fusão e posterior recristalização deste composto.



**Fig.46:** Difractograma de raios X para os electrólitos com n=4 (a) e n=12 (b) antes de qualquer aquecimento (A) e após ciclo de aquecimento/arrefecimento (B e C):

(a) Após aquecimento a 191°C e arrefecimento - (B) após 1 minuto; (C) após 4 dias.

(b) Após aquecimento a 146°C e arrefecimento - (B) após 6 minutos; (C) após 12 dias.

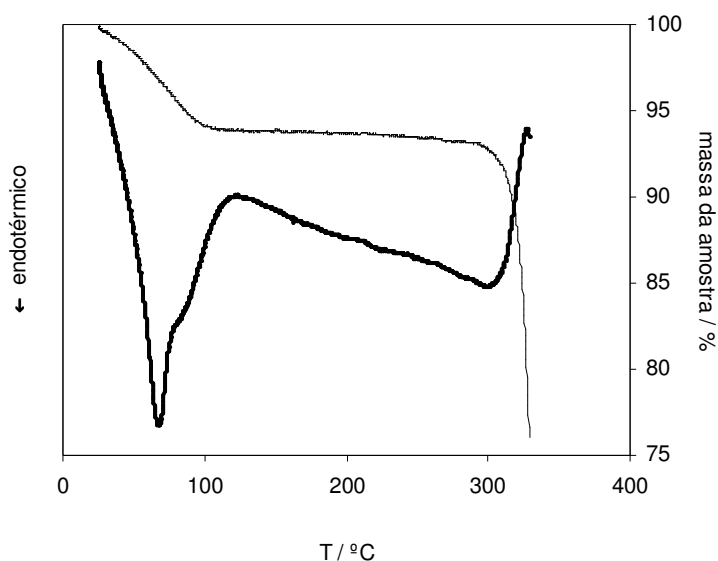
### 1.1.3.2. Estabilidade térmica

Embora no presente trabalho não se tenha efectuado o estudo sistemático da estabilidade térmica dos electrólitos poliméricos sintetizados, foram obtidos alguns resultados que podem dar uma ideia das temperaturas de decomposição térmica destes materiais, cujos valores são bastante elevados e muito acima das temperaturas de operação das aplicações usuais.

Na figura 47 encontra-se o resultado de TGA/DTA obtido para o electrólito PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub>, quando uma respectiva amostra foi aquecida a temperaturas superiores a 300°C.

Verifica-se que a 294.1°C se inicia uma perda de massa brusca, com o pico exotérmico associado à decomposição. Esta degradação térmica, dependente da composição do electrólito pois foi também observada para uma amostra de PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> com início a

257.0°C, tem sido interpretada como consequência da interação entre os iões salinos e o solvente polimérico, enfraquecendo as ligações da estrutura macromolecular, tornando-a menos resistente à degradação térmica [349, 608].

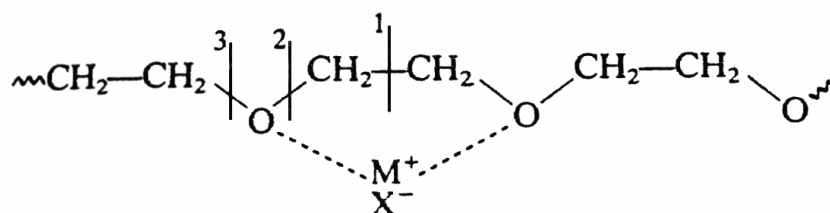


**Fig.47:** Traçado de TGA (—) / DTA(—) para o electrólito  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ .

Foi proposto por Costa e seus colaboradores um mecanismo de degradação, após observação dos produtos resultantes da degradação térmica (principalmente metano, dióxido de carbono e etileno) do PEO e dos complexos PEO-NaSCN e PEO-LiClO<sub>4</sub> [349].

Este consiste basicamente no enfraquecimento das ligações C-O adjacentes do esqueleto polimérico no caso dos complexos, causado pela redução da densidade electrónica devido à coordenação entre os catiões e o oxigénio etéreo, dando origem a um aumento da relação dos macrorradicais terminais, C<sub>2</sub> sobre C<sub>1</sub> (figura 48), em comparação com o que acontece com o PEO puro, pois a ruptura dá-se mais rapidamente nas ligações 2 ou 3 que na ligação 1 e conseqüentemente há um aumento da quantidade de etileno formado quando é um complexo que se degrada.

Explicação semelhante existe para a formação de maior quantidade de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, na degradação térmica dos complexos em comparação com a do PEO [349].



**Fig.48:** Mecanismo de degradação proposto nos electrólitos baseados em PEO.

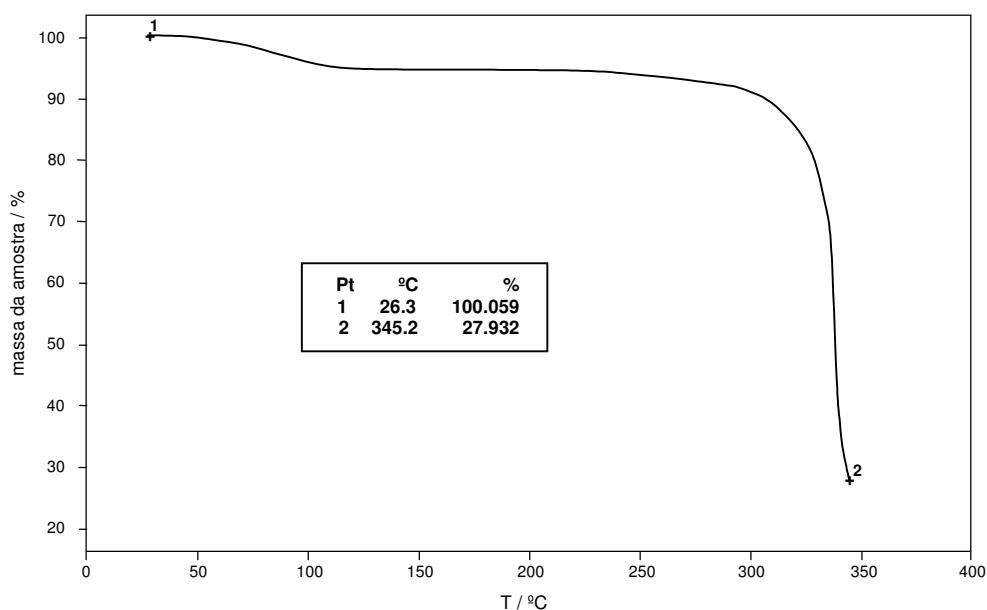
Comparando os valores das temperaturas de início de decomposição,  $T_d$ , obtidos no presente estudo, com o valor da temperatura em que se inicia a decomposição do PEO puro na mesma atmosfera de  $N_2$ , obtido por outros autores,  $350^\circ C$  [608] ou  $400^\circ C$  [349], pode-se dizer devido às diferenças entre eles, que o efeito do  $ZnCl_2$  no PEO é elevado, sendo o efeito destabilizante do electrólito mais concentrado, maior que o do electrólito mais diluído ( $T_d(PEO_4ZnCl_2) < T_d(PEO_{12}ZnCl_2) \ll T_d(PEO \text{ puro})$ ).

Resultados semelhantes foram obtidos noutros sistemas, *i.e.*, quanto maior o conteúdo salino no electrólito, maior a diferença entre as temperaturas de decomposição do polímero puro e do electrólito [107, 113, 124, 153, 213, 362, 393, 609, 610].

Foi também verificado no presente trabalho com outra amostra de  $PEO_{12}ZnCl_2$  sujeita ao mesmo ensaio térmico, com excepção da atmosfera utilizada, desta vez ar e não  $N_2$ , que a temperatura onde a decomposição se iniciou, foi ligeiramente menor ( $289.1^\circ C$ ), pelo que o ar destabilizou ligeiramente o electrólito referido. Jones e seus colaboradores observaram idêntico resultado com o  $PEO_8ZnCl_2$  [608].

Quanto a valores de temperatura de decomposição, definida pela temperatura onde a velocidade de perda de massa durante o primeiro passo (no caso de existir mais do que um) é máxima, apenas se pode comparar o resultado obtido no electrólito  $PEO_{12}ZnCl_2$ , pois apenas para este, o varrimento da temperatura foi para além dos  $257.0^\circ C$ . O valor de  $325.0^\circ C$  aproximadamente, obtido para o  $PEO_{12}ZnCl_2$  sob atmosfera de azoto, é muito próximo do obtido por Yang e Farrington (cerca de  $335^\circ C$ ) [345], sendo a pequena diferença devida mais uma vez possivelmente, às diferentes condições de secagem utilizadas (os autores referidos usaram o aquecimento a  $110^\circ C$ , durante 24h). Outra possibilidade é o nosso valor ser na realidade maior (o que deve ser o caso), uma vez que a amostra aqueceu apenas até  $328.5^\circ C$ , não estando completo o processo de decomposição, como se pode observar na figura 47 atrás. Para além disto, quando se utilizou ar em vez de azoto noutra amostra de  $PEO_{12}ZnCl_2$ , a temperatura atingiu os  $345.2^\circ C$  (figura 49), obtendo-se a zona de maior declive, podendo-se neste caso estimar a temperatura de decomposição do electrólito, a qual

foi cerca de 335.1°C, valor igual ao obtido nas mesmas condições de atmosfera, pelos autores referidos, que chegaram à conclusão que nos electrólitos baseados em PEO e sais de zinco, o comportamento em azoto ou ar era similar [345].



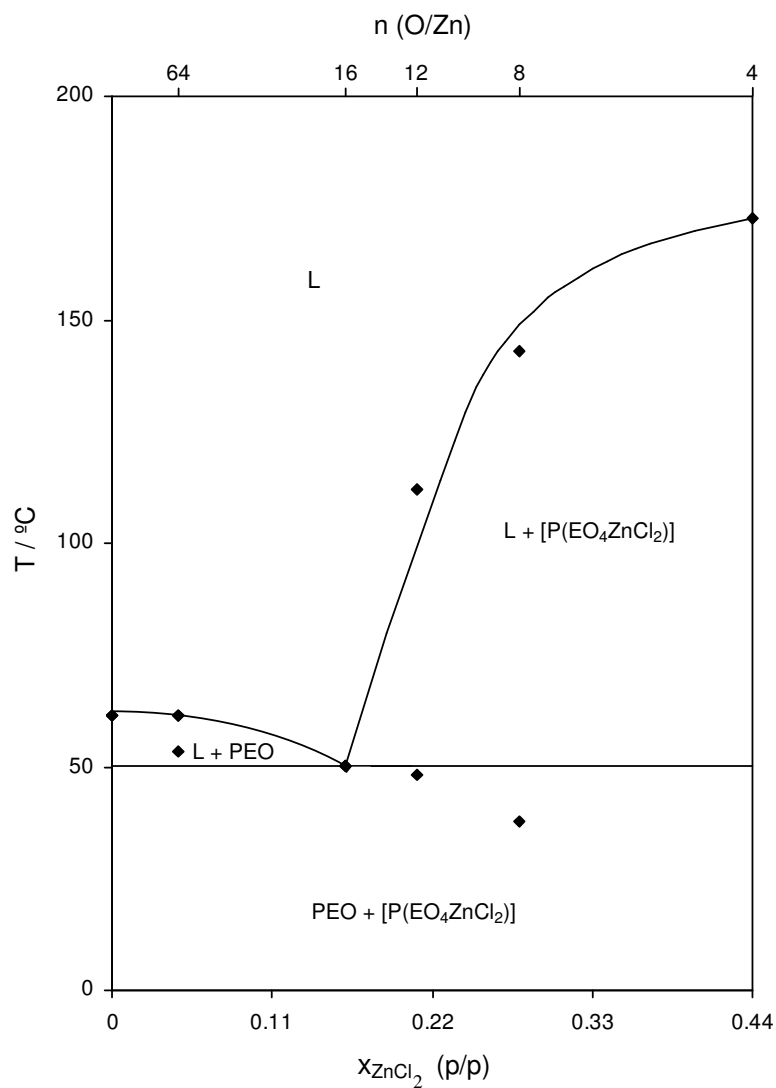
**Fig.49:** Traçado TGA do  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$  em ar. A tabela inserida indica os valores dos pontos inicial (1) e final (2) do ensaio, assinalados na curva.

#### 1.1.4. Equilíbrio de fases

Combinando os resultados obtidos pela análise térmica efectuada (DTA), que forneceu as temperaturas de transição cristalino-amorfo, com os resultados da difracção de raios X, que permitiu identificar as fases cristalinas presentes à temperatura ambiente, para cada uma das composições de electrólito polimérico sintetizadas, foi possível construir o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema presente, PEO-ZnCl<sub>2</sub> (figura 50).

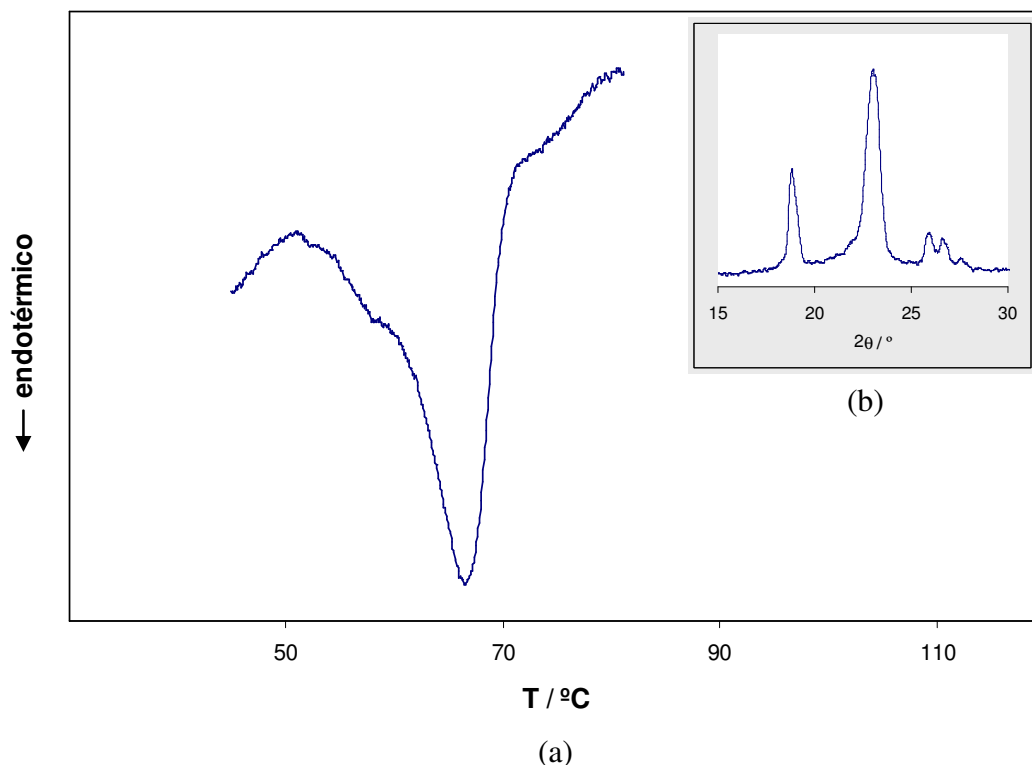
A composição encontra-se expressa em termos de fracção mássica do sal e da razão O/Zn(n) e as temperaturas de transição foram as  $T_{\text{onset}}$  dos picos endotérmicos dos termogramas obtidos. Para uma melhor definição deste diagrama, foi sintetizado o electrólito  $\text{PEO}_{64}\text{ZnCl}_2$  e feita a análise térmica por TGA/DTA, posteriormente às efectuadas aos outros electrólitos. O resultado encontra-se na figura 51-(a), tendo sido obtidas duas temperaturas de transição. A primeira correspondente à fusão do eutético a

53.3°C ( $T_{\text{onset}}$ ) e a segunda respeitante à fusão do PEO – segundo pico endotérmico com  $T_{\text{onset}}$  de 61.3°C.



**Fig.50:** Diagrama de fases de equilíbrio construído para o sistema polimérico PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub>.

A proximidade deste último valor de temperatura com a temperatura de fusão do PEO puro encontrado na análise térmica da amostra de polímero puro, indica que este electrólito contém uma grande proporção de fase cristalina neste composto.

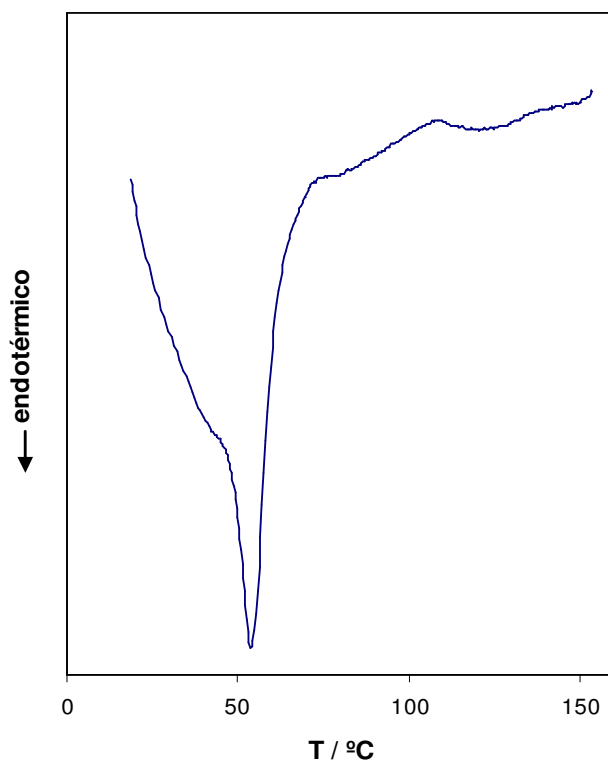


**Fig.51:** (a) Traçado DTA obtido por ensaio térmico efectuado ao electrólito  $\text{PEO}_{64}\text{ZnCl}_2$ ; (b) Difractograma obtido por ensaio de difracção de raios X efectuado à temperatura ambiente ao mesmo electrólito.

Uma vez que não se tinha conseguido obter anteriormente qualquer pico endotérmico que identificasse a existência por DTA de um complexo cristalino presente no electrólito de composição  $n=12$ , efectuou-se novo ensaio a uma amostra deste electrólito, agora com maior tempo de cristalização. O resultado encontra-se na figura 52, verificando-se que a quantidade do complexo cristalino foi neste momento suficiente para ser detectado por DTA. O primeiro pico endotérmico que aparece com  $T_{\text{onset}}$  de 48.0°C, diz respeito à fusão do eutético e o segundo pico endotérmico representa a fusão do complexo cristalino ( $T_{\text{onset}}$  de 112.2°C).

O diagrama da figura 50 que representa o equilíbrio existente entre a fase amorfa, o PEO puro cristalino e o complexo intermediário cristalino, é na realidade um diagrama de pseudo-equilíbrio de fases, uma vez que devido à natureza lenta dos mecanismos de transporte e da cinética de cristalização nos polímeros a baixa temperatura, apenas é possível uma aproximação às condições de equilíbrio termodinâmico. A situação de completo equilíbrio nunca chega a existir neste tipo de sistemas. Tanto o PEO cristalino como o complexo cristalino  $[\text{P}(\text{EO}_4\text{ZnCl}_2)]$ , que coexistem à temperatura ambiente, são na realidade

semicristalinos, pois as esferulites de ambos os compostos são constituídas por regiões cristalinas e amorfas. Estas fases amorfas intracristalinas não estão em equilíbrio termodinâmico com as fases cristalinas do PEO e do complexo.



**Fig.52:** Traçado DTA do electrólito PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub>.

A mistura destes dois compostos cristalinos formam uma mistura eutética que funde a 50.4°C com uma composição de n=16 ou próxima. Muitos outros electrólitos poliméricos apresentam o ponto eutético também próximo desta composição [342, 346, 601, 603, 606, 611-613].

Na região do diagrama de fases para composições com n<16 e para temperaturas acima de 50.4°C (e abaixo da linha *liquidus*), o PEO puro encontra-se agora totalmente na fase amorfa em equilíbrio termodinâmico com o complexo cristalino. Na outra região do diagrama, para n>16, acima de 50.4°C e abaixo da linha *liquidus*, é o PEO puro que coexiste com a fase amorfa do complexo cristalino que fundiu a 50.4°C.

Nestas duas regiões, onde existe ainda uma fase cristalina presente, a composição da fase amorfa depende da temperatura e da concentração salina do electrólito. Para um determinado valor de  $n < 16$  (ou  $x_{\text{ZnCl}_2} > 0.16$ ), à medida que a temperatura desce e se aproxima de  $50.4^\circ\text{C}$ , a composição da fase amorfa residual vai-se deslocando para a esquerda, pois vai-se tornando mais diluída (recristalização do complexo). Pelo contrário, para um determinado electrólito com  $n > 16$  p.e., no caso concreto do electrólito de composição  $n=64$ , à medida que a temperatura desce e após recristalização do PEO, a fase amorfa residual torna-se cada vez mais rica em  $\text{ZnCl}_2$  e a sua composição vai-se deslocando para a direita.

Acima das duas linhas *liquidus*, o sistema encontra-se totalmente amorfo, existindo apenas uma fase líquida (L no diagrama). A concentração salina nesta região monofásica corresponde à concentração nominal dos electrólitos.

Bermudez e colaboradores construíram também um diagrama de fases para este sistema, mas a sua proposta foi diferente [344]. Encontraram uma mistura eutética de dois compostos intermediários e obtiveram resultados de existência de cloreto de zinco cristalino livre, presente no electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ .

Por contraste, o diagrama de fases aqui proposto está de acordo com resultados obtidos por outros autores [191, 192, 345, 346]. Wendsjö e Yang encontraram também para o electrólito de composição  $n=4$ , uma só fase cristalina devido ao complexo formado entre o  $\text{ZnCl}_2$  e o PEO [192]. O mesmo resultado obtiveram Yang e Farrington [345]. Já num estudo mais recente efectuado por Kim e Bae, onde o diagrama de fases deste sistema foi construído através da aplicação de um modelo de termodinâmica molecular que considera interacções tanto do tipo ião-polímero, como ião-ião, a linha *liquidus* que separa a região totalmente amorfa, da região que contém complexo cristalino em equilíbrio com a fase amorfa intercrystalina (PEO fundido), encontra-se um pouco deslocada para as temperaturas mais elevadas, *i.e.*, o complexo cristalino funde a temperaturas um pouco superiores (*ca.*  $20^\circ\text{C}$ ) para os electrólitos poliméricos de composições  $n=8$  e  $n=12$  [346]. Também nesse trabalho, onde as temperaturas de transição de cada amostra de electrólito e do PEO puro, foram determinadas por microscopia óptica, através da técnica TOA (*ThermoOptical Analysis*, em inglês), houve uma pré-secagem dos electrólitos a  $90^\circ\text{C}$ , o que pode ter provocado alterações na microestrutura dos electrólitos, nomeadamente no aumento da cristalinidade das amostras e no aumento da temperatura de fusão dos cristais de complexo intermediário.

A fracção mássica em  $\text{ZnCl}_2$  de 0.14 para a composição do eutético, foi encontrada pelos autores referidos e é concordante com a que foi obtida no presente trabalho ( $x_{\text{ZnCl}_2}$



igual ou próximo de 0.16). A temperatura do eutético é de igual modo aproximadamente 50°C.

Outros autores têm igualmente construído diagramas de fase de catiões divalentes [348, 601, 603, 613, 614] e trivalentes [605, 606] tendo a maioria encontrado também, apenas um complexo intermediário existente à temperatura ambiente coexistindo com a fase cristalina do PEO. A temperatura de fusão deste complexo é também de um modo geral relativamente elevada.

Embora não exista uma relação totalmente directa e simples entre os níveis de condutividade obtidos para um determinado electrólito e p.e. a fracção volúmica das fases cristalina e amorfa coexistentes, uma vez que existem muitos outros factores envolvidos simultaneamente, incluindo a natureza, a concentração e a mobilidade dos transportadores de carga, os diagramas de fase contribuem descritivamente, com um determinado nível, para um melhor entendimento e explicação para a dependência daquela propriedade na concentração salina e temperatura. No entanto, há que se ter em conta certas questões:

- (i) Fases existentes nos electrólitos poliméricos que não estão num estado de equilíbrio termodinâmico.

Devido aos mecanismos de transporte iónico e cinética de cristalização poderem ser muito lentos (especialmente a baixas temperaturas), o sistema pode estar longe do equilíbrio. O electrólito formado a uma composição exacta correspondendo a um complexo cristalino identificado, contém normalmente material cristalino e amorfo a essa composição e a todas as temperaturas abaixo da temperatura de fusão do complexo. Neste caso poderá haver disparidade entre o que se preveria obter para uma determinada propriedade com base no diagrama de fases e o que na realidade se obtém. É o que se verificará adiante para o valor da condutividade iónica obtida para o electrólito mais concentrado, com  $n=4$  (secção 1.2.1.).

- (ii) Os estados cristalino e líquido não se encontram tão bem definidos como nos sistemas de moléculas pequenas, átomos ou iões.

Nos polímeros, a presença de uma fase cristalina pode ter um efeito significativo nas propriedades da fase líquida (amorfa) adjacente, pois as cadeias poliméricas nesta última fase podem estar “fixas”, como se fizessem parte da fase cristalina. O comportamento de um electrólito totalmente amorfo será diferente de uma fase amorfa com a mesma composição em contacto com uma fase cristalina.

- (iii) O que geralmente se considera polímero cristalino puro, contém também regiões amorfas que conseguem dissolver sais até um limite de solubilidade determinado.

Em sistemas totalmente equilibrados, abaixo da temperatura de fusão eutética, podem ser estes sais dissolvidos na fase amorfa do polímero, os responsáveis pela

condutividade dos electrólitos poliméricos. Esta fase amorfa “intracristalina” é formada durante o processo de cristalização, quer do PEO puro, quer do complexo PEO-sal, quando as variações de concentração salina e/ou os inter cruzamentos das cadeias poliméricas, impedem a continuação do crescimento dos cristais. Existe geralmente como microdomínios encaixados no interior das esferulites ou nos limites dos cristais, não estando em equilíbrio termodinâmico com a fase cristalina. Logo, a sua proporção e a sua concentração salina irão variar significativamente, dependendo do mecanismo e da cinética de cristalização.

A fase amorfa representada no diagrama de fases (L) é a fase amorfa “intercristalina”, que está presente em proporção significativa apenas a temperaturas superiores à temperatura de fusão do eutético, do PEO puro ou do complexo. Nesta fase, quer a sua proporção, quer a sua concentração salina, variam em função da temperatura de acordo com o equilíbrio termodinâmico.

Em conclusão, os diagramas de equilíbrio de fases ajudam na interpretação da dependência da condutividade iónica com a concentração salina e temperatura, nos sistemas poliméricos com fases cristalinas, como é o caso do presente sistema, PEO-ZnCl<sub>2</sub>. Indicam as regiões onde se espera que a condução iónica seja mais elevada, pela inexistência de fases cristalinas. No entanto, não devem ser considerados verdadeiros diagramas de equilíbrio de fases, pois estes sistemas não são termodinamicamente estáveis, como se discutiu acima.

Considerando apenas o factor de proporção de fase amorfa intercristalina presente no sistema estudado, prever-se-ia que o electrólito mais condutor, logo acima de 50.4°C, seria o electrólito PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub> pois seria o único totalmente amorfo. O electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> seria o que originaria valores de condutividade iónica inferiores a todos os outros à mesma temperatura referida, pois seria também o único onde não existiria qualquer fase amorfa presente intercristalina e sim apenas o complexo cristalino. Como se verá adiante (secção 1.2.1.), tal situação não se verifica.

## 1.2. Caracterização electroquímica

### 1.2.1. Condutividade do electrólito

Os valores de condutividade dos electrólitos poliméricos sintetizados foram determinados através do uso da técnica Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS), utilizando eléctrodos não bloqueantes de zinco.

Os espectros de impedância no plano complexo obtidos nos ensaios efectuados às células construídas com os electrólitos PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub> com n=4, 8, 12 e 16, na gama de

temperaturas 20-150°C, encontram-se representadas nos sub-anexos do anexo I, juntamente com os resultados das simulações efectuadas pelo método de ajuste NLLS referido atrás. As medidas encontram-se normalizadas para a área dos eléctrodos das células.

As curvas teóricas resultantes das simulações efectuadas mostraram uma boa correlação com os dados experimentais (erros em média inferiores a 10%), validando deste modo os circuitos equivalentes adoptados.

O traçado do conjunto de espectros de impedância mostra todos os aspectos que caracterizam os processos de transporte de massa e de carga através das células, nomeadamente:

(i) um arco que aparece a frequências mais elevadas correspondente à impedância do electrólito (combinação paralela da capacitância geométrica,  $C_g$ , com a resistência do electrólito,  $R_b$ );

(ii) uma dispersão também semicircular que aparece a frequências médias, associada à impedância interfacial (combinação paralela da capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$ , com a resistência à transferência de carga,  $R_t$ ) e correspondente à reacção de transferência de carga que ocorre na interface zinco metálico/electrólito polimérico;

(iii) um arco com um ramo inicial que faz um ângulo de 45° com o eixo real, curvando a frequências mais baixas para esse eixo e que é associado à impedância difusional, relacionada com a mobilidade dos aniões no electrólito.

Verifica-se de um modo geral que a temperaturas mais baixas aparecem os dois primeiros arcos, não aparecendo o arco difusional. À medida que a temperatura aumenta, a primeira semicircunferência vai desaparecendo, começando a desenhar-se o terceiro arco. A temperaturas ainda mais elevadas a semicircunferência correspondente à impedância do electrólito acaba por desaparecer completamente e mesmo o arco correspondente à transferência de carga quase não aparece.

Estas observações devem-se à diminuição dos valores de resistência do electrólito e resistência de transferência de carga, com o aumento da temperatura, diminuindo os respectivos tempos de relaxação,  $\tau_1=R_bC_g$  e  $\tau_2=R_tC_{dl}$ . Estes tornam-se menores que  $1/(2\pi f_{m\acute{a}x.})$ , onde  $f_{m\acute{a}x.}$  é a frequência limite superior, experimental. A gama de frequências requerida para a visualização destas semicircunferências, teria assim de ser superior a 65kHz, valor limite do aparelho de medida usado.

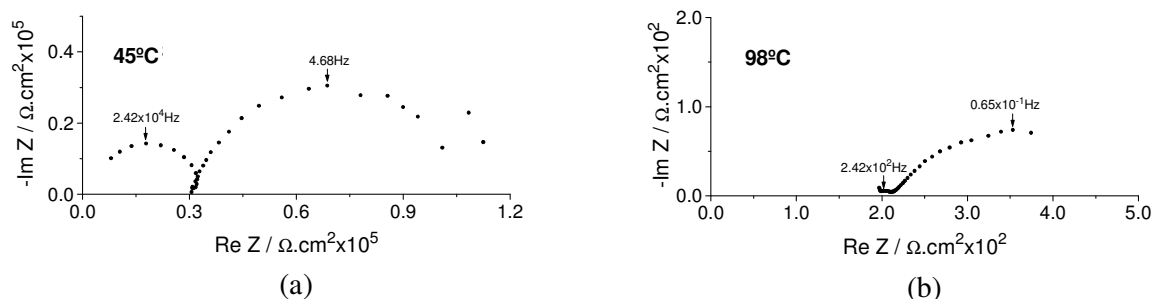
No entanto, a resistência do electrólito pôde ainda ser avaliada, e o valor da condutividade determinado através da equação (70), onde  $l$  e  $A$  são respectivamente, a espessura do electrólito e a área do mesmo em contacto com os eléctrodos.

$$\sigma = \frac{l \text{ (cm)}}{R_b \text{ (\Omega)} \times A \text{ (cm}^2\text{)}} \quad (70)$$

O aparecimento de arcos bem definidos associados à impedância interfacial mostra que o metal Zn chega ao equilíbrio com os iões  $Zn^{2+}$  do electrólito, o que é similar ao que acontece com outros sistemas contendo sais de zinco [576, 579]. O processo associado a esta impedância, reacção de transferência de carga que se passa na interface Zn/electrólito polimérico, é assim:



Como exemplos típicos, apresentam-se nesta secção (figura 53) os espectros de impedância obtidos a 45°C e a 98°C para a célula Zn/PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn, onde são mostrados resumidamente os aspectos referidos.



**Fig.53:** Espectros de impedância no plano complexo da célula Zn/PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn, a 45°C (a) e a 98°C (b).

Através da análise dos parâmetros obtidos das impedâncias, alguns valores da capacitância geométrica,  $C_g$ , e da capacitância de dupla camada,  $C_{dl}$ , (associados ao máximo dos primeiro e segundo arcos respectivamente, dos espectros no plano complexo), foram possíveis de ser estimados, tendo-se obtido valores da ordem de nF para  $C_g$ , usualmente associados à resposta do electrólito e da ordem de μF para  $C_{dl}$ , típico de processos de transferência de carga, não se vislumbrando portanto qualquer resposta de algum filme de passivação (capacitâncias da ordem dos mF [615]) que se forma usualmente na interface

eléctrodo/electrólito polimérico quando este último é baseado em sais de lítio [331, 439, 616].

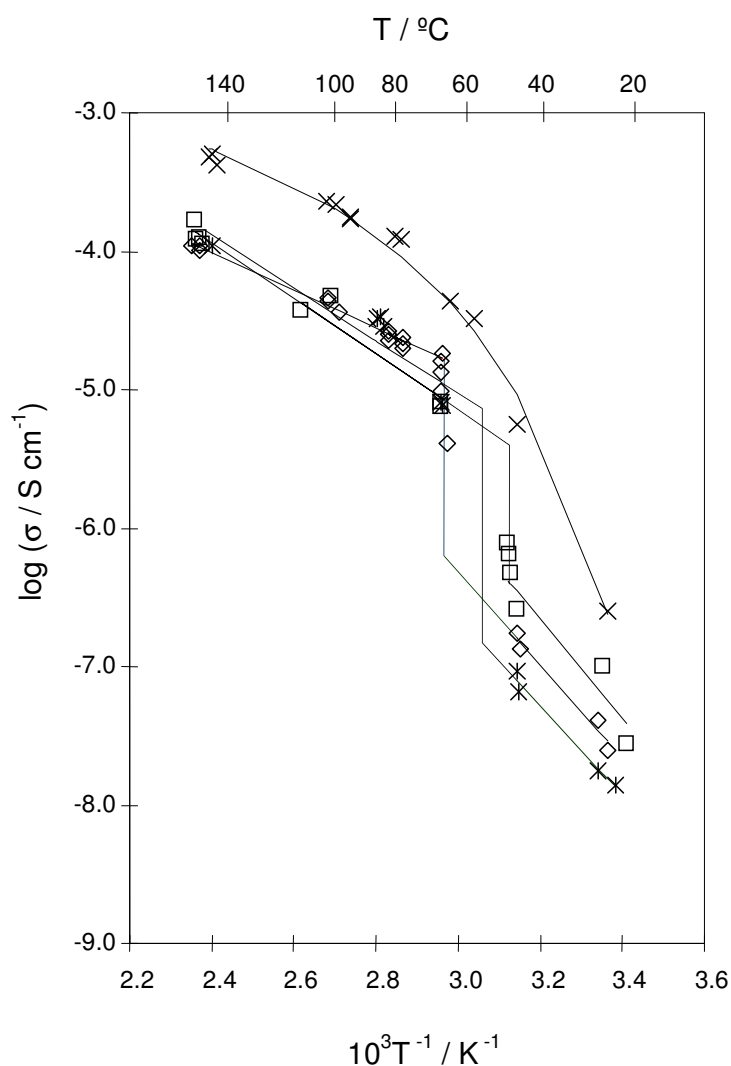
### 1.2.1.1. Efeito da temperatura

Na figura 54 apresenta-se na forma de gráficos Arrhenius, a dependência da condutividade dos electrólitos,  $\sigma$ , com a temperatura, T, para as diferentes composições sintetizadas. Os erros associados aos valores de  $\log \sigma$  foram determinados também, mas não se encontram na figura referida, uma vez que eram muito baixos (valor médio de 2%). Os valores obtidos, na gama de  $10^{-8}$ - $10^{-7}$ Scm<sup>-1</sup> para a temperatura ambiente, até valores da ordem dos  $10^{-4}$ Scm<sup>-1</sup> para temperaturas próximas de 150°C, são típicos deste tipo de materiais e em termos gerais a variação deste parâmetro com a temperatura é semelhante ao publicado por outros autores, para este e outros sistemas com sais de zinco diferentes e/ou outros polímeros base [22, 97, 98, 191, 317, 344, 345, 450, 578, 617-622].

Refira-se que as condutividades observadas são essencialmente devidas ao transporte iónico, pois a contribuição da condutividade electrónica é desprezável como se verificará na secção 1.2.2. adiante descrita.

A característica principal observada, com excepção do PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>, electrólito que se apresenta mais condutor para todas as temperaturas com um andamento convexo das condutividades, é a alteração súbita dos valores de  $\sigma$  a temperaturas determinadas (entre 47°C e 64°C), resultado este que está correlacionado com as medidas de DTA efectuadas e cujos resultados foram apresentados atrás (secção 1.1.3.), correspondendo estas transições à fusão do eutético formado entre o PEO puro e o complexo cristalino constituído entre o polímero e o sal, de acordo com o diagrama de fases encontrado anteriormente (secção 1.1.4.).

Também a recristalização lenta do PEO (e possivelmente do complexo no caso do PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>) foi possível observar através de medidas de condutividade iónica efectuadas após aquecimento a uma temperatura superior ao eutético e arrefecimento rápido. Os valores obtidos a temperaturas abaixo da transição, 1.25min a 3.25min logo após o início do arrefecimento, foram, às mesmas temperaturas, superiores aos da figura 54 (sem fusão do eutético) para os electrólitos com n=8, 12 ou 16 [591], indicando uma maior quantidade de fase amorfa presente que ainda contém polímero fundido e que não teve tempo de recristalizar. Passado mais tempo após o início do arrefecimento (p.e. 25min para o electrólito com n=16), já os valores de condutividade se aproximaram dos valores de  $\sigma$  sem aquecimento prévio, o que significa a recristalização do eutético [591].



**Fig.54:** Dependência da condutividade do electrólito com a temperatura para o sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ . (X)  $n=4$ ; (□)  $n=8$ ; (◇)  $n=12$ ; (\*)  $n=16$ .

A variação da condutividade nestes pontos de transição (desde uma até duas ordens de grandeza conforme a concentração) é mais elevada para  $n=16$  e mais baixa para  $n=8$ , uma vez que a quantidade de fase amorfa formada quando se dá a fusão do eutético, fusão neste caso do PEO não complexado, é maior para o electrólito polimérico mais diluído, e menor para o electrólito polimérico mais concentrado, e é nessa fase que a condução iónica é predominante [17]. Para além disso, a quantidade de sítios disponíveis para a coordenação dos cations na fase amorfa, aumenta quando o PEO funde. E quanto maior a quantidade fundida, maior o número de sítios disponíveis. Por outro lado, os movimentos segmentais da cadeia polimérica aumentam, aumentando o volume livre [363, 623], pelo que os

movimentos iónicos são facilitados. As cristalites ao desaparecerem deixam de impedir estereoquimicamente a migração iónica. Antes da fusão do PEO, a interfase entre as cristalites e a região amorfa funciona como uma ratoeira para a migração iónica, uma vez que o movimento segmental ligado às cristalites é consideravelmente suprimido [156]. O mesmo comportamento foi observado nos sistemas PEO-MgCl<sub>2</sub> [96] e PEO-Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [594].

Para explicar o aumento da condução eléctrica com a temperatura nas zonas lineares, antes e após a fusão referida, há a considerar vários factores.

Tendo em conta a equação  $\sigma(T) = \sum_i n_i q_i \mu_i$  respeitante em termos gerais à condutividade de uma fase homogénea de um electrólito polimérico [18, 82], em que  $n_i$  é o número de transportadores iónicos do tipo  $i$ ,  $q_i$ , a carga de cada um deles e  $\mu_i$ , a sua mobilidade, esses factores são:

- o possível aumento de transportadores iónicos com a temperatura, o que acontece realmente após a fusão do eutético, em que a fase cristalina que contém os iões se vai dissolvendo gradualmente na fase amorfa que foi formada [96]. Note-se no entanto que é provável que não sejam apenas os iões simples, Zn<sup>2+</sup> (cuja fracção irá provavelmente diminuir deste modo) mas também iões do tipo ZnCl<sup>+</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> ou ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> que conduzirão a carga;

- o aumento da mobilidade iónica com a temperatura, pois com o aumento deste parâmetro, a cadeia polimérica adquire cada vez mais configurações, onde as rotações das ligações produzem movimentos segmentais que favorecem os movimentos de formação e quebra de ligações intra e intermoleculares com as cadeias poliméricas. Esta diminuição da viscosidade local relaciona-se também com o aumento da mobilidade iónica através da equação  $\mu_i = |z_i|e / 6\pi r \eta$ , derivada da lei de Stokes [528], em que  $|z_i|$  é a magnitude da carga no ião móvel,  $e$ , a carga eléctrica elementar,  $r$ , o raio iónico e  $\eta$ , a viscosidade.

Dentro destes dois factores, Kakiana e seus colaboradores concluíram num estudo de Espectroscopia Raman das interações ião-ião e sua dependência com a temperatura efectuado ao sistema PPO-NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, que é a mobilidade iónica e não o número de transportadores, que determinam a dependência da condutividade com a temperatura [624].

Para além do referido, há ainda a considerar o efeito do aumento de energia térmica com a temperatura, o que leva igualmente a um aumento da condução iónica.

A relação da condutividade dos electrólitos,  $\sigma$ , com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (72)$$

onde  $\sigma_0$  é o factor pré-exponencial e  $E_a$ , a energia de activação para os processos de condução.

Os dados experimentais em cada uma das gamas de temperatura, para  $n=8, 12$  e  $16$ , foram ajustados com esta equação usando a análise dos mínimos quadrados, tendo-se obtido rectas com coeficientes de correlação superiores a  $0.98$ .

Os valores de  $E_a$  encontrados apresentam-se na tabela VI.

**Tabela VI:** Valores de energia de activação,  $E_a$ , obtidos acima e abaixo da temperatura de transição,  $T_t$ , para os electrólitos  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ , com  $n=8, 12$  e  $16$ .

n	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
	$E_a$ ( $T < T_t$ )	$E_a$ ( $T > T_t$ )
8	$68 \pm 9$	$39 \pm 6$
12	$65 \pm 5$	$26 \pm 2$
16	$62 \pm 4$	$37 \pm 3$

Verifica-se que a temperaturas inferiores à temperatura de transição, os valores de  $E_a$  são superiores, tornando-se menores quando o eutético funde, devido a um aumento de entropia pois há aparecimento de desordem, pelo que o processo de condução iónica se torna mais fácil. Os valores de condutividade são assim nesta gama ( $T > T_t$ ) menos dependentes da temperatura. No entanto, segundo M.A. Ratner, as quantidades de material cristalino acima de  $T_t$  (que se vai dissolvendo na fase amorfa com uma entalpia,  $\Delta G$ ) devem ainda ser de tal modo elevadas que a dependência da entropia configuracional na temperatura é fraca (estando portanto impedidos fortes movimentos moleculares das cadeias amorfas) pelo que é o comportamento Arrhenius que se faz sentir nesta gama de temperaturas, onde o número de transportadores de carga varia proporcionalmente a  $e^{-\Delta G/RT}$  [625].

A independência dos valores de  $E_a$  com a concentração salina é observada nas duas gamas de temperaturas.



As energias de activação para a condução iónica obtidas para estes electrólitos, estão dentro da gama de energias determinadas para outros sistemas de sais de metal divalente cuja condutividade dos electrólitos segue o mesmo tipo de comportamento (lei Arrhenius acima e abaixo de  $T_t$ ) como sejam os casos do PEO-PbX<sub>2</sub> (X=Br, I, Cl) [95], do PEO-Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [594] e do PEO-EtMgBr-THF [626].

Comparando com os valores de energia de activação obtidos para os sistemas de PEO com sais de catiões monovalentes como o NaYF<sub>4</sub>, o KYF<sub>4</sub> ou o KNO<sub>3</sub> [384, 627, 628] e p.e. para o sistema copolimérico contendo LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub> ou LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> [629], verifica-se que abaixo da temperatura de transição, de um modo geral, esses valores são inferiores (*ca.* 23 kJmol<sup>-1</sup>) [384, 627, 629, 630], podendo este facto reflectir uma maior dificuldade no transporte mássico mais pesado dos catiões divalentes. Acima da temperatura de transição, após o eutético fundir, esta influência deixa de se fazer sentir e a condução iónica faz-se com a mesma facilidade para os sistemas com catiões monovalentes ou divalentes, pois os valores de  $E_a$  são similares nesta gama de temperaturas.

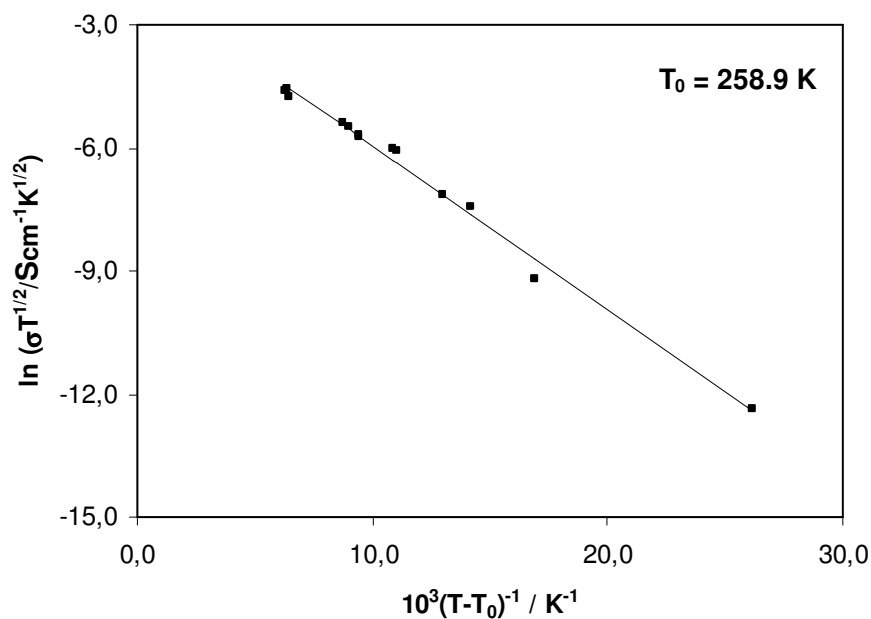
Para o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>, é um comportamento VTF (Vogel-Tamman-Fulcher), baseado num modelo de “volume livre” [359], que melhor descreve a variação da condutividade com a temperatura.

A não existência de uma temperatura de transição, está de acordo com o resultado obtido da análise térmica efectuada a este electrólito (secção 1.1.3. deste capítulo). Também no sistema PEO-Tm(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> estudado por Silva e colaboradores, os electrólitos de maior concentração salina apresentaram um comportamento não linear na dependência da condutividade com a temperatura, ao contrário do comportamento Arrhenius observado para os electrólitos mais diluídos [113]. Nesse sistema, o electrólito de concentração  $n=3$  apresenta também valores de  $\sigma$  bastante elevados (10<sup>-3</sup>Scm<sup>-1</sup> a 90°C).

Por rearranjo da equação VTF (eq.(73)) e usando um método iterativo onde se vão arbitrando valores de  $T_0$ , temperatura de transição vítrea ideal, até se encontrar um valor mínimo de desvio padrão e considerando-se o  $T_0$  respectivo, o valor apropriado [631], os outros parâmetros,  $A$ , constante proporcional à concentração dos transportadores de carga e  $E_a$ , a pseudo-energia de activação relacionada com a entropia configuracional da cadeia polimérica [15, 333], são encontrados.

$$\sigma = A/\sqrt{T} \exp (-E_a/R(T-T_0)) \quad (73)$$

Na representação de  $\ln(\sigma\sqrt{T})$  versus  $1/(T-T_0)$  (figura 55) verifica-se o bom ajuste dos dados experimentais à recta obtida ( $\rho=0.990$ ) o que suporta este procedimento.



**Fig.55:** Representação VTF da condutividade do electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  versus temperatura.

Os valores estimados apresentam-se na tabela VII, verificando-se o baixo valor de  $E_a$  para este electrólito, comparado com os valores obtidos para os electrólitos mais diluídos.

**Tabela VII:** Parâmetros da equação VTF aplicada ao comportamento da condutividade com a temperatura para o electrólito  $PEO_4ZnCl_2$ .

$T_0 / ^\circ C$	$A / Scm^{-1}K^{1/2}$	$E_a / kJ mol^{-1}$
-14.2	$0.14 \pm 0.04$	$3.3 \pm 0.2$

Analisando outros estudos, a mesma ordem de grandeza foi obtida para os sistemas  $PEO_8Cu(ClO_4)_2$  e  $PEO_4ZnCl_2$  que apresentaram também a mesma dependência da condutividade com a temperatura [97].

Este valor de  $E_a$  é comparável também aos valores obtidos para sistemas monovalentes que seguem a lei VTF no comportamento da sua condutividade com a temperatura, nomeadamente sistemas baseados em lítio, os mais estudados até ao presente

[1, 61, 337, 409] e num sistema polimérico contendo um copolímero baseado em PEO e um sal de cézio [631]. A facilidade com que se dá o transporte iónico é portanto semelhante, independentemente do tamanho e carga dos transportadores iónicos.

A mesma observação foi encontrada no estudo de electrólitos poliméricos contendo um plastificante (EP-gel) com sais de catiões monovalentes, Na e Li e divalentes, Zn e Mg [632].

A equação VTF que resume a teoria de que os electrólitos poliméricos se comportam ao nível microscópico como líquidos, é normalmente aplicada aos electrólitos completamente amorfos. Para o electrólito PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>, de acordo com o diagrama de fases encontrado (secção 1.1.4.), a dependência da condutividade iónica com a temperatura acima da temperatura de fusão do eutético, deveria seguir a lei VTF e não a lei Arrhenius, uma vez que acima de T<sub>t</sub> apenas existe material amorfo. Aplicando a equação VTF aos valores de  $\sigma$  obtidos na gama de temperaturas 64-150°C para este electrólito e através do mesmo método iterativo referido atrás, obtiveram-se os parâmetros T<sub>0</sub>, A e E<sub>a</sub> da tabela VIII.

**Tabela VIII:** Parâmetros da equação VTF aplicada ao comportamento da condutividade com a temperatura para o electrólito PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>, entre 64°C e 150°C.

T <sub>0</sub> / °C	A / Scm <sup>-1</sup> K <sup>1/2</sup>	E <sub>a</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>
-31.2	0.04 ± 0.02	4.1 ± 0.9

A concordância dos 2 modelos na gama de temperaturas acima da fusão do eutético para este electrólito pode ser devido ao número insuficiente de pontos experimentais, pelo que o valor de E<sub>a</sub> considerado deverá ser o obtido pela lei VTF que melhor se adapta aos electrólitos amorfos.

Uma vez que a condução iónica se dá principalmente na fase amorfa, o nível de condutividade quando existem fases cristalinas presentes reflecte principalmente o grau de cristalinidade da amostra. Logo neste caso, a amostra menos concentrada, que tem mais polímero puro na sua constituição, é com certeza a mais cristalina, prevendo-se que seja a menos condutora abaixo de T<sub>t</sub>. E à medida que n (do electrólito PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub>) diminui, a cristalinidade vai diminuindo e a condutividade vai aumentando.

### 1.2.1.2. Efeito da concentração salina

Mesmo acima da temperatura de transição (temperatura de fusão do eutético), os electrólitos do presente estudo não são totalmente amorfos e a concentração efectiva de sal na fase amorfa onde a condução iónica se dá principalmente, é diferente do valor estequiométrico dado por  $\underline{n}$  da mistura polímero-sal original. Deste modo, havendo à temperatura ambiente PEO puro cristalino e complexo cristalino em todos os electrólitos estudados deste sistema, excepto no de  $n=4$  (não existe PEO puro), os valores das razões O/M efectivas serão diferentes de 16, 12 e 8. À medida que a temperatura varia acima da temperatura de fusão do eutético, onde p.e. para  $n=8$  e  $n=12$ , o PEO funde, a concentração salina na fase amorfa vai variando pois para além da concentração de PEO na fase amorfa aumentar, o complexo cristalino vai-se igualmente dissolvendo nessa fase.

As diferentes concentrações efectivas de sal na fase amorfa à medida que a temperatura aumenta, podem ser determinadas através do cálculo das fracções de fase amorfa e fase cristalina existentes para cada temperatura pela regra da alavanca aplicada no diagrama de fases encontrado atrás.

Na tabela IX encontram-se, em cada uma das temperaturas seleccionadas, as concentrações salinas efectivas na fase amorfa determinadas, assumindo-se dois valores de quantidade relativa de fase amorfa (20% e o dobro), que coexiste inicialmente à temperatura ambiente e abaixo de  $T_t$  com as fases cristalinas de PEO e de complexo  $[P(EO)_4ZnCl_2]$ .

**Tabela IX:** Valores de concentração salina efectiva na fase amorfa,  $n_{FA}$ , dos electrólitos  $PEO_nZnCl_2$  com  $n=8, 12$  e  $16$ , para valores de temperatura abaixo e acima da temperatura de fusão do eutético ( $T_t$ ). Consideraram-se 2 valores de quantidade relativa de fase amorfa inicial existente abaixo de  $T_t$  (FA).

$\underline{n}$ estequiométrico	FA	$n_{FA}$			
		$T < T_t$	$T > T_t$		
			65°C	100°C	150°C
8	20%	8.0	10.1	9.9	8
	40%	8.0	9.3	8.9	8
12	20%	11.6	12.9	12.6	12
	40%	11.7	12.6	12.3	12
16	20%	16.7	16	16	16
	40%	16.3	16	16	16

Para o electrólito de concentração estequiométrica  $n=16$ , acima de  $53.8^{\circ}\text{C}$  este encontra-se totalmente amorfo, pelo que o valor da concentração nessa fase e na gama de temperaturas referida é exactamente  $n=16$ . É o que acontece também a  $150^{\circ}\text{C}$ , onde não existe qualquer fase cristalina em todos os electrólitos. Para o electrólito mais concentrado, com  $n=4$ , a concentração efectiva na fase amorfa a qualquer destas temperaturas é sempre a correspondente a  $n=4$ , pois o complexo que se forma apresenta também esta estequiometria e não existe PEO puro cristalino neste electrólito para fazer concentrar a fase amorfa.

Ao comparar-se os resultados dos valores de  $n_{\text{FA}}$  obtidos admitindo 20% ou 40% de quantidade de fase amorfa que coexiste inicialmente com as fases cristalinas formadas à temperatura ambiente (e existentes até à temperatura de transição,  $T_{\text{t}}$ ), verifica-se que as concentrações salinas na fase amorfa (em qualquer temperatura) são mais próximas da concentração estequiométrica, quando se considera maior quantidade inicial daquela fase, o que seria expectável.

Outra observação realizada para uma determinada percentagem de fase amorfa inicial admitida, é que a  $65^{\circ}\text{C}$ , após o PEO puro fundir e o complexo se estar a dissolver, o electrólito de estequiometria  $n=8$ , em comparação com o electrólito de estequiometria  $n=12$ , diluiu mais, isto é, em proporção não houve tanta dissolução do complexo no electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ , pelo que a fase amorfa não obteve tanto sal como o electrólito  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ , apesar da quantidade de PEO puro fundido neste último electrólito ter sido maior, mas que não foi suficiente para “compensar” a maior dissolução do complexo.

No electrólito  $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$  ao contrário dos outros mais concentrados, a concentração salina da fase amorfa aumentou, pois todo o complexo tinha já fundido no ponto eutético, pelo que todo o sal passou para a fase amorfa.

A  $100^{\circ}\text{C}$  aconteceu o mesmo que a  $65^{\circ}\text{C}$ , isto é, no electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$ , apesar de haver menos quantidade de polímero puro na sua fase amorfa (fundido à temperatura de transição) relativamente ao  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ , a concentração salina nessa fase diminuiu mais em comparação com a existente à temperatura ambiente, pois em proporção, a quantidade de complexo que se dissolveu até  $100^{\circ}\text{C}$  foi menor que no electrólito  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$ .

Pela observação da distância de cada ponto à linha *liquidus* do diagrama de fases desenhado na secção 1.1.4. atrás, pode também chegar-se à mesma conclusão acerca das maiores ou menores quantidades de complexo dissolvido a cada uma das temperaturas.

Da tabela IX verifica-se também como seria de prever, que à medida que a temperatura sobe, a concentração salina na fase amorfa vai-se aproximando do valor estequiométrico, pois a quantidade da fase cristalina vai diminuindo.

De modo a observar-se o comportamento de  $\sigma$  relativamente à concentração salina, costuma-se representar a condutividade molar,  $\Lambda(=\sigma/c)$ , *versus* a raiz quadrada da

concentração molar,  $c$ . Para isso são necessários os valores da densidade dos filmes sintetizados, que se apresentam na tabela X, conjuntamente com os valores de concentração obtidos.

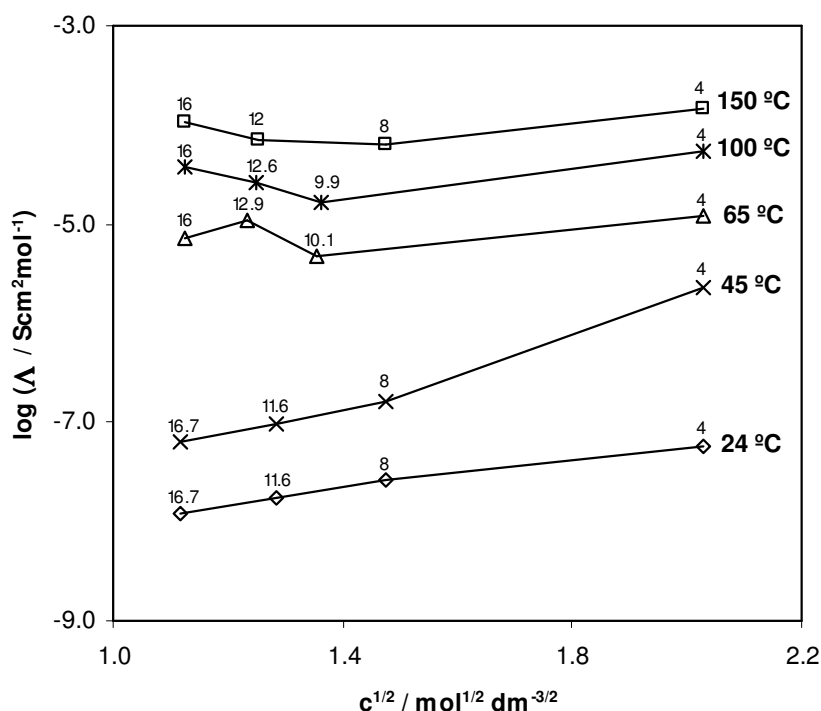
**Tabela X:** Valores de densidade,  $\rho$ , e concentrações salinas molares,  $c$ , nos electrólitos do sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> para cada valor de razão O/Zn efectivo na fase amorfa ( $n_{FA}$ ).

$n_{FA}$	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$	$c / \text{mol.dm}^{-3}$
4	1.29	4.12
8	1.06	2.17
9.9		1.86
10.1		1.83
11.6	1.07	1.65
12		1.57
12.6		1.56
12.9		1.52
16	1.06	1.27
16.7		1.25

Para as estequiometrias  $n=O:Zn$  da fase amorfa,  $n_{FA}$ , diferentes das nominais, usaram-se os valores de densidade obtidos para os electrólitos sintetizados, pois a concentração salina na fase amorfa é que varia; o filme é o mesmo.

Efectuaram-se duas pesagens de duas amostras de filme para cada uma das estequiometrias e verificando-se que o valor de densidade obtido,  $\rho$ , não variava, considerou-se que o valor deste parâmetro não seria diferente para as outras amostras utilizadas nos ensaios efectuados para a determinação da condutividade dos electrólitos.

Sob a forma de isotérmicas, apresentam-se na figura 56 os resultados de  $\Lambda$  em função de  $c^{1/2}$ . Estão representados os resultados para cinco valores de temperatura seleccionados e os valores de  $\sigma$  para cada temperatura foram interpolados da figura 54 atrás.



**Fig.56:** Variação da condutividade molar dos electrólitos do sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> com a concentração salina molar, sob a forma de isotérmicas. Junto aos pontos experimentais encontram-se os valores da concentração salina na fase amorfa,  $n_{FA}$ .

Para um transportador de carga do tipo  $i$ ,  $\Lambda_i$  é proporcional ao produto da sua mobilidade  $\mu_i$  e à fracção de transportadores de carga móveis desse tipo,  $\alpha_i$ , uma vez que:

$$\sigma = \sum_i \alpha_i c_i q_i \mu_i \quad (74)$$

para transportadores de carga de concentração  $c_i$  e carga  $q_i$ .

De um modo geral, à medida que se aumenta a concentração em sal, o número de transportadores iónicos,  $n_i = \alpha_i c_i$ , aumenta. Pelo contrário, o aumento da concentração salina implica o aumento da temperatura de transição vítrea, portanto a diminuição da mobilidade dos iões. Assim,  $n_i$  e  $\mu_i$  variam com a concentração salina em sentido oposto e para uma determinada temperatura, a condutividade em função da concentração salina deve passar por um máximo.

Verifica-se para o sistema estudado e para a gama de concentrações analisada, que existe um aumento da condutividade molar com a concentração para as temperaturas mais baixas, 24°C e 45°C. Uma explicação para esta variação baseia-se no aumento da fracção de transportadores de carga que por comparação com o que tem sido sugerido para os sistemas poliméricos contendo sais monovalentes [68, 360, 633-635], poderão ser iões livres ou pares iónicos,  $ZnCl^+$ , provenientes em parte da redissociação de tripletos neutros,  $ZnCl_2$ , estes últimos existentes em gamas de concentrações mais baixas que as estudadas, como foi demonstrado em estudos de espectroscopia Raman para os electrólitos poliméricos  $(PPO)_{20}(ZnBr_2)_x(LiBr)_{1-x}$  e  $(PEO)_{20}(ZnBr_2)_x(LiBr)_{1-x}$  [620].

Neste caso,  $\alpha$  aumenta com o aumento de  $c$ .

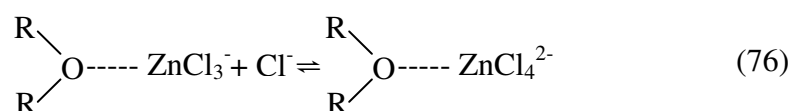
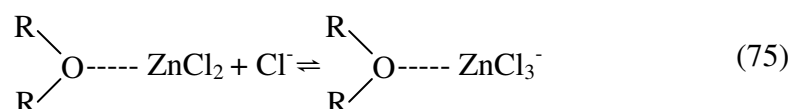
A existência de tripletos neutros tem sido referida também em electrólitos baseados noutros sais de zinco, com concentrações salinas mais baixas, como sejam os tripletos  $ZnI_2$  em  $PEO_{30}ZnI_2$  [102] e  $ZnTf_2$  em  $PEO_{24}ZnTf_2$  [101, 199].

Também em sistemas líquidos, já anteriormente, o processo de redissociação de iões se observava [636].

No estudo do sistema polimérico PAN- $ZnTf_2$  com os plastificantes CE e CP, a análise por espectroscopia Raman baseada no anião triflato, levou à observação de um decrescimento com a concentração salina da fracção de pares iónicos e agregados para concentrações abaixo de 1.56M [580], o que sugere que o processo de redissociação se dê também neste sistema divalente.

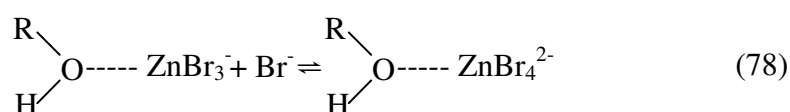
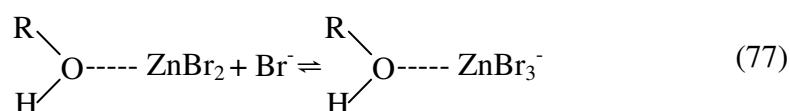
Alternativamente, tem sido apontado também como possível explicação para o aumento da condutividade com a concentração em sistemas de catiões monovalentes, o aumento da formação de iões triplete condutores [66, 83, 635, 637, 638].

Neste caso, a formação de iões agregados do tipo  $ZnCl_3^-$  e  $ZnCl_4^{2-}$  contribuiria para o aumento da condutividade molar com a concentração, fazendo-se o transporte por um dos iões ou por ambos, consoante os equilíbrios (75) e (76) estivessem mais ou menos deslocados em determinados sentidos.





No estudo efectuado por Chintapalli e seus colaboradores ao sistema PEO-ZnBr<sub>2</sub>, a presença de plastificantes e os resultados da associação iónica encontrada, fazem postular a existência dos equilíbrios (77) e (78) em competição com os anteriores.



Ao contrário do sistema puro, sem plastificantes, onde apenas se observou o anião ZnBr<sub>3</sub><sup>-</sup> [639], naquele caso, o ião agregado ZnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi também observado. Por analogia, no presente sistema, devido à presença de vestígios de H<sub>2</sub>O que funciona como plastificante, competindo com o oxigénio etéreo para a complexação com o catião, é provável que existam os dois aniões agregados por deslocamento elevado do equilíbrio (75) para a direita.

Para o aumento do transporte de carga com a concentração, este fenómeno de associação iónica não é de estranhar que aconteça num meio de constante dieléctrica baixa como é o caso dos electrólitos poliméricos [18, 21, 82, 83, 107], sendo estes sistemas, comparados com os electrólitos aquosos, relativamente concentrados (tabela X). Agregados de elevado tamanho como o Na<sub>3</sub>I<sub>3</sub> com seis iões, foram encontrados num estudo envolvendo simulação de dinâmica molecular num electrólito polimérico contendo iodeto de sódio para concentrações salinas de 16:1 (razão O:Na) [640].

Ferry e colaboradores propõem que suplementarmente aos fenómenos de redissociação e formação de agregados iónicos maiores, que contribuem para o aumento do número de transportadores de carga, exista uma maior mobilidade iónica devido ao aumento da velocidade de troca de catiões entre pares iónicos e agregados maiores e entre os sítios de coordenação nos átomos de oxigénio etéreo do polímero, onde os catiões estão menos fortemente ligados e os “sítios de coordenação” aos aniões [641]. Esta proposta pareceu válida, uma vez que o número relativo de transportadores de carga presentes através do processo de redissociação de pares iónicos (sistemas monovalentes) e de formação de tripletos ou agregados maiores, não era suficiente para justificar o aumento da condutividade molar com a concentração após o mínimo, dado que a fracção de pares iónicos era constante [642].

Num estudo do sistema PPO-Eu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> por espectroscopia Raman e luminescência do ião Eu<sup>3+</sup>, foi também evidenciada a existência de troca iônica rápida entre catiões coordenados aos sítios do poliéter e catiões coordenados a aniões [643].

O transporte iônico em sistemas poliméricos, geralmente envolve configurações estatisticamente geradas de sítios de coordenação na matriz polimérica, as quais estão continuamente a ser redistribuídas à medida que os segmentos poliméricos flutuam.

Ao aumentar-se a concentração salina, a fracção relativa dos transportadores de carga pode ou não alterar-se, mas o número de iões e espécies iônicas que podem participar em interacções ião-ião aumenta, pelo que é plausível que um aumento na extensão das interacções iônicas com o aumento da concentração salina esteja relacionada com o aumento da condutividade molar através do aumento da mobilidade iônica. De acordo com este modelo, as espécies iônicas distribuídas no electrólito podem ser vistas como sítios de coordenação disponíveis.

No presente sistema, PEO-ZnCl<sub>2</sub>, poderá também acontecer que a mobilidade iônica geral aumente com a concentração salina através da combinação de dois possíveis efeitos: (a) a saturação de sítios de coordenação na matriz polimérica, aumentando a população de mais iões móveis, e (b) o aumento de sítios adicionais (aniões livres Cl<sup>-</sup>, pares iônicos ZnCl<sup>+</sup>, tripletos, ZnCl<sub>2</sub> e os agregados maiores do tipo ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> e ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) que se tornam disponíveis para trocas iônicas rápidas (mecanismo veicular [449]) com o aumento da concentração salina.

Este processo de migração iônica, por exemplo dos aniões ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, de quebra de ligação e passagem de um ião Cl<sup>-</sup> para um triplete neutro, ZnCl<sub>2</sub>, parece ser mais provável que a migração do próprio agregado aniônico, uma vez que é mais fácil de se dar, pois não envolve a descoordenação de um catião, do oxigénio etéreo do PEO.

Também segundo Delsignore e colaboradores, parece provável que mais do que um mecanismo possa estar envolvido no mecanismo de transporte, que faz aumentar a condutividade molar com a concentração salina: a formação de agregados maiores, mais importante para concentrações menores e a redissociação ou a existência de saltos entre agregados, a mais elevadas concentrações [644].

Observando a figura 56 atrás, verifica-se que para a temperatura de 65°C e para  $n \geq 8$ , existe a formação de um máximo na dependência de  $\Lambda$  com a concentração salina molar, havendo um decaimento da condutividade molar de  $n=12.9$  para  $n=10.1$ . Uma explicação possível para esta diminuição do valor de  $\Lambda$  será o aumento da densidade de inter cruzamentos envolvendo os átomos de oxigénio etéreos do PEO e os iões Zn<sup>2+</sup>, o que provoca uma diminuição elevada da mobilidade segmental da matriz polimérica, fazendo

aumentar a viscosidade local ou microscópica e contribuindo para o decaimento da condutividade.

A observação por diversos autores que a associação iónica, tanto em sistemas monovalentes [72, 403, 624, 633, 645, 646], como em sistemas multivalentes [199, 569, 621, 647-651], aumenta com a temperatura, serve de apoio para a afirmação dessa possibilidade no presente sistema. No trabalho de Xie e Farrington, há até o aparecimento de agregados  $Zn_2Br_3^+$ , quando o parâmetro “temperatura” foi aumentado nas simulações de dinâmica e mecânica moleculares efectuadas ao sistema PEO/ZnBr<sub>2</sub>. O estudo das associações catião-anião e catião-polímero em complexos PEO-Pb(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mostrou que a concentração de iões livres diminuía mais fortemente no intervalo de temperaturas entre 60°C e 70°C [649], o que está também de acordo com o presente estudo da possibilidade de existência de maior associação iónica a 65°C do que a temperaturas mais baixas.

O nível de agregação iónica deste modo poderá ser tão elevado, que haverá um efeito contrário ao que se referiu para explicar o comportamento da condutividade molar com a concentração, para as temperaturas 24°C e 45°C. Isto é, para  $n$  entre 12.9 e 10.1 a 65°C, as fracções de tripletos, ZnCl<sub>2</sub>, não condutores e de agregados  $ZnCl_3^-$  e  $ZnCl_4^{2-}$ , menos móveis que os iões simples,  $Zn^{2+}$  e  $Cl^-$ , seriam de tal modo elevadas relativamente à fracção de iões simples, mais móveis, que a mobilidade iónica geral também diminuiria devido à diminuição da mobilidade das próprias espécies existentes, diminuindo o efeito contrário provocado pelo mecanismo veicular atrás referido. A pequena variação observada de  $\Lambda$  com  $c^{1/2}$  nesta gama de concentrações, pode ser o resultado aliás, da competição entre estes dois mecanismos.

O principal factor que causa a diminuição da condutividade na região referida, é segundo concluiu S. Shantz num estudo de espectroscopia Raman a electrólitos PPO-NaTf e PPO-LiClO<sub>4</sub>, a diminuição da mobilidade iónica, sendo o aumento da associação iónica um factor menos importante [633]. Este aumento não é suficientemente elevado para explicar por si só o decaimento de  $\Lambda$  com a concentração molar salina, devido ao aumento mais reduzido da concentração de iões livres. De acordo com este autor, o aumento da condutividade antes do máximo a mais baixas concentrações, é devido ao aumento do número de iões livres, sendo a mobilidade nessa gama de concentrações (abaixo de ~0.5M) de menor importância [633].

No presente sistema, a gama de concentrações estudadas é no entanto superior, pelo que é provável que não sejam só os iões livres a contribuir para o aumento da condutividade molar, pois já se devem fazer sentir as interacções ião-ião com a consequente agregação iónica, como se referiu anteriormente.

A existência de esferulites nos electrólitos poliméricos semicristalinos influencia a dinâmica local das cadeias poliméricas da região amorfa condutora próxima do material cristalino pertencente às esferulites e dificulta de algum modo o movimento segmental das cadeias, afectando a mobilidade iónica.

A 65°C, os electrólitos de estequiometria nominal  $n=8$  e  $n=12$  são ainda semicristalinos, pois ainda contêm uma certa quantidade de complexo estequiométrico  $[P(EO_4ZnCl_2)]$  não dissolvido na fase amorfa, pelo que este factor estará também a influenciar o valor da condutividade molar obtida.

O maior nível de condução iónica molar encontrado para o electrólito mais concentrado com  $n=4$ , poderá ser, como já se viu anteriormente, devido ao nível de cristalinidade deste electrólito que deverá ser baixo. Para além disso, apesar do aumento da proporção de agregados iónicos relativamente à existência de iões livres, estes últimos, mais móveis que os agregados, são produzidos numa quantidade maior que seriam, caso o electrólito estivesse isento de água. Devido à presença de água residual, a coordenação entre os catiões e os átomos de oxigénio etéreos do PEO é enfraquecida. O aumento da condutividade iónica com a quantidade de água existente no sistema, é maior para os electrólitos mais concentrados, que para os mais diluídos [102, 194], pelo que este factor é aqui mais acentuado. O efeito do aumento da mobilidade iónica devido ao aumento da concentração de iões livres, sobrepõe-se ao efeito do aumento de reticulação ou intercruzamento iónico das cadeias poliméricas, que fazem diminuir a mobilidade dos iões e consequentemente a condutividade.

No estudo do sistema polimérico PEO-LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> foi igualmente observado, numa região de elevadas concentrações, o aumento da condutividade iónica com o valor da concentração salina [651a]. Numa região de mais baixas concentrações, os valores de  $\sigma$  encontravam-se algo dispersos devido à competição existente entre a densidade e a mobilidade dos transportadores de carga.

Para as isotérmicas 100°C e 150°C não se observa o máximo que aparece a 65°C, mas é possível que se tivessem sido estudados electrólitos mais diluídos, esse valor fosse encontrado numa região de concentrações mais baixas, facto consistente com o aumento de agregação iónica com a temperatura. A 100°C e a 150°C, bastaria uma concentração salina na fase amorfa igual ou inferior a 1.27M ( $n \geq 16$ ), para o número da agregados iónicos  $ZnCl^+$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnCl_3^-$  e  $ZnCl_4^{2-}$  ser de tal modo elevado, que originaria uma diminuição da mobilidade iónica e portanto da condutividade molar.

O estudo do efeito da concentração na condução iónica de electrólitos poliméricos PEO-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mostrou também uma deslocação do máximo da condutividade

para concentrações mais baixas, à medida que a temperatura aumentou (de  $n=8$  a  $T=20^{\circ}\text{C}$ , para  $n=20$  a  $T=96^{\circ}\text{C}$ ) [652].

A exemplo do sistema anterior, também aqui se poderia observar um máximo na gama  $8 \leq n \leq 4$  as temperaturas mais baixas,  $24^{\circ}\text{C}$  e  $45^{\circ}\text{C}$ , portanto a concentrações mais elevadas que para as outras temperaturas superiores analisadas, no caso do estudo ter sido alargado a mais composições de electrólito entre  $n=4$  e  $n=8$ , o que não sucedeu.

O mecanismo veicular, que faz aumentar a mobilidade dos catiões simples por troca rápida entre os sítios de coordenação do PEO e os agregados, faz com que a diminuição da condutividade molar com o aumento da concentração salina não seja muito elevada também a  $100^{\circ}\text{C}$  e a  $150^{\circ}\text{C}$ .

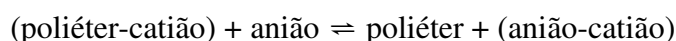
Também a estas temperaturas, para  $n=4$ ,  $\Lambda$  aumenta.

Excepto a  $45^{\circ}\text{C}$  onde o aumento da condutividade molar do electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>, relativamente aos electrólitos de concentração mais baixa, é mais elevado, verifica-se que existe pouca variação de  $\Lambda$  com a concentração salina na fase amorfa, para a gama de concentrações estudadas em cada uma das isotérmicas apresentadas. Este facto, verificado também em muitos sistemas estudados por outros autores [29, 98, 107, 109, 112, 113, 191, 317, 345, 386, 578-580, 621, 653], tem sido explicado como resultado da formação elevada de agregados iónicos, o que dá origem como se viu atrás, a variadas possibilidades de transporte iónico, onde é aumentado por um lado, o mecanismo veicular que provoca também o aumento da mobilidade iónica, mas onde é diminuído por outro, o transporte dos iões simples móveis, pois a sua concentração diminui, assim como a mobilidade iónica devido ao intercruzamento de ligações entre as cadeias poliméricas. Devido à agregação, o aumento da fracção de iões livres será menor, pelo que este processo de reticulação não será tão extenso.

O aumento da associação iónica com a temperatura pode ser explicado através de efeitos entrópicos. À medida que a temperatura aumenta, a entropia do complexo polímero-sal é mais favorável com a existência de pares iónicos ou agregados maiores do que para ligações catião-átomo de oxigénio etéreo e aniões dissociados [654]. Isto é devido provavelmente em parte, ao facto de não haver com o aquecimento, impedimento ao movimento de aniões devido a ligações, excepto talvez às do tipo Van der Waals que são fracas.

Para as moléculas do polímero, a sua conexão através de ligações covalentes, restringe severamente o aumento admissível no volume livre que pode ter lugar com o aumento da temperatura. Esta desigualdade no volume livre entre a molécula polimérica e os iões dissociados, pode provocar tensão nas ligações catião-oxigénio etéreo, favorecendo a

formação de pares iónicos. A entropia favorável para a associação iónica pode também reflectir o aumento de liberdade das cadeias poliméricas à medida que são formados pares iónicos e agregados maiores, desde que essa formação não aumente o intercruzamento das cadeias. Assim, os efeitos entrópicos podem fazer com o que o equilíbrio:



se desloque para a direita, ultrapassando a energia favorável à dissociação salina.

Em síntese, os resultados do efeito da concentração salina da fase amorfa na condutividade dos electrólitos poliméricos do sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub>, têm como factor chave, a agregação iónica. A 24°C e a 45°C, verifica-se o ligeiro aumento da condutividade molar com a concentração, sugerindo-se que é devido ao aumento do número de transportadores de carga por redissociação dos tripletos neutros, ZnCl<sub>2</sub> ou por formação de maiores agregados iónicos, como sejam os iões ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> e ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Para além disto, provavelmente a mobilidade iónica aumenta também devido ao mecanismo veicular possível entre os agregados e a matriz polimérica, assim como entre os próprios agregados.

A 65°C, ocorre o aparecimento de um máximo, decrescendo  $\Lambda$  entre  $n=12.9$  e  $n=10.1$  devido à diminuição da mobilidade iónica, pois por um lado começa a fazer-se sentir o fenómeno de intercruzamento entre cadeias poliméricas provocado pelos iões simples, Zn<sup>2+</sup>, e por outro lado, a menor mobilidade dos agregados iónicos, ZnCl<sup>+</sup>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> e ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que já devem estar presentes em grande quantidade com o aumento da temperatura, prevalece sobre o mecanismo veicular. A condutividade molar do electrólito de concentração  $n=4$ , aumenta devido principalmente à sua reduzida cristalinidade que faz aumentar a mobilidade iónica.

A 100°C e a 150°C, o andamento da  $\Lambda$  em função da concentração será similar ao caso anterior, se se considerar que o máximo da condutividade molar estará deslocado para concentrações de  $n \geq 16$ , o que é uma possibilidade viável e concordante com o aumento da agregação iónica com a temperatura.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os de outros autores, encontrou-se também no trabalho de Yang e Farrington uma diminuição dos valores de condutividade para as temperaturas mais elevadas de  $n=16$  para  $n=8$ , para o sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> [345]. O máximo da condutividade foi encontrado no trabalho referido a concentrações mais baixas ( $n=24$ ), como também seria previsto no presente estudo. Já Wendsjö e Yang encontraram um resultado contrário [192]. Na mesma gama de temperaturas e para o mesmo sistema, a condutividade aumentou de  $n=16$  para  $n=8$ . No entanto, as condições de preparação dos filmes foram diferentes das utilizadas aqui, pois o

solvente usado foi a água, o que sem dúvida afectou a cristalinidade e consequentemente a condutividade e o efeito da concentração.

Analogamente ao nosso resultado, o andamento da condutividade a 100°C do electrólito em função da concentração num estudo mais recente do sistema PEO-ZnI<sub>2</sub>, foi uma diminuição de n=20 para n=12, aumentando depois para n=8, encontrando-se o máximo a n=20 [621]. Também num mesmo estudo mas do sistema PPO<sub>n</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> a 85°C, se observou um máximo para n=12, decaindo depois para n=10 e havendo um ligeiro aumento para n=8 [29].

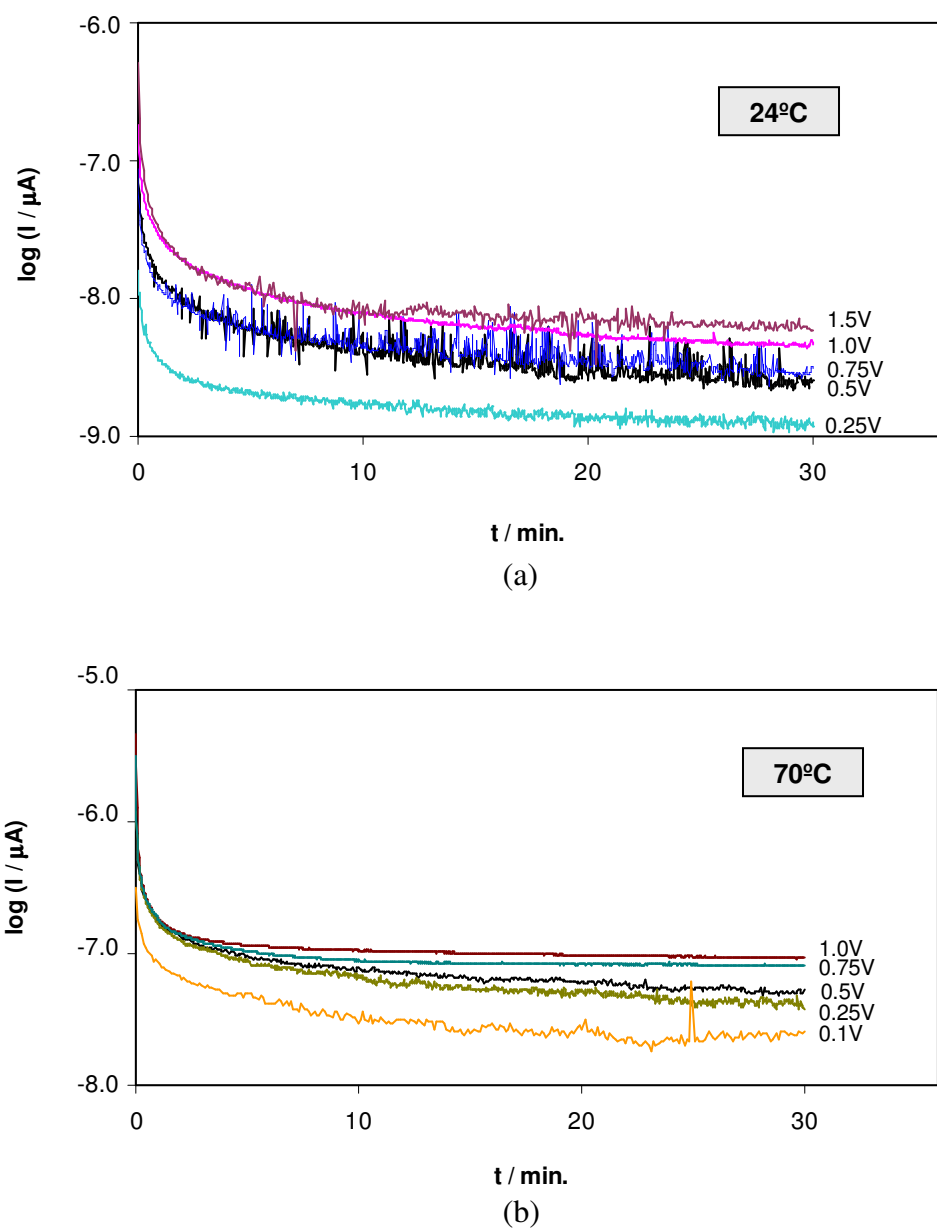
No electrólito PEO<sub>n</sub>Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, foi observado um aumento da condutividade iónica de n=9 para n=6 para toda a gama de temperaturas estudada (20-120°C) [98], tal como no sistema estudado no presente trabalho de n=8 para n=4. Terá sido também o nível de cristalinidade menor existente nos electrólitos mais concentrados, a possível causa para este resultado pois também não se utilizou no trabalho referido, aquecimento para secar os filmes sintetizados.

Outros sistemas de zinco contendo triflato de zinco e plastificantes na sua constituição, estudados muito recentemente por Kumar e Sampath, deram também origem a máximos no andamento da condutividade,  $\sigma$ , com a concentração molar, não tendo no entanto estes autores previsto a formação de agregados iónicos a concentrações inferiores à correspondente ao máximo, o que deve acontecer pois as concentrações estudadas são bastante elevadas (máximos de  $\sigma$  a concentrações da ordem de 1.5M [580] e 1.7M [579]).

C. Liebenow, ao estudar o sistema baseado no PEO com brometo de etilmagnésio contendo plastificante, observou um aumento de condutividade do sistema com o conteúdo em Mg de n=10 para n=4, a T=40°C [626], o que se compara com o resultado do presente estudo às temperaturas mais baixas. Também a 30°C (e até *ca.* 95°C), a condutividade do sistema de electrólito polimérico baseado no poli(carbonato de trimetileno) com LiBF<sub>4</sub> estudado por Silva e colaboradores, aumentou de n=80 até n=4 (baixando depois para n=3) [124], resultado comparável com o presente estudo às temperaturas de 24°C e 45°C onde houve igualmente um aumento da condutividade molar até ao electrólito com n=4. O facto de não haver mudança de andamento em toda a gama de temperaturas no estudo referido, pode ser devido ao facto do electrólito ser totalmente amorfo à temperatura ambiente, o que não acontece no sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> estudado, estando o factor cristalinidade a influenciar a condutividade obtida. Estes autores referem igualmente a existência de um aumento de agregação iónica com a diminuição de n (aumento da concentração salina), pois o polímero utilizado tem também uma constante dieléctrica similar à do PEO.

### 1.2.2. Condutividade electrónica

Os resultados da aplicação de vários valores de tensão à célula Pt/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Pt, para duas temperaturas diferentes encontram-se na figura 57.



**Fig.57:** Variação da corrente com o tempo para vários valores de tensão aplicada à célula Pt/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Pt em ensaios de polarização potencioestática efectuados a: (a) 24°C; (b) 70°C.

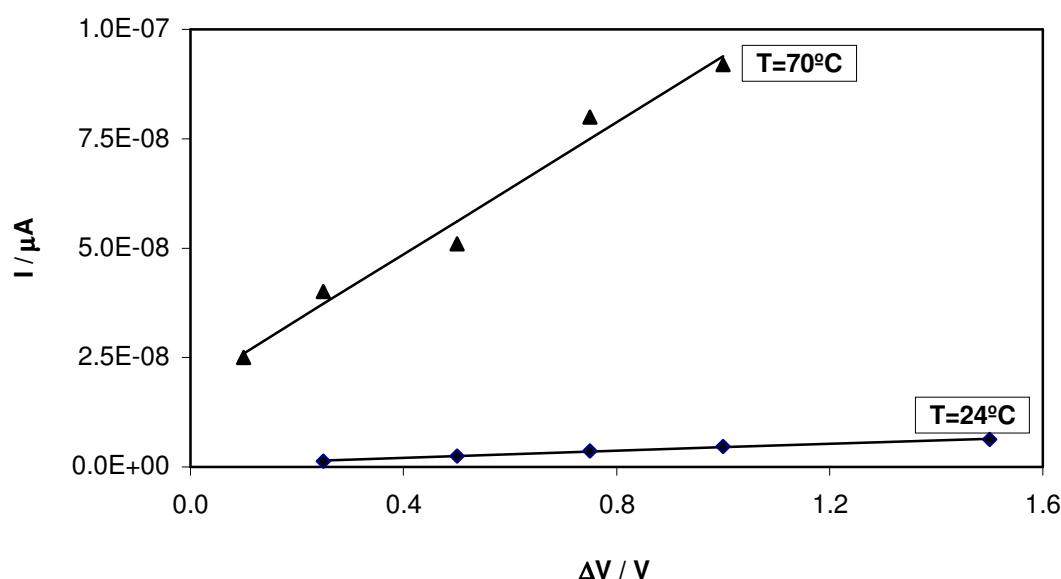


Observa-se em todos os casos a diminuição rápida da corrente até um valor estacionário que será devida aos transportadores electrónicos. Verifica-se que a corrente residual aumenta com o aumento de tensão e que o aumento de temperatura faz aumentar esta corrente de estado estacionário. A condutividade electrónica,  $\sigma_{el}$ , é determinada através da equação (79), onde  $l$  representa a espessura do electrólito polimérico,  $A$ , a área em contacto com os eléctrodos e  $I_{ce}$ , a corrente estacionária, obtida ao fim de um tempo após aplicação de uma tensão  $\Delta V$ .

$$\sigma_{el} = \frac{l I_{ce}}{A \Delta V} \quad (79)$$

Uma vez que os processos iónicos estão ausentes nestes ensaios de polarização, os vários valores de corrente estacionária obtidos após aplicação de vários valores de tensão variarão linearmente com estes.

O valor de  $\sigma_{el}$  será assim obtido através do declive da representação das correntes estacionárias,  $I_{ce}$ , em função dos respectivos  $\Delta V$  aplicados. Na figura 58 apresentam-se graficamente os valores referidos, verificando-se a linearidade das representações com coeficientes de correlação próximos da unidade ( $\rho > 0.98$ ).



**Fig.58:** Correlações  $I$  vs.  $\Delta V$  a 2 temperaturas, para determinação da condutividade electrónica do PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>.

Os valores de  $\sigma_{el}$  obtidos para o electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  foram,  $3.7 \times 10^{-11} Scm^{-1}$  para  $24^\circ C$  e  $7.0 \times 10^{-10} Scm^{-1}$  para  $70^\circ C$ , valores que são consideravelmente menores que os valores de condutividade do electrólito,  $\sigma$ , estimados na secção 1.2.1. Pode, deste modo, admitir-se que a condutividade electrónica é negligenciável face a  $\sigma$ .

Com base neste resultado e tendo em conta estudos efectuados em p.e., complexos baseados no PEO contendo sais de sódio [84] e de lítio [655], e onde foi mostrado que o número de transporte electrónico era desprezável, pode-se assumir que os electrólitos poliméricos estudados no presente trabalho são verdadeiros electrólitos, com condução puramente iónica.

### 1.2.3. Números de transferência catiónica

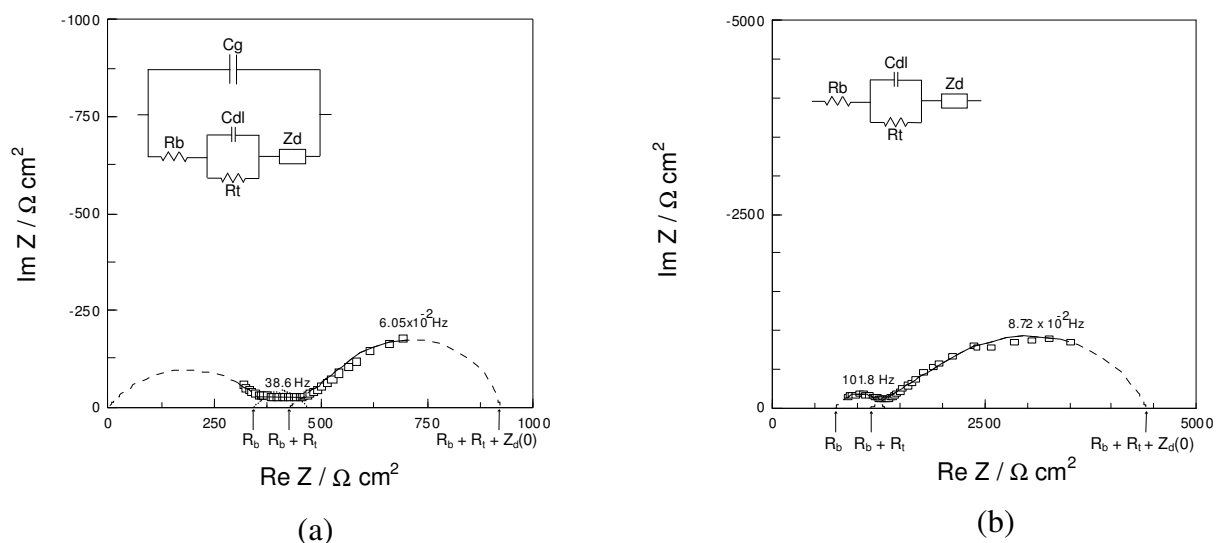
Tal como nas medidas de condutividade iónica, os números de transferência catiónica dos electrólitos estudados foram estimados usando a técnica EIS, com eléctrodos não bloqueantes de Zn.

O ajuste, baseado no método “Non Linear Least Squares” já referido atrás, permitiu a construção de circuitos equivalentes associados aos dados de dispersão de frequências obtidos. Como exemplos dos resultados onde se conseguiu obter o arco difusional a mais baixas frequências, a figura 59 mostra os espectros de impedância no plano complexo para as células electroquímicas  $Zn/PEO_{12}ZnCl_2/Zn$  a  $76^\circ C$  e  $Zn/PEO_{16}ZnCl_2/Zn$  a  $64^\circ C$ . A simulação associada a cada um dos circuitos equivalentes usados em cada célula é também apresentada na figura 59. Outros exemplos podem observar-se nos sub-anexos do Anexo I.

Os elementos dos circuitos equivalentes ajustados aos espectros de impedância obtidos, referentes às capacitâncias  $C_g$  e  $C_{dl}$ , foram substituídos por elementos de fase constante, CPE, descritos no capítulo II deste trabalho, que são elementos de capacitância não ideal e que têm em conta a depressão das semicircunferências associadas. Existência de heterogeneidades no electrólito e rugosidades ou porosidades no eléctrodo de trabalho, são as causas para o aparecimento destes arcos imperfeitos, na resposta ac das células electroquímicas ensaiadas.

Os valores de números de transferência catiónica,  $T_+$ , foram calculados através da equação (80) ( $R_b$ , resistência do electrólito e  $Z_d(0)$ , largura do arco difusional), e encontram-se na tabela XI, com os erros associados, originários do processo de simulação utilizado.

$$T_+ = 1/[1 + Z_d(0)/R_b] \quad (80)$$



**Fig.59:** Espectros de impedância no plano complexo para: (a) Zn/PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn a 76°C; (b) Zn/PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn a 64°C. ( ) Dados experimentais; (—) Resultados do ajuste NLLS; (-----) Extrapolação da simulação (NLLS).

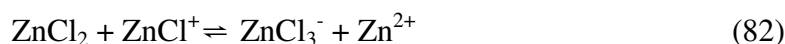
**Tabela XI:** Números de transferência catiónica dos electrólitos PEO-ZnCl<sub>2</sub> sintetizados.

n	T / °C	T <sub>+</sub>
4	45	0.47 ± 0.02
	55	0.44 ± 0.05
	76	0.27 ± 0.03
	92	0.24 ± 0.01
	144	0.218 ± 0.009
8	47	0.686 ± 0.007
	65	0.566 ± 0.006
	98	0.40 ± 0.03
	148	0.36 ± 0.01
12	64	0.40 ± 0.03
	76	0.32 ± 0.05
	100	0.31 ± 0.05
	151	0.29 ± 0.04
16	64	0.17 ± 0.01
	84	0.163 ± 0.007
	147	0.39 ± 0.07

A principal observação retirada é que os valores de números de transferência catiónica obtidos não são muito baixos, devendo-se este facto à ligação fraca ao polímero, do catião  $Zn^{2+}$  e dos agregados iónicos de Zn maiores possivelmente existentes, como sejam os iões  $ZnCl_3^-$  e  $ZnCl^+$ , permitindo contribuições para a condutividade, quer de transportadores catiónicos, quer de transportadores aniónicos. Os electrólitos PEO- $ZnCl_2$  são assim considerados condutores iónicos mistos.

Para além do mecanismo de transporte iónico devido ao movimento dos iões nos sistemas poliméricos por quebra e reformulação de ligações ião-cadeia polimérica, havendo transições entre estados configuracionais diferentes ligados à mobilidade das cadeias poliméricas [194], um segundo processo para o transporte iónico é o chamado mecanismo veicular, já referido anteriormente, onde os iões simples “saltam” de um agregado para outro [448].

Devido à baixa permitividade relativa do PEO, é quase certo que existam interações significativas no sistema estudado, pelo que agregados iónicos maiores, quer sejam pares iónicos, tripletos ou quadripletos têm uma grande probabilidade de estar presentes [422]. No sistema PEO- $ZnCl_2$  podem existir os seguintes equilíbrios de autocomplexação:



As espécies  $ZnCl^+$  contribuirão para o aumento de  $T_+$ , enquanto que as espécies  $ZnCl_3^-$  e  $ZnCl_4^{2-}$ , contribuirão para a diminuição deste valor.

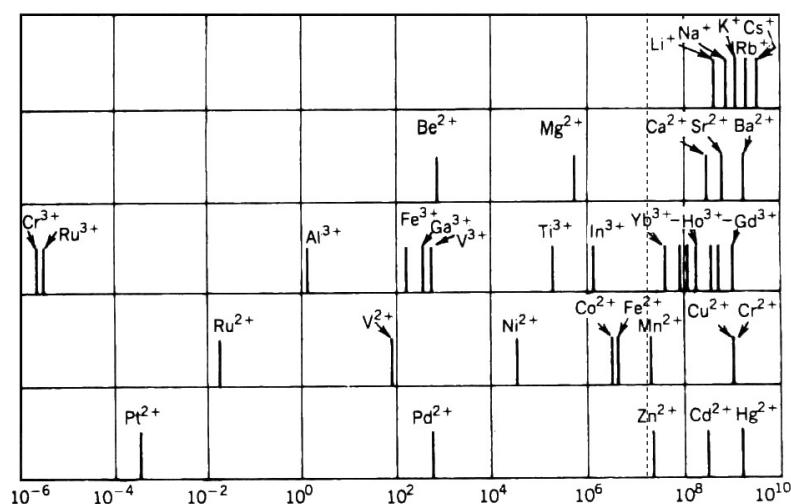
Deve ser aliás a alteração com a temperatura dos equilíbrios de associação iónica, e que deverá dar neste caso origem à existência de mais agregados com carga negativa para temperaturas mais elevadas, a explicação para a diminuição, de um modo geral, dos valores de  $T_+$  com esse parâmetro. Para além disso, a existência de água mesmo em pequena quantidade nos electrólitos, provoca o aumento de condução catiónica através do efeito de plastificação, efeito este que diminui com o aumento da temperatura, por diminuição da quantidade de moléculas de água, fazendo diminuir o valor de  $T_+$ .

Esta tendência foi igualmente observada noutros sistemas contendo sais de zinco, nomeadamente o  $ZnBr_2$  [613] ou o  $ZnTf_2$  [317, 450, 576, 579], os quais apresentaram também condução iónica mista.

Gina e colaboradores obtiveram também um valor de 0.22 para  $T_+$  do sistema PEO<sub>9</sub>Zn(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, medido numa gama de temperaturas de 90°C a 100°C [656]. Noutro trabalho, o sistema PEO<sub>16</sub>ZnBr<sub>2</sub> apresentou um valor de  $T_+$  a 82°C, de 0.18 [294].

Os resultados obtidos no presente trabalho não concordam com os reportados por Yang e Farrington para este sistema [345]. Estes autores obtiveram valores de número de transferência catiónica de cerca de 0.01, que indicam uma mobilidade catiónica insignificante. No entanto, estes autores observaram uma impedância interfacial muito elevada não usual, o que pode ter levado a uma estimativa incorrecta do valor de  $T_+$ . Para além deste facto, as observações de resultados de MEV e EDE (Espectrometria de Dispersão de Energias) a elevadas temperaturas, mostraram que as espécies de zinco são razoavelmente móveis, contrariando os resultados anteriores.

A semelhança entre o poder dador electrónico dos átomos de oxigénio nas moléculas de água e nas de um poliéter, tem servido para prever a labilidade da ligação catião-polímero por análise das velocidades de troca da água nos catiões hidratados em solução aquosa (figura 60) [657]. No entanto, não há proporcionalidade directa entre a labilidade da ligação catião-polímero e a mobilidade catiónica, embora as constantes de velocidade de troca da água referidas, sejam úteis para a previsão da tendência de libertação do catião da ligação ao PEO e sua facilidade de mobilidade no electrólito polimérico.



**Fig.60:** Valores característicos de velocidade de permuta (s<sup>-1</sup>) de moléculas de H<sub>2</sub>O de iões hidratados em solução aquosa. Adaptado da ref. [657], com dados adicionados de outras fontes [658]. Linha tracejada: limite estimado para a mobilidade catiónica [7].

No caso presente, os resultados de  $T_+$  obtidos estão de acordo com a localização do íon  $Zn^{2+}$  no diagrama da figura 60, encontrando-se junto à zona limite entre os cátions considerados imóveis no PEO e os considerados móveis [7], estando no entanto do lado dos condutores iónicos. Existe assim uma certa labilidade nas ligações catião-polímero, o que era de prever também devido à característica média de catião macio segundo R.G. Pearson [62], dando origem a ligações  $Zn^{2+}$ -oxigénio etéreo pouco fortes, pois o PEO é considerado uma base forte.

Outros sistemas de PEO com sais de catião divalente contendo  $Cu^{2+}$  [96, 97, 348, 656],  $Hg^{2+}$  [103],  $Pb^{2+}$  [22, 95] e  $Cd^{2+}$  [22] mostraram igualmente valores de  $T_+$  entre 0.18 e 0.70, conforme o sistema, a temperatura e o método de obtenção do valor do número de transferência catiónica, sendo também considerados condutores iónicos mistos, tal como o presente sistema.

O número de transferência catiónica de electrólitos poliméricos tem sido medido por um número elevado de métodos, havendo muitas vezes variação considerável entre os valores de  $T_+$  obtidos. Como exemplo, para o electrólito polimérico  $PEO_8LiClO_4$ , valores diferentes de  $T_+$  foram obtidos, variando de 0.17 a 0.54 na mesma gama de temperaturas, quando foram usadas a técnica do gradiente de campo magnético por pulsos, gcmp [434] ou a técnica de impedâncias a.c. (EIS) [436], respectivamente.

As discrepâncias observadas são principalmente devidas às limitações de cada método. Muitas vezes, mesmo aplicando o mesmo método, os resultados podem ser diferentes dependendo se a associação iónica é considerada ou rejeitada. A existência bastante provável de equilíbrios de associação, os quais são fortemente dependentes de métodos de preparação, diferenças na história térmica e outras variações semelhantes, dão origem a resultados variados para um mesmo electrólito polimérico [408]. Ao examinarem o efeito da associação iónica nos métodos usados para estudar o transporte iónico, Bruce e Vincent mostraram que cada técnica mede o movimento de uma combinação de espécies e que as várias técnicas são influenciadas de modos diferentes pelo movimento das espécies envolvidas [422].

Dadas as limitações de cada método de medição de  $T_+$  e uma vez que tem sido apontado à técnica a.c. utilizada no presente trabalho, o facto de não ter em conta a formação a baixas frequências de gradientes de concentração, envolvendo a nucleação de fases cristalinas não condutoras na vizinhança do ânodo e a formação de camadas de passivação nas interfaces eléctrodo-electrólito [434], sugerindo Fauteux que a difusão responsável pelo arco que aparece a baixas frequências, pode não ser um processo no electrólito mas no filme de passivação, possivelmente existente na superfície do eléctrodo [439], foi utilizada neste

trabalho uma outra técnica de medição de números de transferência, e comparado o resultado obtido com os anteriores.

Assim, utilizou-se uma técnica desenvolvida por Watanabe e seus colaboradores, que combina a impedância a.c. com medidas de polarização potenciostática [443]. Esta metodologia foi sugerida independentemente também por Bruce e Vincent [442].

Quando um potencial constante,  $V$ , é aplicado a um electrólito condutor iónico, entre dois eléctrodos não bloqueantes, a dependência da corrente com o tempo,  $I(t)$ , é dada pela equação (84) [443, 659]:

$$I(t) = V/(R_+ + R_e) + (V/R_-)\rho(V,t) \quad (84)$$

$R_+$  e  $R_-$  são as resistências devidas à migração do ião catiónico e do anião, respectivamente, e  $R_e$  é a resistência à transferência de carga.  $R_+$  e  $R_-$  são expressos por

$$R_+ = d/Sn_0q\mu_+, \quad R_- = d/Sn_0q\mu_- \quad (85)$$

onde  $d$  e  $S$  são respectivamente, a espessura da amostra e a área efectiva em contacto com os eléctrodos,  $n_0$  é o número de transportadores iónicos a  $t=0$ ,  $q$ , a carga do transportador iónico, e  $\mu_+$  e  $\mu_-$ , as mobilidades iónicas do catião e anião, respectivamente.  $\rho(V,t)$  é uma função monotonamente decrescente com o tempo, e deve satisfazer as condições,  $\rho(V,0)=1$ ,  $\rho(V, \infty)=0$  e  $\rho(0,t)=1$ . Assumindo um decaimento exponencial simples,  $\rho(V,t)$  é exprimido por [659]

$$\rho(V,t) = \exp(-\mu_- Vt/d^2) \quad (86)$$

O 1º termo da equação (84) expressa uma corrente constante transportada pelo ião  $Zn^{2+}$ , e o 2º termo expressa monotonamente a corrente decrescente devida à polarização do anião. Quando o 2º termo se torna 0, a equação (84) é expressa por

$$I(\infty) = V/(R_+ + R_e) \quad (87)$$

Nesta situação, a migração do anião sob a influência de um potencial aplicado é contrabalançado pela sua difusão no sentido contrário devido ao gradiente de concentrações.

O número de transporte iónico do  $Zn^{2+}$ ,  $t_{Zn^{2+}}$  é definido por:

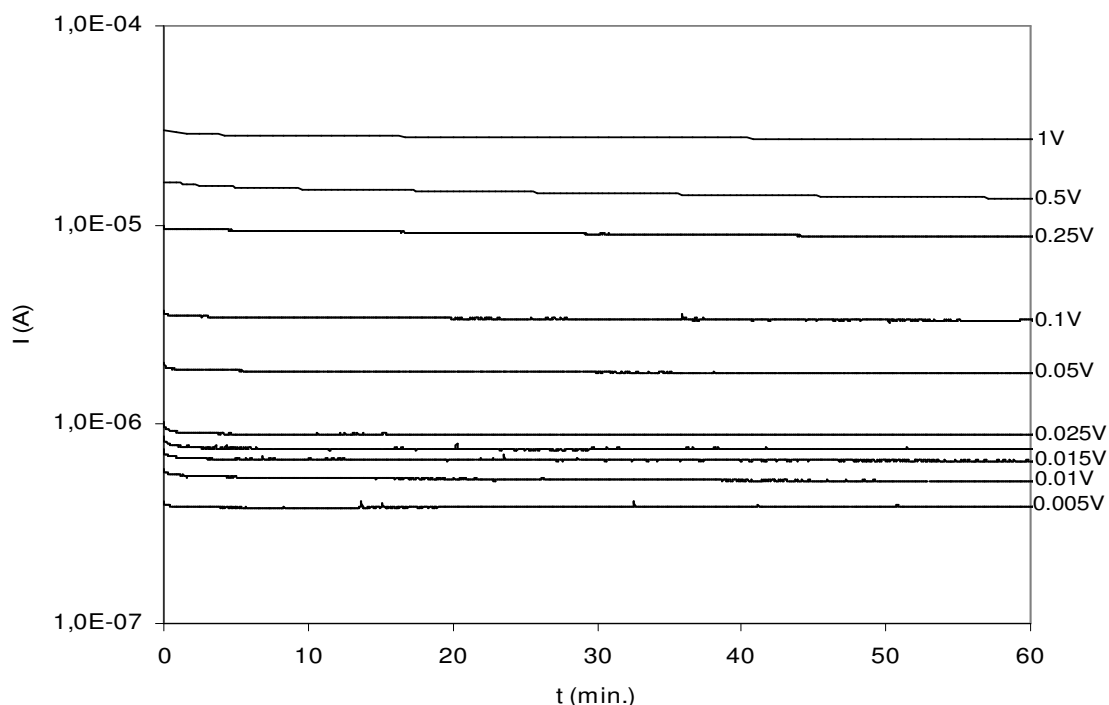
$$t_{Zn^{2+}} = \mu_+ / (\mu_+ + \mu_-) \quad (88)$$

Através das equações (85), (87) e (88),  $t_{Zn^{2+}}$  é derivado como

$$t_{Zn^{2+}} = R_b / [V/I(\infty) - R_e] \quad (89)$$

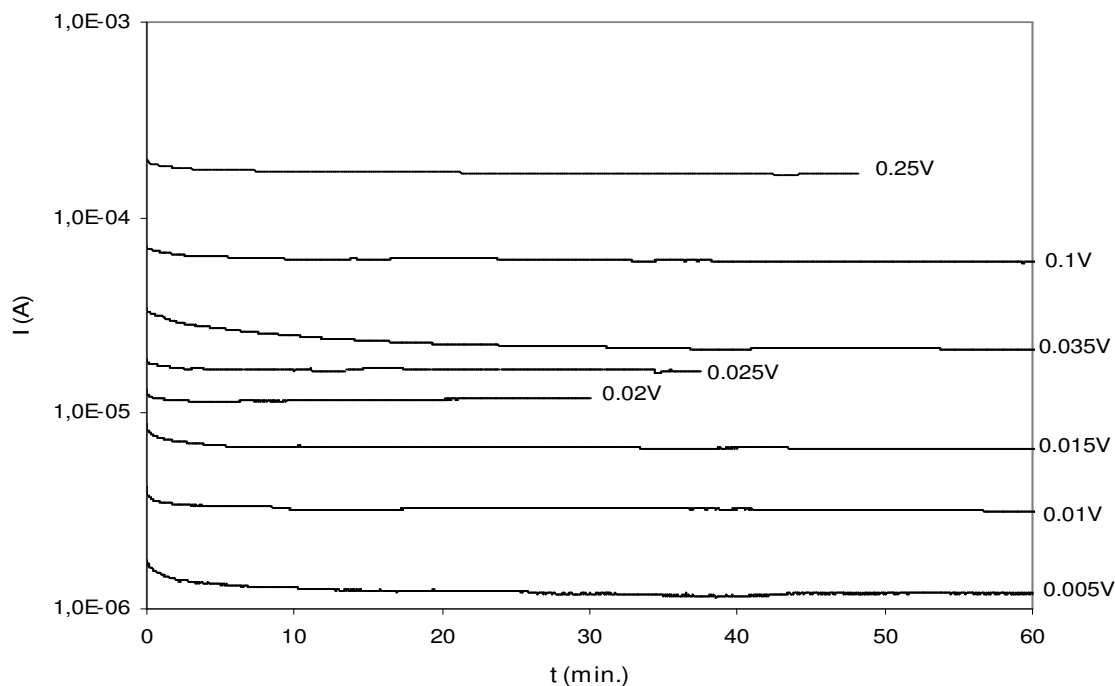
Os valores de  $R_b$  (resistência do electrólito) e  $R_e$  podem ser obtidos das medidas de impedância a.c. e  $I(\infty)$ , das medidas de polarização potencioestática.

Os resultados das polarizações potencioestáticas efectuadas a 20°C e a 55°C à célula Zn/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn, após a aplicação da técnica a.c. para obtenção dos valores de  $R_b$  e  $R_e$ , encontram-se nas figuras 61 e 62, onde estão representadas as respostas das correntes de polarização da célula com o tempo, por aplicação de várias diferenças de potencial em cada ensaio. A monitorização da corrente foi efectuada até se chegar a um valor de estado estacionário e que se considerou que era o valor que não variava por mais de 0.5% durante *ca.* 1 minuto. Observou-se que na maioria dos potenciais aplicados, ao fim de 60 minutos este valor era encontrado.



**Fig.61:** Variação da corrente com o tempo durante os ensaios de polarização potencioestática à célula Zn/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn a 20°C, a várias tensões aplicadas.



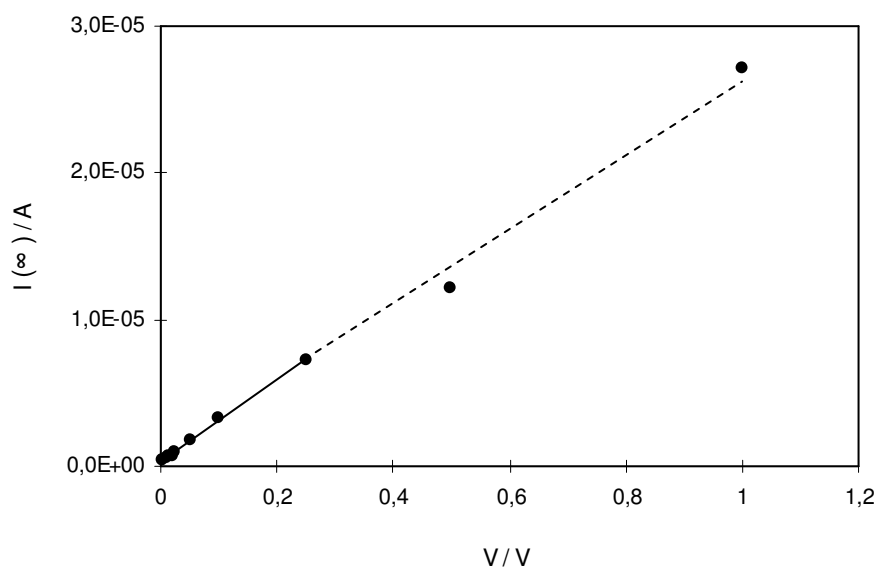


**Fig.62:** Variação da corrente com o tempo durante os ensaios de polarização potencioestática à célula Zn/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn a 55°C, a várias tensões aplicadas.

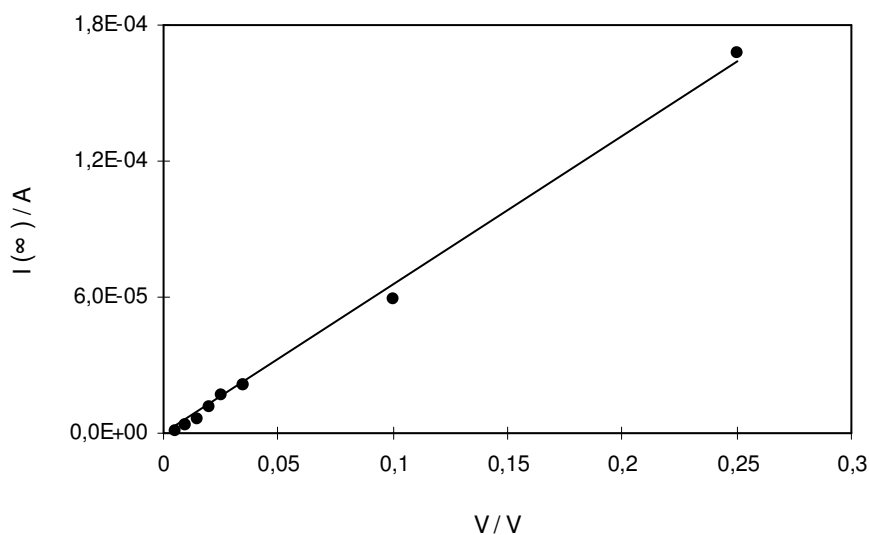
Para a estimativa dos valores de  $t_{Zn^{2+}}$  através da equação (89), foram representados graficamente nas figuras 63 e 64, a corrente de estado estacionário,  $I(\infty)$ , (em escala logarítmica) em função da tensão aplicada, para os ensaios efectuados, assumindo-se que  $I$  aos 60 minutos é consistente com esse valor. Verifica-se que a corrente é óhmica até aos 250mV, valor que é superior ao que aconteceria, caso o electrólito fosse ideal e sem agregação iónica (10-20mV [426, 442, 445, 447, 660]). O alargamento da gama linear é causado por baixos valores de coeficientes de actividade iónica ou pela presença de pares iónicos ou outros agregados maiores móveis [445, 446, 450] e pode chegar a alguns V em certos casos [447]. No caso presente poderá indicar a presença p.e. dos tripletos neutros,  $[ZnCl_2]^0$ .

Os valores de número de transporte catiónico, ou melhor, de número de transferência catiónica estimados foram, 0.50 a 20°C e 0.42 a 55°C.

Pode-se dizer também a partir destes valores que o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> é um condutor iónico misto, resultado encontrado anteriormente através da aplicação da técnica a.c. e baseada no método de Sørensen e Jacobsen [436] atrás descrito.



**Fig.63:** Corrente de estado estacionário,  $I(\infty)$ , em função da tensão aplicada,  $V$ , para a célula com o electrólito polimérico  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , a  $20^\circ\text{C}$ .



**Fig.64:** Corrente de estado estacionário,  $I(\infty)$ , em função da tensão aplicada,  $V$ , para a célula com o electrólito polimérico  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , a  $55^\circ\text{C}$ .

Bruce e seus colaboradores criticam também a utilização deste método ac/dc para a obtenção dos valores de número de transferência catiónica, devido à possibilidade da resistência interfacial se alterar durante o tempo de duração de uma experiência [426].

No entanto, verificou-se que o valor desta resistência interfacial, obtido antes e após a aplicação de *ca.* 20mV, 50mV, 100mV e 250mV a uma nova célula Zn/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn, a 55°C, não variou significativamente, pelo que a equação:

$$t_+ = \frac{I_+^k (\Delta V - I_0 R_e^0)}{I_0 (\Delta V - I_+^k R_e^s)} \quad (90)$$

derivada por Evans e colaboradores [444], que tem em conta a possibilidade da existência de camadas de passivação com variação do valor da resistência interfacial, deu origem a valores de número de transferência catiónica para 55°C, muito semelhantes ao obtido anteriormente.

Note-se que foi observado em várias amostras (mesmo com outras composições), que a impedância a uma determinada temperatura permanecia relativamente constante, quando se repetia o ensaio ac após várias horas a essa temperatura.

Nesta equação,  $I_+^k$  e  $I_0$  são as correntes de estado estacionário e inicial, respectivamente,  $\Delta V$  representa a tensão aplicada e  $R_e^0$  e  $R_e^s$  são, respectivamente, as resistências interfaciais obtidas antes e após a realização do ensaio dc, ou seja, antes e após o estabelecimento do estado estacionário.

Na tabela XII apresentam-se os valores obtidos para estes parâmetros, onde o valor de  $I_0$  foi determinado através da relação  $I_0 = \Delta V / (R_b + R_e)$ , sendo  $R_b$ , a resistência do electrólito. No início da polarização dc existe uma variação muito elevada da corrente, pelo que o primeiro valor medido através do potenciostato não é o valor correcto da corrente inicial.

Uma consideração importante a fazer, é que o método de polarização dc é um dos métodos que são afectados pelas espécies neutras, pois estas podem mover-se por difusão [82]. Neste caso, não é nem o número de transporte, nem o número de transferência, que é obtido. No entanto, continua a ser de grande importância a determinação deste parâmetro para a caracterização do transporte iónico. Em circunstâncias excepcionais, em que os iões

simples ou associados com carga estão completamente imóveis, as espécies neutras serão o único meio de transporte dos cátions.

**Tabela XII:** Parâmetros obtidos nos ensaios ac e dc da célula Zn/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Zn a 55°C, e número de transferência catiónica,  $T_+$ , calculado.

$\Delta V / \text{mV}$	$I_0 / \mu\text{A}$	$I_+^k / \mu\text{A}$	$R_e^0 / \Omega$	$R_e^s / \Omega$	$T_+$
9.9	136.2	70.3	27.2	28.6	0.41
19.9	236.3	118.0	29.0	30.6	0.40
34.8	424.3	211.0	30.1	31.8	0.39
49.9	693.2	355.0	26.8	27.6	0.40
99.8	1186.0	590.0	28.3	29.5	0.40

Saliente-se que, embora utilizando estes diferentes métodos se tenham chegado a valores de  $T^+$  concordantes entre si, é de prever que os electrólitos poliméricos em estudo não sejam soluções ideais e diluídas mas sim soluções concentradas, deixando de ser válidas as equações utilizadas.

Foi mostrado por Doyle e Newman que no método da corrente de estado estacionário, esta depende não só do valor do número de transferência, como do coeficiente de difusão, do factor termodinâmico e da condutividade iónica [455]. Logo, sem o conhecimento de todos estes dados não é possível obter o número de transferência através daquele valor de corrente.

Na teoria das soluções concentradas os parâmetros de transporte têm uma dependência muito forte com a concentração [28, 29, 441, 453-455], estando o coeficiente de actividade salina presente nas equações utilizadas para a determinação do número de transferência catiónica.

Dees e colaboradores aplicaram a teoria das soluções concentradas para determinarem entre outras propriedades de transporte, o número de transferência catiónica de um sistema com um copolímero contendo um poliéter conjuntamente com o sal LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, através de estudos de impedância ac combinados com medições de células de concentração (Li/polímero<sub>1</sub>/polímero<sub>2</sub>/Li) [28]. Foi igualmente feita uma comparação com a teoria das soluções diluídas, a qual reduziu o nível de complexidade e mais significativamente o número de experiências necessárias para produzir o mesmo conjunto de

propriedades de transporte. A discrepância observada nos resultados obtidos com a aplicação de uma ou outra teoria foi significativa, tendo-se encontrado valores para  $T_+$  na sua maioria negativos, ao se aplicar a teoria das soluções concentradas. Os resultados indicaram que a teoria das soluções diluídas não era adequada para descrever o sistema [28].

#### 1.2.4. Domínio de estabilidade electroquímica

Um parâmetro importante na caracterização de um dado electrólito polimérico é o domínio de estabilidade electroquímica, especialmente se a aplicação em vista são as fontes de energia electroquímica. O electrólito polimérico a usar numa bateria deve ser estável tanto à redução como à oxidação.

Os valores de tensão de decomposição e de potenciais de descarga catódica e de descarga anódica foram determinados para um dos electrólitos estudados, tendo-se escolhido o que apresentava maiores valores de condutividade iónica: o electrólito de composição  $n=4$ . Os ensaios foram feitos a quatro temperaturas de trabalho, na gama 20-150°C, e a velocidade de varrimento, tanto nos ensaios de voltametria unidireccional, como nos de voltametria cíclica, foi de  $5\text{mVs}^{-1}$ .

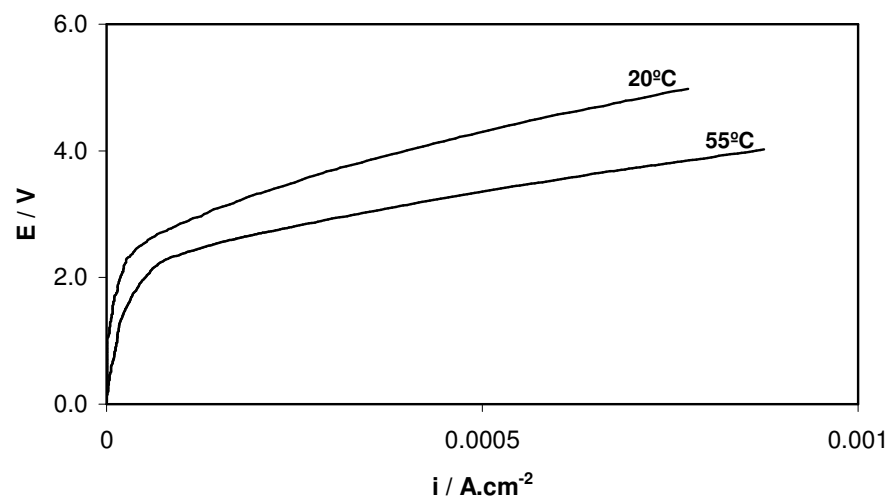
##### 1.2.4.1. Tensões de decomposição

De modo a obter-se a gama de electroactividade do PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> foram feitos ensaios de voltametria unidireccional, usando-se uma célula do tipo sanduíche com dois eléctrodos simétricos de platina.

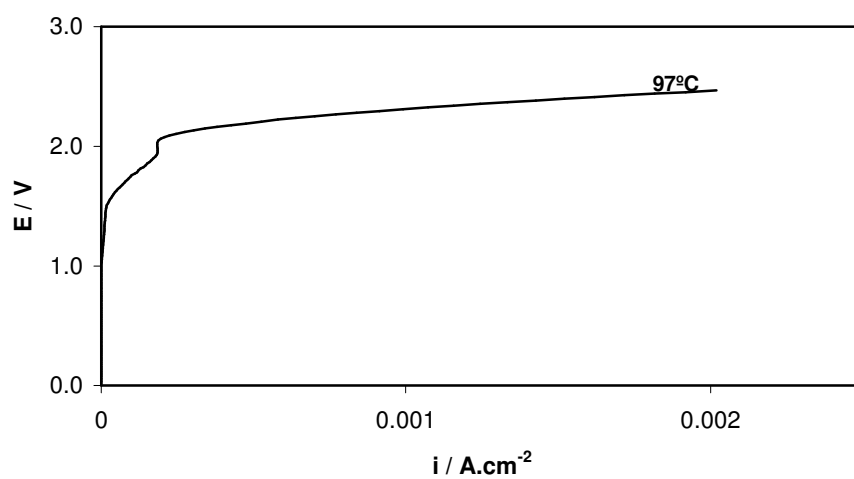
Os valores de tensão de decomposição do electrólito,  $V_D$ , obtidos por extrapolação até à ordenada na origem, da zona linear das curvas potenciodinâmicas (figura 65) onde a densidade de corrente cresce com uma velocidade razoável, encontram-se na tabela XIII, juntamente com as temperaturas a que foram realizados os diferentes ensaios.

Verifica-se a diminuição do valor de  $V_D$  com o aumento da temperatura, encontrando-se este abaixo de 2V, apenas para 150°C.

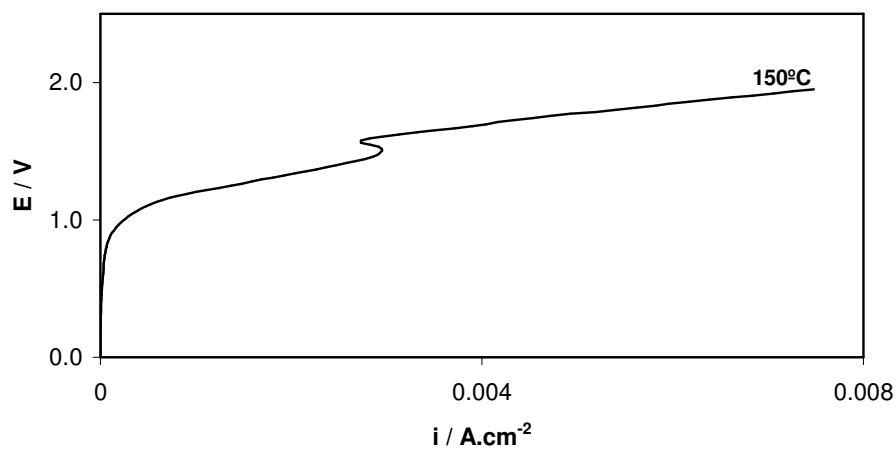
O valor de  $V_D$  obtido neste trabalho a 20°C para o PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> compara-se com os obtidos para os electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> e PEO<sub>12</sub>ZnCl<sub>2</sub> à mesma temperatura (3.25V), num estudo das propriedades electroquímicas de alguns electrólitos poliméricos com sais de catiões mono e divalentes [97].



(a)



(b)



(c)

**Fig.65:** Voltametria unidireccional para o electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  entre eléctrodos de platina para: (a) 20 e 55°C; (b) 97°C; (c) 150°C. Velocidade de varrimento,  $5mVs^{-1}$ .

**Tabela XIII:** Tensões de decomposição do electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> para quatro temperaturas de trabalho.

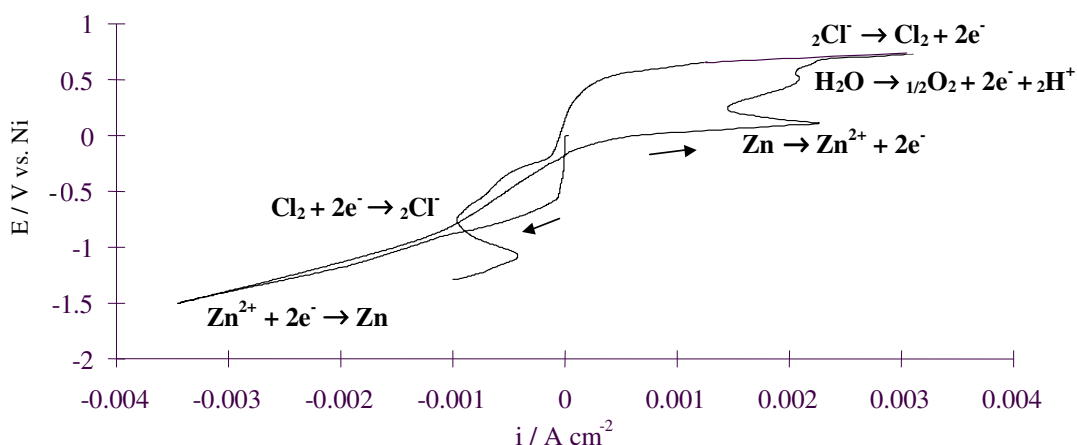
T / °C	V <sub>D</sub> / V
20	3.19
55	2.60
97	2.21
150	1.44

Nesse trabalho foi também encontrado o valor de 3.3V como valor de tensão de decomposição para o electrólito (PEO)<sub>4</sub>.KI.2ZnCl<sub>2</sub> a 27°C [97]. Num outro sistema polimérico com iões Zn<sup>2+</sup>, contendo plastificantes (CE e CP), material microporoso (Celgard<sup>®</sup>) e o sal triflato de zinco, foi encontrado o valor de 2V para a janela de estabilidade electroquímica a 25°C [575].

#### 1.2.4.2. Potenciais de descarga anódica e de descarga catódica

De modo a determinar-se quais os processos de eléctrodo que limitam a gama de estabilidade electroquímica do electrólito, foram efectuados ensaios de voltametria cíclica, às mesmas temperaturas de trabalho utilizadas nos ensaios de voltametria unidireccional descritos atrás para obtenção dos valores de V<sub>D</sub>. Utilizou-se como eléctrodo de referência, o Ni.

Para exemplificação do tipo de voltamograma obtido em cada um dos ensaios, apresenta-se na figura 66 a curva potencial-corrente obtida com varrimento inicial no sentido dos potenciais mais negativos desde o potencial de circuito aberto, para a temperatura de trabalho de 55°C, estando inseridas as reacções redox associadas a cada pico. Para as outras temperaturas de trabalho, obtiveram-se voltamogramas muito semelhantes a este.



**Fig.66:** Voltamograma cíclico obtido a 55°C para o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, 5mVs<sup>-1</sup>.

Tendo em conta as espécies existentes no electrólito e os picos ou ondas resultantes dos ensaios potenciodinâmicos, pode-se dizer que o electrólito é catódicamente limitado pela deposição do zinco, observada a  $-0.74\text{V vs. Ni}$  e anodicamente limitado pela oxidação do ião cloreto a  $+0.60\text{V vs. Ni}$ , sendo estas reacções parcialmente reversíveis. A grande volatilidade do cloro justifica o desaparecimento quase total do pico de redução deste composto. Existe ainda adicionalmente uma onda anódica a  $+0.5\text{V}$  (que se observou deslocar-se para potenciais mais baixos à medida que a temperatura aumentou) e que pode ser associada com a oxidação electroquímica das moléculas de água que existem residualmente no electrólito.

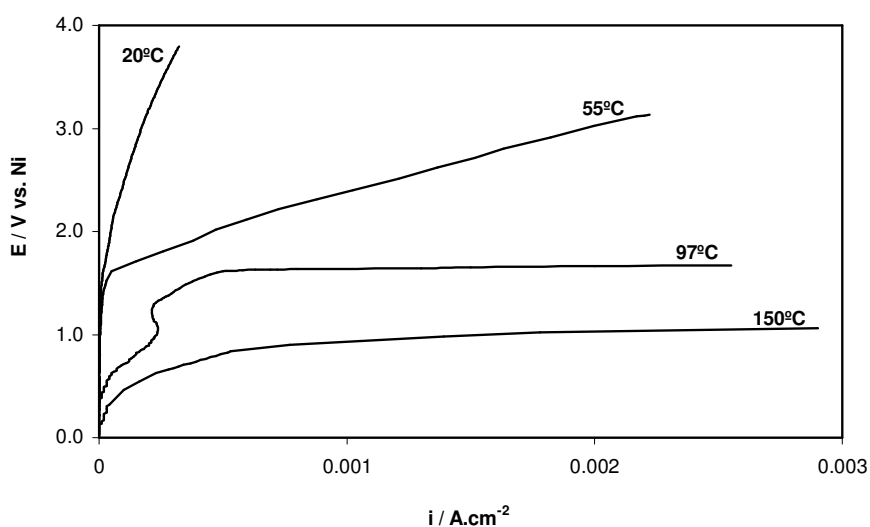
Os valores de potencial de descarga anódica,  $E_{\text{desc.an.}}$ , e de potencial de descarga catódica,  $E_{\text{desc.cat.}}$ , em relação ao eléctrodo de referência utilizado, o níquel, obtidos nos ensaios de voltametria efectuados às diferentes temperaturas de trabalho com varrimento inicial no sentido dos potenciais mais positivos, encontram-se na tabela XIV, verificando-se que tanto os limites catódicos como os anódicos, diminuem com o aumento de temperatura, sendo esta diminuição mais acentuada no lado anódico.

Na figura 67-(a), estão representados os ramos anódicos obtidos para cada temperatura de trabalho, observando-se a reacção de oxidação da água residual no ensaio efectuado a 97°C antes da oxidação do ião cloreto.

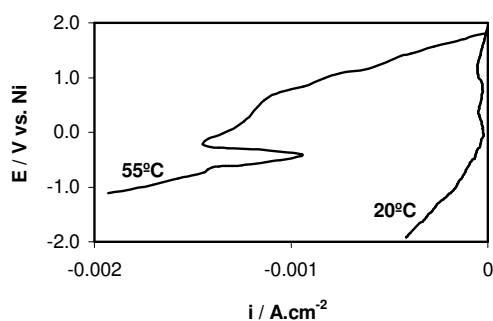


**Tabela XIV:** Potenciais de descarga para o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> para quatro temperaturas diferentes.

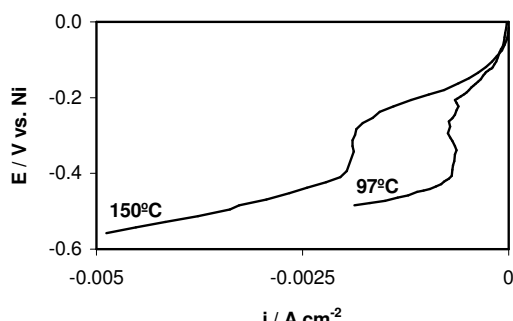
T / °C	E <sub>desc.an.</sub> / V	E <sub>desc.cat.</sub> / V
20	2.67	-0.47
55	1.75	-0.65
97	1.54	-0.42
150	0.96	-0.36



(a)



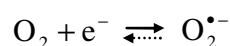
(b)



(c)

**Fig.67:** Resultados de ensaios de voltmetria cíclica efectuados à célula electroquímica com o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> a várias temperaturas. (a) Ramos anódicos obtidos a 20°C, 55°C, 97°C e 150°C; (b) Ramos catódicos obtidos a 20°C e 55°C; (c) Ramos catódicos obtidos a 97°C e 150°C.

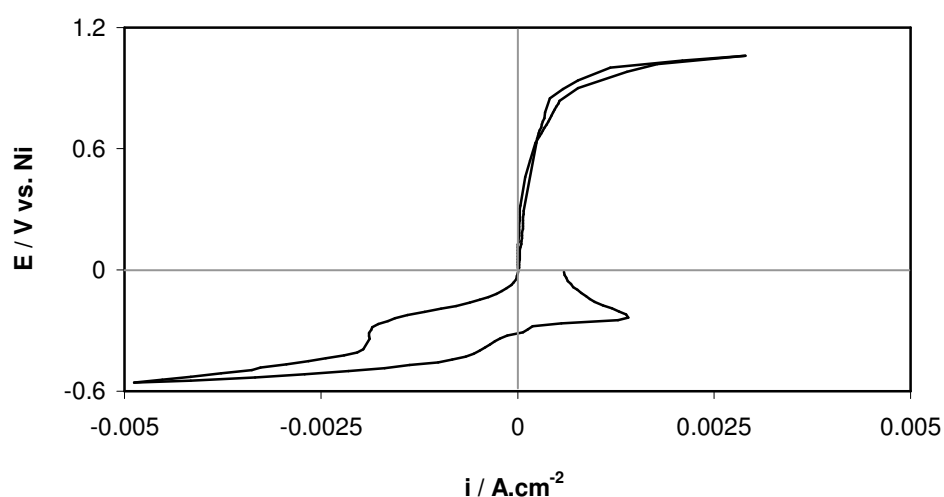
Os ramos catódicos obtidos nos mesmos ensaios de voltametria cíclica encontram-se representados nas figuras 67-(b) e 67-(c), observando-se para 20°C e 55°C, um pico associado à reacção de redução do cloro. A 97°C e a 150°C, o gás deve libertar-se todo pelo que esta reacção não se dá. Existe ainda, para todas as temperaturas ensaiadas, um outro pico que se poderá associar à redução de uma impureza adsorvida à superfície do eléctrodo de trabalho, sendo o oxigénio, o contaminante mais provável. A redução do oxigénio em meio aprótico conduz ao ião superóxido  $O_2^{\bullet-}$  por captura de um electrão sem ruptura da ligação O-O [661, 662]. A reacção catódica seria assim:



Moshkovich e colaboradores previram igualmente esta reacção como possível num eléctrodo de ouro com uma solução de CP/LiClO<sub>4</sub> [663].

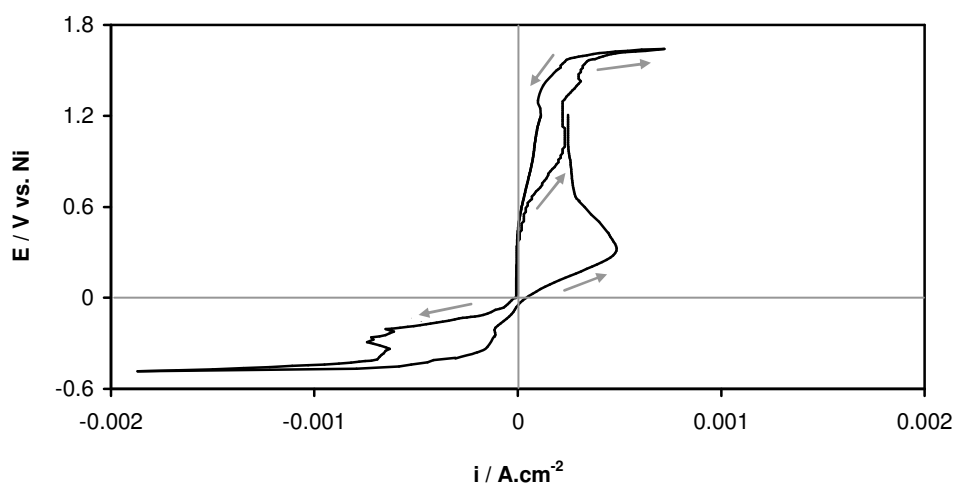
No estudo voltamétrico do electrólito polimérico PEO<sub>4,5</sub>NaI, este apresentou um pico catódico antes da deposição do metal alcalino, o qual foi também atribuído à reacção de redução do oxigénio [663a].

A voltametria cíclica efectuada a 150°C e representada na figura 68 permitiu observar a reversibilidade parcial da reacção de deposição do zinco, iniciando-se a dissolução deste a cerca de -0.32V, com uma percentagem de recuperação de aproximadamente 32%.



**Fig.68:** Voltamograma cíclico obtido a 150°C, para o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência-Ni; Velocidade de varrimento-5mVs<sup>-1</sup>.

A 20°C e a 97°C também se observou a reacção de oxidação  $Zn \rightarrow Zn^{2+}$ , mas tal como a 55°C os picos anódicos correspondentes foram observados a valores de potencial positivos, não sendo também a recuperação do ião  $Zn^{2+}$  total. Na figura 69 está representado este resultado para a temperatura de 97°C.



**Fig.69:** Voltamograma cíclico obtido a 97°C, para o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> entre eléctrodos de platina. Electrodo de referência-Ni; Velocidade de varrimento-5mVs<sup>-1</sup>.

Esta reversibilidade parcial da reacção de redução do ião  $Zn^{2+}$ , tem sido também observada noutros sistemas de zinco: no PEO<sub>16</sub>[0.05ZnBr<sub>2</sub> + 0.95LiBr] [345], nos PAN-DMSO-ZnX<sub>2</sub> (X=Cl e CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) com e sem KCl [664], no PAN-CP-CE-ZnTf<sub>2</sub> [576, 579] e nos PEO<sub>9</sub>ZnX<sub>2</sub> (X=Cl e CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) [617].

Pelo contrário, o electrólito PEI<sub>9</sub>Zn(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> noutro estudo, não exibiu qualquer processo de deposição/dissolução, mostrando a completa imobilidade do ião  $Zn^{2+}$ , devido à coordenação ao polímero PEI, muito mais forte que ao PEO [7].

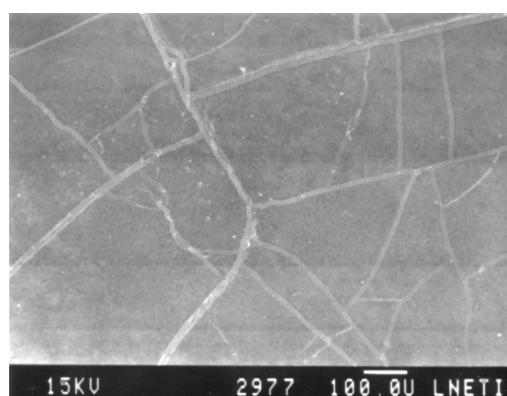
No presente sistema, as mobilidades quer do catião  $Zn^{2+}$ , quer do anião cloreto, ficaram provadas e confirmaram os resultados encontrados de condução iónica mista, dada pelos valores estimados de número de transferência catiónica (secção 1.2.3.).

## 2. Sistema PEO-ZnI<sub>2</sub>

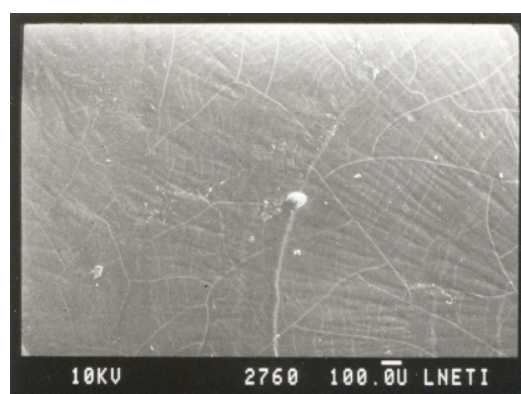
### 2.1. Caracterização morfológica, microestrutural e propriedades térmicas

#### 2.1.1. Estrutura morfológica

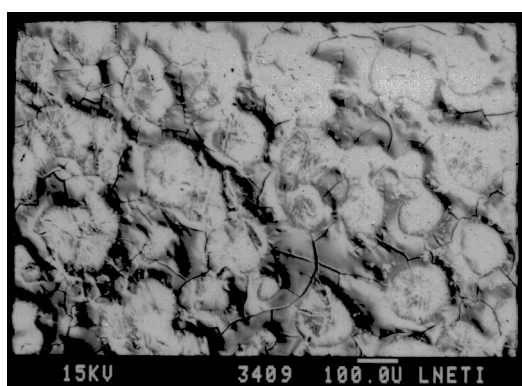
A estrutura morfológica do sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> com n=4, 8, 12 e 16 foi avaliada através da observação das micrografias obtidas por microscopia electrónica de varrimento aplicada à temperatura ambiente a amostras dos filmes poliméricos sintetizados. Na figura 70, onde se encontram esses resultados, pode-se verificar que tal como no sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> estudado na secção anterior deste capítulo, os electrólitos de maior concentração salina, com n=4 e n=8, apresentam uma superfície lisa, sem granulometria aparente.



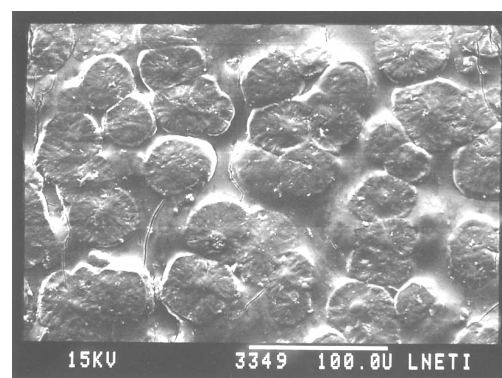
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig.70:** Micrografias obtidas por MEV dos electrólitos: (a) PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>; (b) PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>; (c) PEO<sub>12</sub>ZnI<sub>2</sub>; (d) PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub>.

Pelo contrário, os electrólitos mais diluídos apresentam também, a exemplo do sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub>, uma estrutura cristalina com esferulites de forma aproximadamente circular e com tamanho de grão de 150μm para o electrólito PEO<sub>12</sub>ZnI<sub>2</sub> e de cerca de 50μm para o PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub>. Também neste sistema, a completa dissolução do sal ZnI<sub>2</sub> no polímero é evidente, não se observando qualquer separação de fases através desta técnica.

### 2.1.2. Cristalinidade

Os resultados obtidos pela aplicação da técnica de difracção de raios X à temperatura ambiente para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, para o sal puro, ZnI<sub>2</sub> e para o polímero puro, PEO, encontram-se compilados na figura 71.

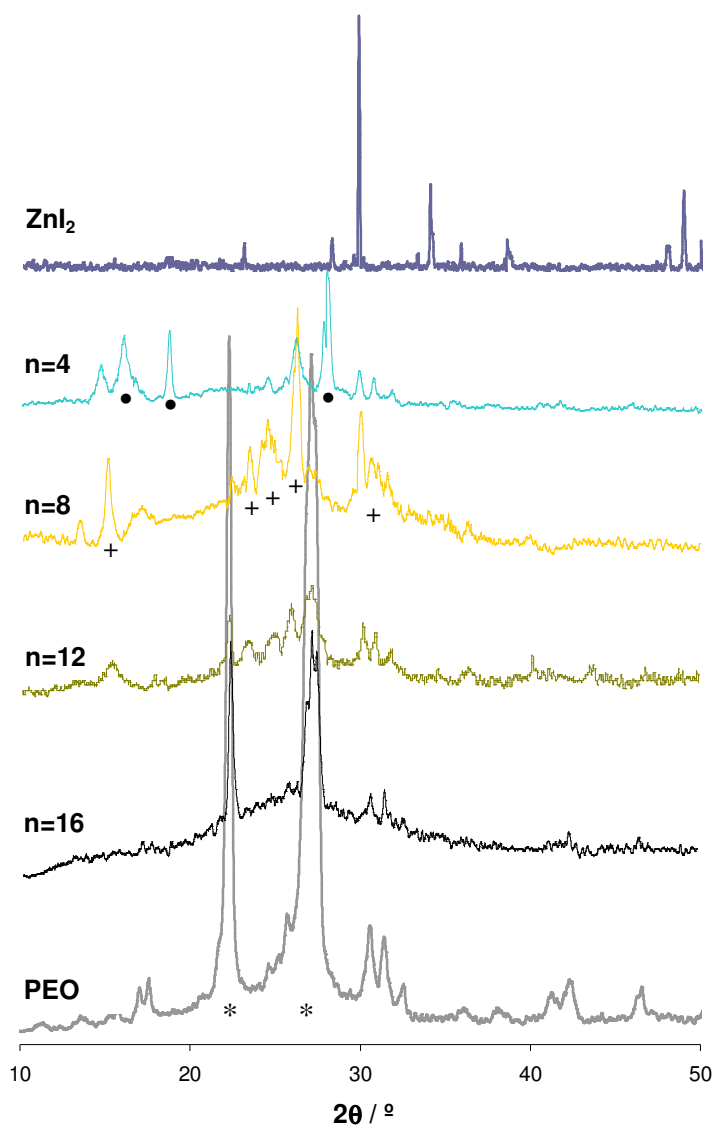
Da observação geral dos espectros, verifica-se igualmente no presente sistema, a natureza semicristalina dos filmes sintetizados, apresentando picos largos com zonas de fundo elevadas em relação aos picos, indicativo da presença de fases amorfas juntamente com fases cristalinas.

Ao contrário do sistema PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub>, neste sistema com iodeto de zinco, a análise de difracção de raios X revelou a existência de dois compostos intermediários.

Para todos os electrólitos existe uma fase diferente do PEO cujos picos característicos vão sendo cada vez maiores à medida que a concentração salina do electrólito aumenta (até n=8). Ao mesmo tempo, as reflexões características do PEO não complexado vão diminuindo até ao electrólito de estequiometria n=8, pelo que se pode afirmar que o PEO puro vai desaparecendo à medida que a concentração aumenta, ao mesmo tempo que vai crescendo uma nova fase. No electrólito de estequiometria n=4, esta fase existe também mas em menor quantidade que no electrólito PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>, pelo que o composto intermediário designado por C1 deve ter uma composição na gama entre n=4 e n=8. O espectro do electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> revela ainda em sobreposição às reflexões características do C1, outras que também não correspondem nem ao PEO puro nem ao sal puro, pelo que deverão pertencer a um outro complexo formado entre o PEO e o sal, com composição n<4, designado por C2. Este complexo, mais rico em sal, não se encontra nas outras composições estudadas. Tal como no sistema anteriormente estudado, também neste sistema a dissolução do sal, ZnI<sub>2</sub>, foi completa, uma vez que em nenhuma das composições estudadas, foi encontrado qualquer pico característico deste composto puro.

No estudo deste sistema, Yang e Farrington encontraram também para a gama de concentrações salinas, n=8-20, um complexo cristalino juntamente com o PEO puro [345]. A estequiometria deste complexo não foi identificada, mas Kim e Bae, ao estudarem as fases deste sistema para a gama de concentrações 0.05-0.5 de fracção mássica salina,

consideraram a existência de um complexo semicristalino com estequiometria  $n < 8$  [346], o que vai de encontro ao nosso resultado.



**Fig.71:** Espectros de difracção de raios X para o sistema PEO- $ZnI_2$ . Os picos mais característicos para cada fase cristalina estão também assinalados: (\*) PEO; (+) complexo C1; (●) complexo C2.

Também Ko e colaboradores encontraram um composto intermediário com  $n < 8$ , no estudo de um sistema polimérico hiper-ramificado baseado em polióis com iodeto de zinco complexado [665].

Num estudo mais recente, para os electrólitos mais diluídos deste sistema,  $n=12$  e  $n=16$ , é também notada a existência de um complexo cristalino juntamente com o PEO puro [613].

O estudo por EXAFS do sistema PEO<sub>n</sub>ZnBr<sub>2</sub>, análogo ao presente, revelou que para o electrólito PEO<sub>6</sub>ZnBr<sub>2</sub>, o número de coordenação do Zn relativamente aos átomos de oxigénio era de 3.5 e para os electrólitos com  $n=10$  e  $n=15$ , esse valor subia para aproximadamente 6 [578]. Estes resultados são concordantes com a existência de um complexo com estequiometria  $n < 4$ , para o electrólito mais concentrado e de outro com estequiometria  $n=6$ , para os electrólitos mais diluídos.

No presente sistema em estudo, poderá ser também 6, a estequiometria do complexo C1 existente nos electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>, PEO<sub>12</sub>ZnI<sub>2</sub> e PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub>.

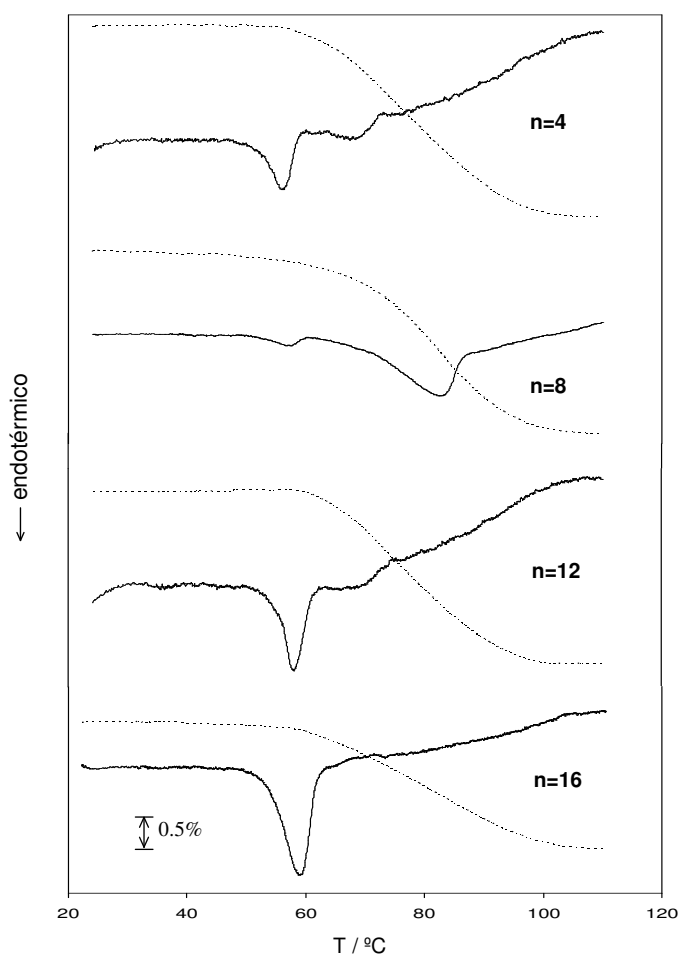
Wendsjö e colaboradores referem que estudos com catiões de raio similar ao Zn<sup>2+</sup> mostraram números de coordenação de 6-7 em complexos entre os catiões e éteres coroa [199]. Também Caminiti e colaboradores encontraram na solução PEG<sub>20</sub>ZnTf<sub>2</sub>, uma coordenação octaédrica para o catião Zn<sup>2+</sup>, obtida com 6 átomos de oxigénio do polímero PEG [666], indicando uma estequiometria de  $n=6$  para o composto intermediário.

Os resultados do estudo sobre a vizinhança local do ião zinco nos electrólitos PEO<sub>4</sub>ZnBr<sub>2</sub> e PEO<sub>8</sub>ZnBr<sub>2</sub> sugeriram que em média, cada ião zinco parecia ter cerca de dois átomos de oxigénio [667], indicando assim uma composição de aproximadamente  $n=2$  para um possível complexo existente nestes electrólitos, valor que estaria na gama de estequiometria do complexo C2 existente no PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> do presente estudo.

Têm sido também encontrados mais de um composto intermediário (CI) em estudos de outros sistemas multivalentes, como sejam no PEO-Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> com os CI de estequiometria  $n=11$  e  $n=6$  [348], no PEO-Pb(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CI com  $n=5$  e  $n=7$ ) [601] e no PEO-Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [106].

### 2.1.3. Comportamento térmico

Os resultados dos primeiros varrimentos de temperatura efectuados ao sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, aplicando a técnica de análise térmica diferencial com termogravimetria acoplada, encontram-se na figura 72.



**Fig.72:** Traçados de TGA (----) / DTA(—) para o sistema PEO-ZnI<sub>2</sub>. Estão indicadas as razões molares polímero:sal e a escala de perda de peso em percentagem. Os registos de DTA encontram-se normalizados para a massa da amostra.

Excepto para a composição n=16, a observação dos termogramas obtidos mostra a existência em cada um dos electrólitos de 2 picos endotérmicos na análise DTA. Tendo em conta os compostos cristalinos encontrados pela análise de difracção de raios X efectuada a cada um dos electrólitos deste sistema, estes picos podem corresponder no caso do PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>, um, à fusão do eutéctico formado pelos complexos C1 e C2 e o outro, à fusão de um desses complexos. Para os electrólitos com as composições n=8 e n=12, o primeiro pico pode corresponder à fusão do eutéctico formado pelo complexo C1 e pelo PEO puro e o segundo pico, à dissolução gradual do complexo C1 na fase amorfa existente. Para o electrólito mais diluído, com n=16, não apareceu este segundo pico endotérmico, o que pode



querer dizer, ou que o complexo se encontra numa quantidade muito pequena e não é visível a sua fusão por DTA ou que n=16 será a composição do eutético, pelo que os dois compostos cristalinos, PEO e complexo C1 fundiriam à mesma temperatura, neste caso 53.3°C.

As temperaturas a que ocorrem estes efeitos térmicos encontram-se indicadas na tabela XV, juntamente com as correspondentes à perda de matéria volátil que também está presente nos filmes de electrólito deste sistema, mas em muito menor quantidade que no sistema PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub> anteriormente estudado, pois é menos higroscópico. A perda de massa encontrada para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> em estudo nesta secção foi em média de cerca de 2.4% e também aumentou com a concentração salina dos electrólitos.

**Tabela XV:** Resultados do ramo do 1<sup>o</sup> aquecimento das análises TGA/DTA efectuadas aos vários electrólitos do sistema polimérico PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>.

n	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	Perda de massa (%)
4	54.6	56.8	57.1	2.7 (54.9-98.9°C)
	64.8	66.7	71.8	
8	50.2	57.1	59.4	2.6 (48.9-103.2°C)
	69.8	82.9	87.0	
12	55.6	58.1	61.3	2.4 (62.2-98.4°C)
	62.2	67.9	74.9	
16	53.3	58.7	61.9	1.9 (57.1-103.0°C)

Glasse e seus colaboradores ao estudarem o sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> obtido com o solvente água e não com acetonitrilo como no caso presente, obtiveram também os mesmos picos endotérmicos para as composições correspondentes a n=8 e n=12 [191]. As composições n=4 e n=16 não foram estudadas, embora para n=15 tenham igualmente conseguido obter as temperaturas de fusão do eutético e do complexo, com os dois picos endotérmicos muito sobrepostos, levando a querer que esta composição seja muito próxima da do eutético o que concordaria com o resultado encontrado no presente trabalho, de aparecimento de apenas uma fusão no PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub>. Para n=30, só um pico endotérmico foi encontrado com T<sub>onset</sub> muito próxima da do PEO puro, pelo que também nesse caso, a quantidade de complexo

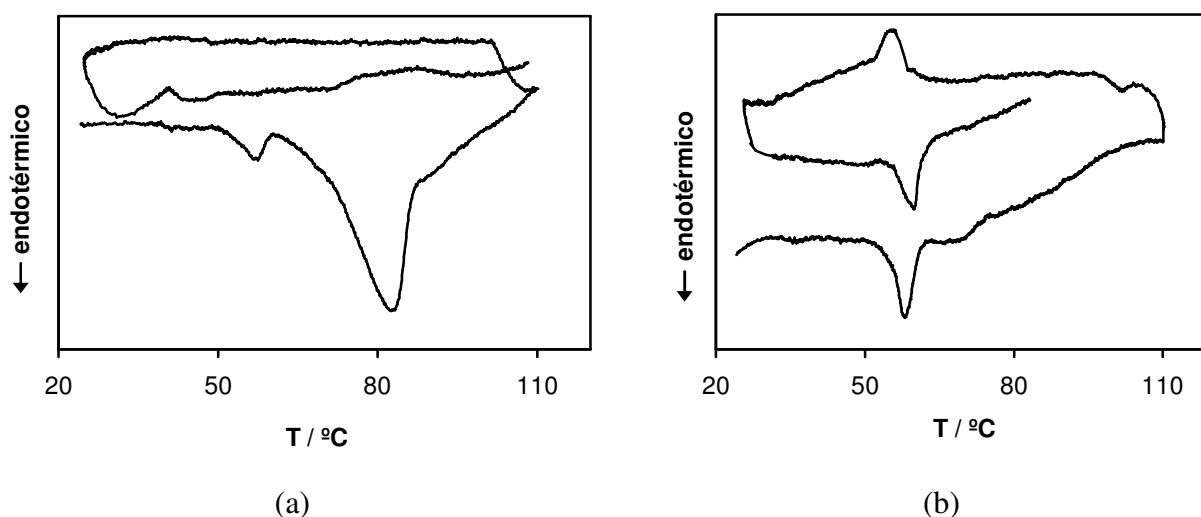
deve ter sido muito pequena para ser detectada pela análise térmica efectuada. Novamente, o eutético deve ter uma composição  $n < 30$ .

Os resultados de Yang e Farrington obtidos na análise térmica deste sistema revelaram temperaturas de fusão dos compostos cristalinos superiores às obtidas no presente trabalho, tendo sido de  $110^{\circ}\text{C}$ , a temperatura usada na obtenção dos filmes [345].

### 2.1.3.1. Recristalização

Quanto à reversibilidade dos processos, observou-se no presente trabalho que o electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  não teve um comportamento reversível, *i.e.*, após fusão dos compostos cristalinos, não aconteceu a sua recristalização, pois não houve lugar ao aparecimento de qualquer pico exotérmico no arrefecimento da amostra.

Por outro lado, quando se procedeu ao arrefecimento e novo aquecimento das amostras dos filmes poliméricos com composições  $n=4$ ,  $n=12$  e  $n=16$ , já se observaram picos de recristalização (no arrefecimento) e novos picos de fusão (no 2<sup>o</sup> aquecimento), indicando uma cinética de recristalização rápida para estes electrólitos. Para exemplificação, os resultados obtidos para os electrólitos  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  e  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$  encontram-se nas figuras 73-(a) e 73-(b).



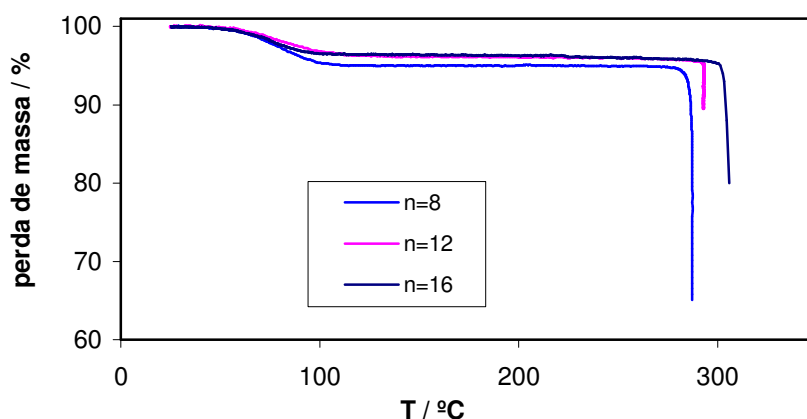
**Fig.73:** Curvas DTA de ciclos térmicos com 2 aquecimentos a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para os electrólitos,  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  (a) e  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$  (b).

Observou-se também neste sistema, tal como no anteriormente estudado com cloreto de zinco, a maior facilidade de recristalização do PEO puro para os electrólitos mais diluídos, com n=12 e n=16. Entre os electrólitos com n=4 e n=8, verificou-se também a maior facilidade de recristalização do complexo C1 no electrólito mais concentrado.

No estudo de recristalização dos compostos existentes no sistema PEO<sub>n</sub>ZnBr<sub>2</sub>, com n=4-24, efectuado por Calorimetria de Varrimento Diferencial, apenas também o electrólito de composição n=8 não apresentou qualquer pico de recristalização [345]. Em todos os outros electrólitos ocorreu a recristalização e nova fusão no 2º aquecimento das amostras.

### 2.1.3.2. Estabilidade térmica

Na figura 74 encontram-se representados os resultados da análise termogravimétrica efectuada aos electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>, PEO<sub>12</sub>ZnI<sub>2</sub> e PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub>, verificando-se a elevada estabilidade térmica que este sistema também tem, decompondo-se os electrólitos num processo único, pois apenas se verifica uma só descida acentuada da massa das amostras.



**Fig.74:** Curvas TGA dos electrólitos PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> com composições n=8, n=12 e n=16.

Do mesmo modo que no sistema anteriormente estudado, também neste, a temperatura a que se inicia a decomposição do electrólito mais concentrado é inferior (278.0°C) à do electrólito com n=12 (284.7°C) e o mais diluído inicia a sua decomposição a uma temperatura superior (288.7°C) às dos outros. A estabilidade térmica de qualquer dos electrólitos é no entanto menor que a do PEO puro [349, 608].

O efeito da coordenação entre o oxigénio etéreo do PEO e os iões de zinco, estes em maior quantidade no electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  que no  $\text{PEO}_{16}\text{ZnI}_2$ , enfraquece as ligações C-O do polímero e desestabilizam-no, aumentando esta desestabilização com o aumento da concentração salina, com se verificou.

Calculando para o electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  a temperatura de decomposição, obteve-se um valor de  $286.9^\circ\text{C}$ , comparável com o obtido por outros autores nas mesmas condições de atmosfera inerte [345, 608].

Embora o tipo de anião não seja um factor determinante na estabilidade térmica destes sistemas poliméricos, pode no entanto efectuar-se uma análise do efeito aniónico neste parâmetro. Ao se compararem os valores de temperatura onde a decomposição se iniciou para os electrólitos  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$  ( $284.7^\circ\text{C}$ ) e  $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$  ( $294.1^\circ\text{C}$ ), verifica-se o menor valor para o electrólito contendo o sal, iodeto de zinco. A desestabilização das ligações do PEO é maior quando está presente o iodeto de zinco, possivelmente devido à maior interacção existente entre os catiões e o PEO, pela menor força de ligação entre os iões  $\text{Zn}^{2+}$  e os iões  $\text{I}^-$ , que possuem um raio iónico superior ao dos iões  $\text{Cl}^-$  e uma menor nucleoficidade.

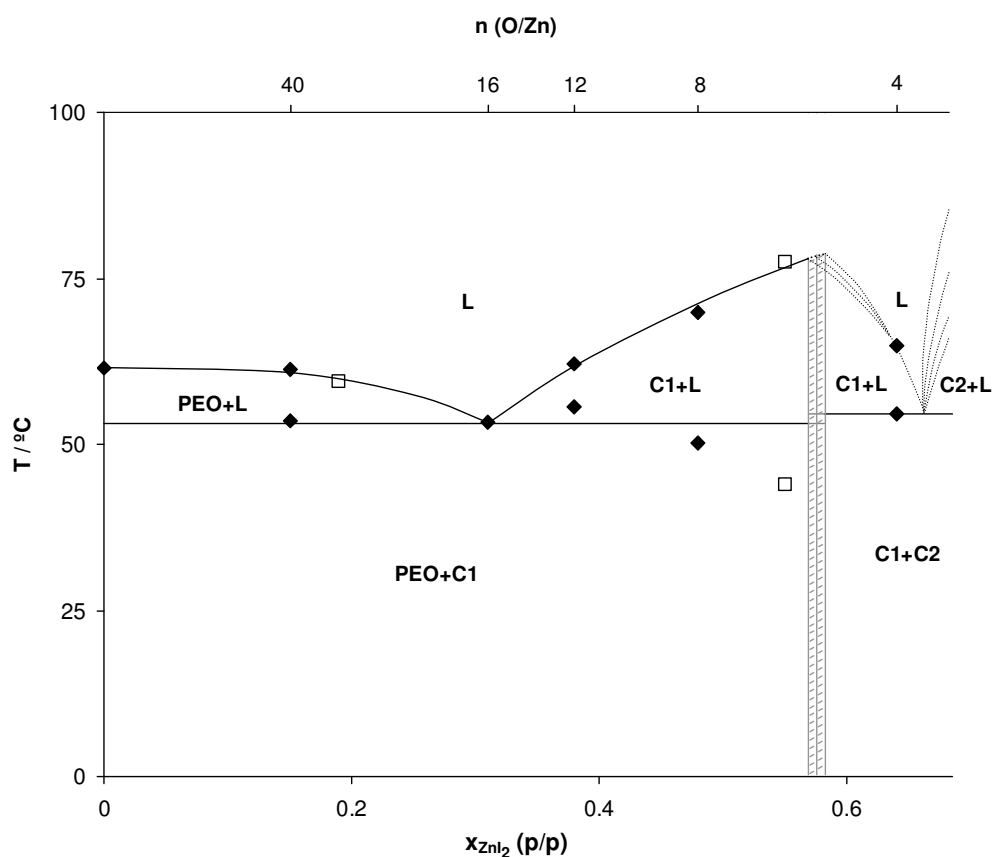
#### 2.1.4. Equilíbrio de fases

O diagrama de equilíbrio de fases para o sistema PEO- $\text{ZnI}_2$ , em estudo nesta secção, encontra-se na figura 75. Os resultados da análise de difracção de raios X efectuada, que permitiu identificar os compostos cristalinos presentes em cada electrólito sintetizado mostraram que as composições dos complexos C1 e C2 não se identificavam com as estudadas, tendo C1 uma composição entre  $n=4$  e  $n=8$  e C2 uma composição com  $n<4$ .

Para além da indefinição das composições dos complexos C1 e C2, não se conseguiu obter também a composição do eutético formado entre estes compostos. O resultado obtido por outros autores para o electrólito  $\text{PEO}_6\text{ZnI}_2$  [191], juntamente com os obtidos para as outras composições estudadas no presente trabalho, permite no entanto aproximar a composição do complexo C1 para um valor na gama entre 4 e 6 e do eutético desta região para um valor na gama  $n<6$ .

Os resultados de difracção de raios X do electrólito com  $n=4$  mostraram a maior quantidade de complexo C2 relativamente à quantidade existente de C1 nesta composição. A análise térmica deste electrólito permitiu também observar que o primeiro composto a fundir estaria em maior quantidade que o segundo. Cruzando as duas observações, pode dizer-se

que o primeiro complexo intermediário a fundir é o C2, estando portanto o eutético desta zona situado para composições com  $n < 4$ .

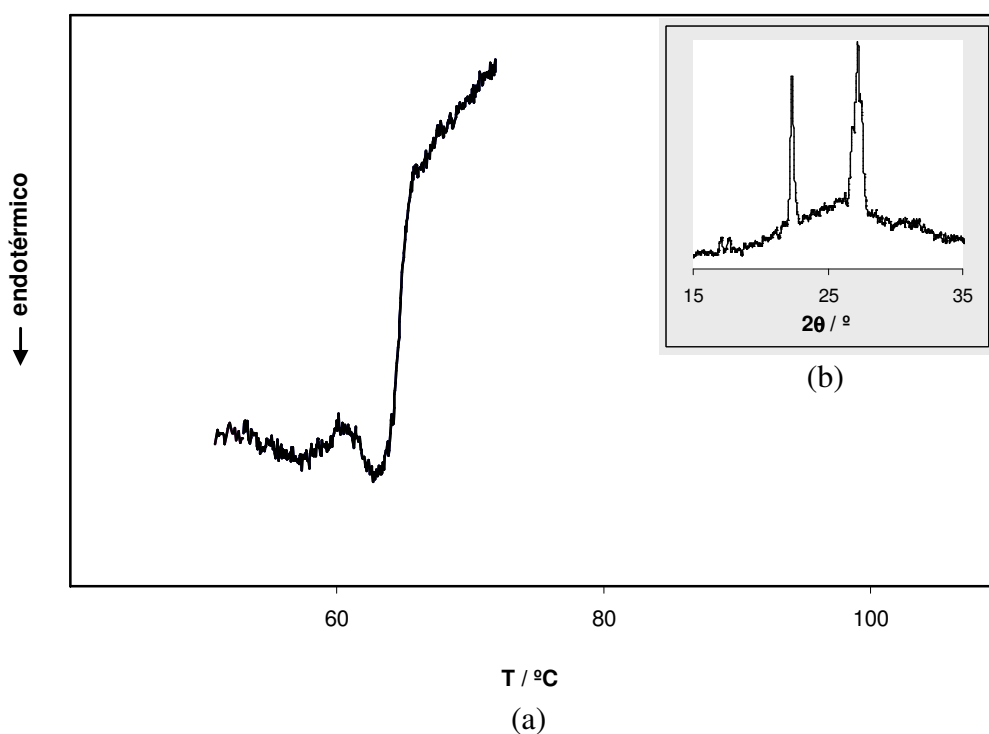


**Fig.75:** Diagrama de fases de equilíbrio construído para o sistema polimérico  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ . As temperaturas de transição foram observadas por: DTA (nossos resultados) - ◆; DSC [191] - □.

Foi também sintetizado neste sistema o electrólito  $\text{PEO}_{40}\text{ZnI}_2$  e analisada a sua cristalinidade e comportamento térmico, para melhorar a definição do diagrama de equilíbrio de fases para as composições  $x_{\text{ZnI}_2}$  inferiores à do eutético formado entre o PEO e o complexo C1.

A análise da difracção de raios X mostrou que o electrólito tinha na sua constituição polímero puro, não se conseguindo no entanto detectar o complexo C1, provavelmente devido à quantidade existente ser demasiado pequena. Da análise térmica resultaram as temperaturas de fusão do eutético formado por estes dois compostos cristalinos

( $T_{\text{onset}}=53.6^{\circ}\text{C}$  e do PEO puro ( $T_{\text{onset}}=61.4^{\circ}\text{C}$ ). Na figura 76 encontra-se o registo destes resultados.



**Fig.76:** (a) Traçado DTA obtido por ensaio térmico efectuado ao electrólito  $\text{PEO}_{40}\text{ZnI}_2$ ; (b) Difractograma obtido por ensaio de difracção de raios X efectuado à temperatura ambiente ao mesmo electrólito.

Da análise geral do diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ , pode então afirmar-se que à temperatura ambiente coexistem dois compostos semicristalinos (pois existe sempre fase amorfa presente), o PEO puro e o complexo C1 na região de composições para  $n>6$  e os complexos C1 e C2, na região de composições para  $n<4$ . Entre  $n=4$  e  $n=6$ , está situada a composição do complexo C1, como se referiu anteriormente. Na primeira região referida, a mistura PEO e C1 formam um eutético que funde a  $53.2^{\circ}\text{C}$  e tem uma composição de  $n=16$  ou próxima desta. Para a segunda região referida, o eutético formado entre C1 e C2 funde a cerca de  $54.6^{\circ}\text{C}$  e a sua composição não foi possível de determinar.

Na região de composições  $n>16$  e para temperaturas acima de  $53.2^{\circ}\text{C}$  e abaixo da linha *liquidus*, o complexo cristalino fundiu e apenas existe o PEO cristalino. Na região

onde  $n$  está entre [4-6] e 16 e na mesma gama de temperaturas, é o complexo C1 que está presente com a fase amorfa fundida (PEO).

Para  $n \geq 4$  e menor que a composição correspondente ao complexo C1, o complexo C2 funde a 54.6°C e até à linha *liquidus*, C1 permanece cristalino e coexiste com a fase amorfa fundida.

Os resultados obtidos no trabalho de Glasse e seus colaboradores concordam com o diagrama de equilíbrio de fases construído [191]. Por outro lado, outros autores construíram também um diagrama de fases para este sistema, para composições com  $n \geq 8$ , não estando portanto contemplada a composição  $n=4$ , e obtiveram valores de temperatura de fusão do complexo C1 [665, 346, 613] superiores aos obtidos no presente trabalho. No entanto, na síntese dos electrólitos, houve uma etapa de aquecimento a temperaturas elevadas (90°C), podendo ter provocado uma alteração de cristalinidade das amostras e um aumento da temperatura de fusão dos cristais do complexo C1. Este complexo possui igualmente uma composição  $n < 8$  e a temperatura de fusão do eutéctico é também próxima da temperatura obtida nos ensaios de análise térmica efectuada aos electrólitos PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>.

A exemplo do sistema aqui estudado, também outros baseados no PEO com sais de catiões divalentes, como o Ca<sup>2+</sup>[106] e o Pb<sup>2+</sup> [601], apresentaram diagramas de equilíbrio de fases com dois complexos cristalinos presentes numa determinada gama de composições e dois eutécticos diferentes.

Tentando analisar o diagrama de equilíbrio de fases do ponto de vista das zonas de temperatura e composição para os quais os valores de condutividade iónica seriam superiores ou inferiores, se se considerasse que apenas a proporção de fase amorfa presente no sistema influenciava esta propriedade, poderia prever-se que para temperaturas logo acima de 53.2°C, seria o electrólito PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub>, o mais condutor, pois é o único que se encontra totalmente amorfo, sem qualquer fase cristalina presente. No entanto, como se verá adiante (secção 2.2.1.) não é o que acontece, existindo outros factores em jogo que condicionam a condução iónica.

De igual modo, seria o electrólito de composição  $n=8$ , o que se preveria que apresentasse menores valores de condutividade iónica entre 64.8°C e 69.8°C, pois é o único que nesta zona de temperaturas ainda tem cristais de complexo C1 a dificultar a condução iónica. Neste caso como se verá adiante, confirmar-se-à a previsão dada pelo diagrama de fases construído.

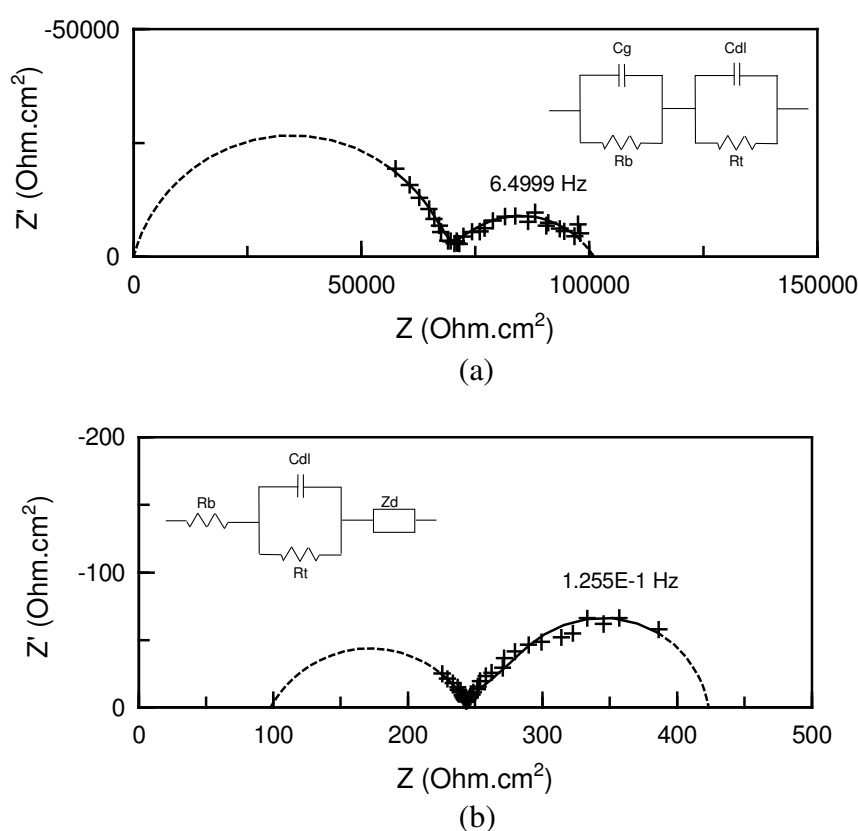
## 2.2. Caracterização electroquímica

### 2.2.1. Condutividade iónica

A condutividade iónica do sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ , dos electrólitos de composição  $n=4, 8, 12$  e  $16$  sintetizados, foi determinada também por aplicação da técnica EIS, na gama de temperaturas  $20\text{-}155^\circ\text{C}$ , de modo idêntico ao realizado para o sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ .

Os espectros de impedância no plano complexo apresentam as características já descritas anteriormente para o sistema com cloreto de zinco, verificando-se também uma diminuição dos valores de resistência do electrólito ( $R_b$ ) e de resistência de transferência de carga com a temperatura. A dependência de  $R_b$  com a temperatura revela um aumento da condutividade iónica com este parâmetro como adiante se constatará.

A aplicação do método NLLS aos traçados de impedância mostrou bons ajustes (erros inferiores a 11% em média), apresentando-se nas figuras 77-(a) e 77-(b), exemplos típicos dos resultados obtidos para os electrólitos, juntamente com os circuitos equivalentes resultantes em cada caso.



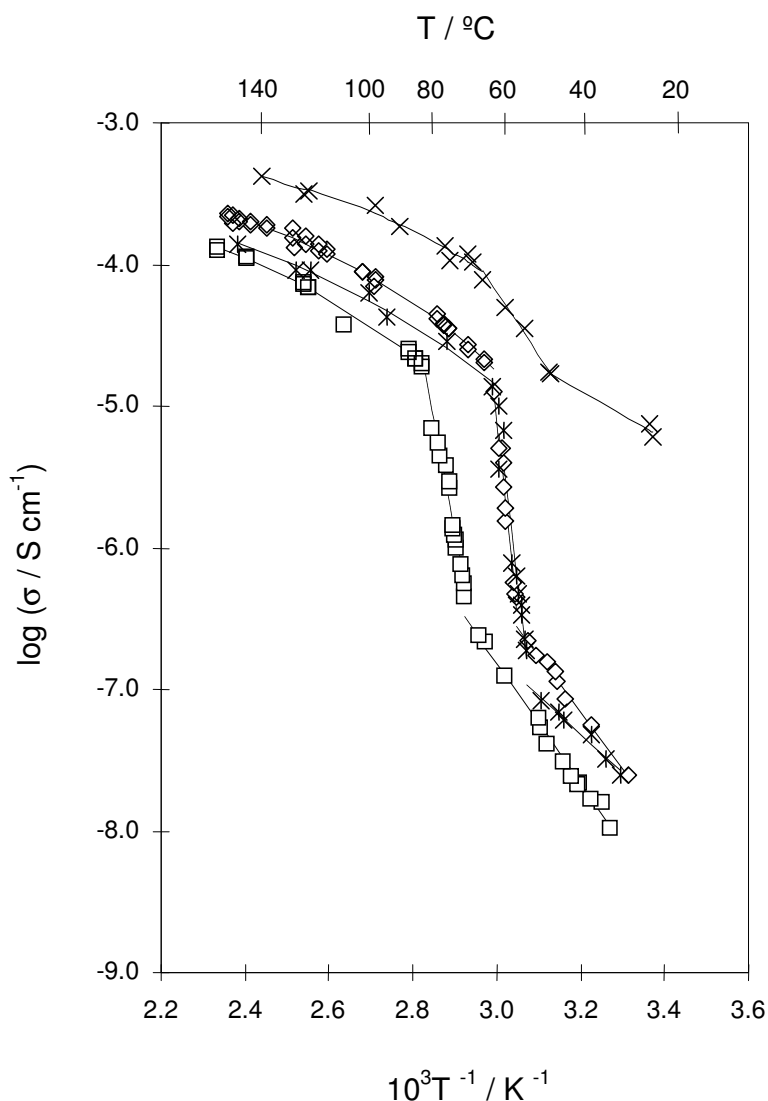
**Fig.77:** Espectros de impedância no plano complexo para a célula  $\text{Zn}/\text{PEO}_n\text{ZnI}_2/\text{Zn}$ . (a)  $n=8$ ;  $T=58^\circ\text{C}$ , (b)  $n=12$ ;  $T=96^\circ\text{C}$ . (+) Dados experimentais; (—) Resultados do ajuste NLLS; (-----) Extrapolação da simulação (NLLS).



Também neste caso, os valores da capacitância geométrica e da capacitância de dupla camada foram da ordem dos nF para o primeiro parâmetro e de μF para o segundo, pelo que a interface eléctrodo/electrólito pareceram estar isentas da formação de qualquer filme de passivação.

### 2.2.1.1. Efeito da temperatura

Os resultados obtidos, da variação da condutividade iónica com a temperatura para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, encontram-se ilustrados na figura 78 sob a forma de gráficos de Arrhenius.



**Fig.78:** Dependência da condutividade do electrólito com a temperatura para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>. ( X ) n=4; ( □ ) n=8; ( ◇ ) n=12; ( \* ) n=16.

Os valores de  $\sigma$  encontrados, que vão desde  $10^{-8} \text{Scm}^{-1}$  para a temperatura ambiente até valores da ordem dos  $10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  para temperaturas próximas de  $150^\circ\text{C}$ , são semelhantes aos obtidos para o sistema baseado no PEO complexado com  $\text{ZnCl}_2$ . No sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ , ao contrário do obtido no sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ , a composição  $n=4$  tem também, tal como as outras composições, uma descontinuidade na representação de  $\log \sigma$  vs.  $1/T$ , que está associada à fusão do eutético formado pelos complexos C1 e C2 de acordo com o diagrama de fases construído na secção 2.1.4. e à fusão e dissolução do complexo C1 na fase amorfa residual. Nos electrólitos de composições  $n=8, 12$  e  $16$ , as transições onde existe um aumento súbito da condutividade, ocorrem numa gama de temperaturas também de acordo com os resultados da análise térmica efectuada e correspondem inicialmente à fusão do eutético até à temperatura onde o complexo C1 se encontra completamente dissolvido na fase amorfa residual. A variação dos valores de  $\sigma$  nestas regiões de temperatura com a composição  $n$ , correlacionada com a quantidade da fase cristalina que passa para o estado amorfo na transição, não é muito acentuada, pois p.e., embora o electrólito  $\text{PEO}_{16}\text{ZnI}_2$  relativamente ao electrólito com  $n=12$  tenha uma fracção mássica maior em PEO puro, tem uma fracção mássica menor no complexo C1, dando origem nesta região de temperatura, a variações de condutividade similares para estes dois electrólitos. No final da transição todos os electrólitos se encontram totalmente amorfos.

Os valores de energia de activação obtidos em cada uma das regiões (abaixo e acima da transição  $T_t$ ) encontram-se na tabela XVI. Foi aplicada a lei de Arrhenius para  $T < T_t$  e a lei VTF para  $T > T_t$ , de acordo com a existência de compostos cristalinos abaixo de  $T_t$  e do regime amorfo acima de  $T_t$ , apresentando a variação da condutividade iónica dos electrólitos com a temperatura, dois andamentos diferentes: linear para  $T < T_t$  e convexo para  $T > T_t$ .

**Tabela XVI:** Valores de energia de activação,  $E_a$ , obtidos acima e abaixo da temperatura de transição,  $T_t$ , para os electrólitos do sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ .

n	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	
	$E_a^{\text{Arrh.}} (T < T_t)$	$E_a^{\text{VTF}} (T > T_t)$
4	$33 \pm 10$	$2.2 \pm 0.3$
8	$81 \pm 5$	$3.7 \pm 0.2$
12	$78 \pm 10$	$3.6 \pm 0.2$
16	$48 \pm 10$	$4.7 \pm 0.6$

O mesmo processo iterativo usado na secção 1.2.1.1. para o PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>, foi aqui aplicado para determinação dos parâmetros E<sub>a</sub>, T<sub>0</sub> e A da equação VTF, para a região acima da temperatura de transição. Os valores obtidos para T<sub>0</sub> e A encontram-se na tabela XVII.

**Tabela XVII:** Parâmetros T<sub>0</sub> e A, obtidos após ajuste da equação VTF aos dados de condutividade iónica dos electrólitos PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, para a região de temperaturas T>T<sub>t</sub>.

Equação VTF : $\frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[\frac{-E_a}{R(T-T_0)}\right]$		
n	T <sub>0</sub> / °C	A / Scm <sup>-1</sup> K <sup>1/2</sup>
4	-14.6	0.05 ± 0.02
8	-15.4	0.04 ± 0.01
12	-23.0	0.06 ± 0.01
16	-43.4	0.05 ± 0.03

As diferentes ordens de grandeza de valores de E<sub>a</sub>, obtidos nas duas regiões de temperatura, são esperadas, uma vez que a maior ou menor facilidade com que se dá o processo de condução iónica depende da presença ou ausência de fases cristalinas. A baixas temperaturas, a condutividade está muito restringida devido à pequena percentagem de fase amorfa presente com a fase cristalina, formada pelo PEO puro e complexo C1 no caso dos electrólitos com n=8, 12 e 16, e pelos complexos C1 e C2 no caso do PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>. Nesta região, as energias de activação são superiores.

A elevadas temperaturas os valores de E<sub>a</sub> diminuem, uma vez que o comportamento da condutividade corresponde a uma fase completamente líquida, onde a condução iónica é facilitada e os valores de σ são menos dependentes da temperatura.

Analisando os valores de T<sub>0</sub>, temperatura de transição vítrea ideal, parâmetro relacionado com a temperatura de transição vítrea acessível experimentalmente, T<sub>g</sub>, verifica-se um aumento daqueles à medida que a concentração salina do electrólito aumenta, o que

está de acordo com a diminuição da flexibilidade das cadeias poliméricas devido ao aumento da interacção entre o PEO e o sal  $\text{ZnI}_2$ .

A proximidade do valor de  $T_0$  para os electrólitos mais concentrados, com  $n=4$  e  $n=8$ , indica que existe um limite de “solubilidade” do sal no polímero que está próximo da concentração correspondente à estequiometria  $n=4$ . Após esse limite, existe mais sal mas como uma segunda fase e não há elevação do valor de  $T_0$  (ou  $T_g$ ). Abaixo desse limite, o sal encontra-se molecularmente disperso no polímero com ligações de coordenação aos átomos de oxigénio da cadeia polimérica.

Comparando os valores de  $T_0$  da tabela XVII com os valores de  $T_g$  obtidos experimentalmente por Cole e seus colaboradores, para os electrólitos  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  e  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ , verifica-se uma grande concordância [102]. A dependência de  $T_g$  com a concentração salina de modo sigmoideal, com tendência para um valor limite a elevadas concentrações, foi também observado noutros sistemas como no  $\text{PEO-ZnBr}_2$  [102] e nos  $\text{PPO-MX}_2$  com  $\text{MX}_2=\text{ZnCl}_2, \text{ZnBr}_2, \text{ZnI}_2, \text{SnCl}_2, \text{HgCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$  [270].

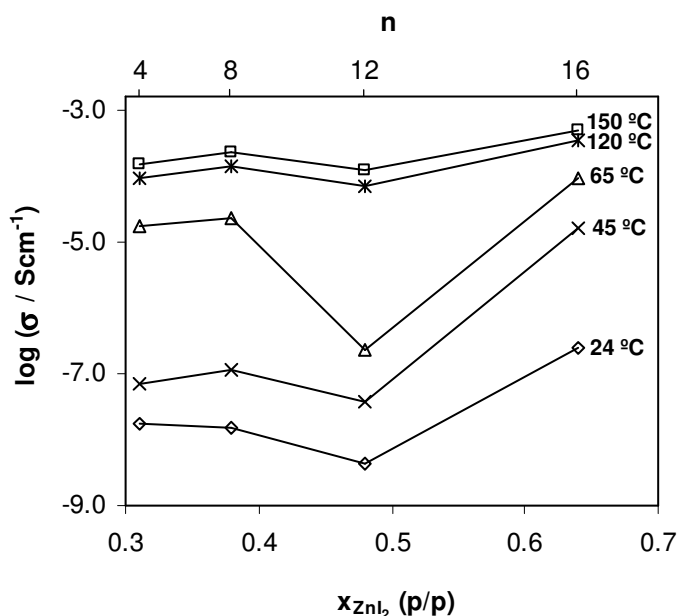
Fazendo uma comparação entre o valor de  $T_0$  obtido para o electrólito  $\text{PEO}_{16}\text{ZnI}_2$ , com o obtido na secção 1.2.1.1. deste capítulo para o electrólito  $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$  ( $-31.2^\circ\text{C}$ ), verifica-se um maior aumento de  $T_0$  (relativamente ao  $T_g$  do PEO puro de  $-60^\circ\text{C}/-65^\circ\text{C}$  [80]) para o electrólito com cloreto de zinco. O efeito do anião no deslocamento de  $T_g$ , característico da fase amorfa, pode fazer-se sentir de dois modos diferentes. Pelo tamanho da molécula do sal, que influencia a flexibilidade da cadeia polimérica ou pela sua polaridade que afecta as forças intermoleculares. Nos sistemas em estudo e para esta concentração, o efeito preponderante deve ser a polaridade, reflectida no carácter iónico da ligação zinco-halogeneto, superior para o  $\text{ZnCl}_2$  [270], o que aumenta a interacção entre o catião e o polímero, PEO, fazendo aumentar mais o valor de  $T_g$  e consequentemente, obtendo-se um valor de  $T_0$  estimado também superior.

Os valores de condutividade obtidos no presente trabalho para o sistema  $\text{PEO-ZnI}_2$  podem ser comparados com os obtidos por outros autores [22, 191, 345, 597, 613, 618, 621, 668, 669], tendo em conta os diferentes métodos de preparação das amostras e as condições experimentais, nomeadamente a secagem e o tratamento de pré-aquecimento, que como já foi referido anteriormente, afectam a cristalinidade e como consequência, a condução iónica. No trabalho de Yang e Farrington foi utilizada na secagem dos filmes sintetizados uma temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 24 horas [345], havendo formação de cristais de complexo de elevado ponto de fusão (verificado por análise térmica), dando origem a valores de condutividade, embora com a mesma ordem de grandeza, inferiores aos obtidos no presente trabalho. Outro exemplo, é o valor deste parâmetro a  $40^\circ\text{C}$  encontrado por Latham e seus colaboradores para o electrólito  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ , de  $10^{-8}\text{Scm}^{-1}$  [617], valor cerca de 7 vezes

inferior em relação ao encontrado no presente estudo. A 100°C no entanto, já não se verificou qualquer diferença, o que pode ser explicado pelo facto de que a baixas temperaturas, o electrólito sintetizado neste trabalho deve ter uma cristalinidade mais baixa (daí o maior valor de condutividade obtido) e após a fusão do compostos cristalinos, ambas as amostras se encontram no estado amorfo.

### 2.2.1.2. Efeito da concentração salina

A dependência da condutividade do sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> com a composição pode observar-se na figura 79 para 4 temperaturas seleccionadas, tendo-se interpolado para cada temperatura, os valores de  $\sigma$  da figura 78 atrás.



**Fig.79:** Isotérmicas de  $\log\sigma$  em função da composição,  $x_{ZnI_2}$ , para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>.

Embora os valores de condutividade iónica representadas sejam referentes à condução iónica existente em toda a amostra de electrólito, reflectem no entanto, principalmente o que se passa na zona amorfa, pois a contribuição da zona cristalina será nula ou muito baixa, considerando-se portanto desprezável. Assim, às temperaturas 24°C e 45°C, em todas as amostras, a condutividade obtida será devida à pequena percentagem de fase amorfa existente nos electrólitos sintetizados pois em todas eles existe PEO puro e

complexo C1 cristalinos (para n=8, 12 e 16) e complexos C1 e C2 cristalinos (para n=4), juntamente com uma parte amorfa que não chega a cristalizar.

Por outro lado, às temperaturas 120°C e 150°C, todos os electrólitos se encontram amorfos.

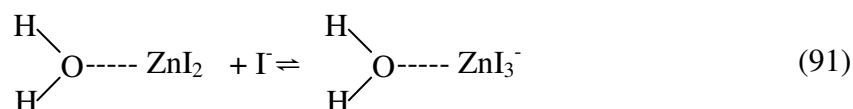
Podem observar-se de um modo geral para todas as temperaturas que:

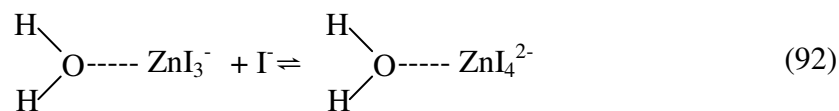
- (a) O electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> é o que exhibe maiores valores de condutividade iónica, quer antes, quer após a fusão do complexos cristalinos C1 e C2 que se formam na síntese deste electrólito.
- (b) O electrólito PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub> é o que exhibe menores valores de condutividade iónica.
- (c) Na gama de composições n=8-16, existe um máximo na dependência da condutividade iónica com a concentração, que se localiza em n=12.

Como se referiu já anteriormente, os parâmetros que influenciam directamente a condutividade iónica na fase amorfa de um sistema polimérico, são o número de transportadores iónicos e a mobilidade iónica destes, os quais variam em sentido oposto com a concentração salina do electrólito. O aparecimento de um máximo na relação  $\sigma$  vs. concentração salina, indica a prevalência do primeiro factor para as concentrações mais baixas, pois à medida que a concentração salina aumenta, o número de transportadores iónicos aumenta também, fazendo aumentar a condução iónica. Neste sistema, tal como no anteriormente estudado, os transportadores iónicos poderão ser iões livres ou pares iónicos, ZnI<sup>+</sup>, provenientes do processo de redissociação de tripletos neutros, ZnI<sub>2</sub>, que já se provou que existem em electrólitos ainda mais diluídos, como o PEO<sub>30</sub>ZnI<sub>2</sub> [102].

Outra possibilidade é o aumento da formação de agregados iónicos, como sejam os iões ZnI<sub>3</sub><sup>-</sup> e ZnI<sub>4</sub><sup>2-</sup> que possibilitariam também a existência do mecanismo veicular entre os agregados e a matriz polimérica e entre os próprios agregados.

A probabilidade da existência do ião ZnI<sub>4</sub><sup>2-</sup> é baixa [670], devido à sua baixa constante de estabilidade. No entanto, tal como explicado para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub>, as moléculas de H<sub>2</sub>O residual que se encontram presentes igualmente no sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, poderão fazer aparecer os equilíbrios (91) e (92) em competição com os equilíbrios existentes respeitantes à coordenação das espécies de zinco com os átomos de oxigénio etéreo do PEO, sendo mais provável que os iões ZnI<sub>4</sub><sup>2-</sup> existam.





Após o máximo do valor de condutividade para n=12, e até à composição n=8, os valores de  $\sigma$  diminuem com a concentração salina. Nesta gama, é com certeza o factor mobilidade que tem maior influência na variação daquela propriedade. Devido ao aumento do número de transportadores iónicos, existe um aumento também de densidade de reticulação entre os iões  $\text{Zn}^{2+}$  e os átomos de oxigénio do polímero, provocando uma diminuição da mobilidade segmental da cadeias poliméricas, dando origem à diminuição da condução iónica. Para além disto, o efeito da menor mobilidade dos agregados (existentes em maior concentração), relativamente à dos iões livres, sobrepõe-se ao efeito do mecanismo veicular.

Para o electrólito mais concentrado, com n=4, a condutividade volta a subir, mas neste caso, tal como para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , deve ter ficado a dever-se à menor cristalinidade relativa, obtida na síntese do filme polimérico.

Apesar dos factores já enunciados que influenciam a variação da condutividade iónica com a concentração, é a presença de compostos cristalinos ou a sua ausência que afecta em maior grau a referida propriedade em electrólitos semicristalinos.

A grande diminuição do valor da condutividade iónica para o electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  relativamente ao  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$ , para a temperatura 65°C, deve-se sobretudo à estrutura completamente amorfa deste último electrólito a esta temperatura, ao contrário da existência ainda do complexo cristalino C1 não dissolvido, na fase amorfa do electrólito com n=8. Para as temperaturas 24°C e 45°C, ambos os electrólitos têm na sua constituição PEO puro e complexo cristalino C1, contendo ambos a percentagem de fase amorfa existente quando se prepararam os filmes poliméricos e que deverá ser equivalente. Deste modo, a diminuição de condução eléctrica para o electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  não é tão elevada.

Na gama de composições de estequiometrias n=8-16, também outros autores obtiveram o mínimo da condutividade para o electrólito  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  a temperaturas desde 40°C a 120°C [191, 613, 621]. Outros, no entanto, para temperaturas acima de 100°C, encontraram o mínimo da condutividade a 120°C e a 140°C, centrado na composição n=12 [345].

Alargando a gama de composições para electrólitos mais diluídos, verificaram-se também outras diferenças entre os vários trabalhos de outros autores, no que diz respeito ao electrólito que apresentou o valor máximo de condutividade ( $\sigma_{\text{máx}}$ ).

Exemplos que se referem são as composições:  $n=30$ , para a gama de temperaturas 40-120°C (excepto 60°C em que  $\sigma_{\text{máx}}$  aconteceu para  $n=15$  [191]);  $n=24$  para 60°C e 100°C [621];  $n=20$  para a gama de temperaturas de 60°C a 140°C [345] e  $n=16$  para 140°C [668]. O efeito das diferentes condições de preparação dos filmes poliméricos, afectando a cristalinidade dos electrólitos e fazendo deslocar o máximo da condutividade para um ou outro valor de estequiometria é evidenciado.

A exemplo do presente estudo para as temperaturas 120°C e 150°C, a variação da condutividade iónica com a concentração salina obtida noutros trabalhos para temperaturas elevadas, é também pequena [191, 345, 621], devendo-se sobretudo, para além da ausência de cristais a estas temperaturas, à existência de agregação iónica em grande proporção, mesmo para os electrólitos mais diluídos, o que dá origem a competição entre o efeito do aumento do mecanismo veicular, o que aumenta a mobilidade iónica por um lado ( $\sigma$  aumenta) e o efeito do aumento da viscosidade local devido ao aumento de reticulação iónica entre os catiões e os átomos de oxigénio etéreos do PEO, que diminuem o movimento segmental polimérico ( $\sigma$  diminui). Para além disso, a fracção de iões livres devido à agregação será menor, o que leva à diminuição do transporte destes iões, mais móveis que os próprios agregados.

Comparando de um modo geral as condutividades iónicas obtidas para o sistema polimérico  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$  com as obtidas com o sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$  estudado anteriormente, não se verificam grandes diferenças, o que pressupõe que o efeito do anião não é preponderante para o valor desta propriedade. De igual modo, Latham e seus colaboradores não verificaram qualquer efeito da espécie aniónica quando estudaram a condutividade iónica em função da temperatura dos electrólitos  $\text{PEO}_{12}\text{ZnI}_2$  e  $\text{PEO}_{12}\text{ZnBr}_2$  [617].

Os sais  $\text{ZnI}_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$  coordenados ao diacrilato de poli(etilenoglicol) com membranas microporosas como reforço, deram origem igualmente a valores de condutividade iónica equivalentes, não dependendo do anião salino utilizado [671].

Huq e Farrington nos seus estudos de electrólitos poliméricos baseados no PEO contendo o ião  $\text{Eu}^{3+}$ , concluíram igualmente que, qualquer que fosse o halogeneto utilizado, naquele caso o ião cloreto ou o ião brometo, não existiam diferenças nos níveis de condução eléctrica obtidos pelos electrólitos  $\text{PEO-EuCl}_3$  ou  $\text{PEO-EuBr}_3$  ou que estas eram desprezáveis [109].

No presente trabalho, nota-se no entanto que existem dois casos em que a condutividade iónica entre os dois sistemas e para a mesma estequiometria não é



aproximada. Um deles diz respeito aos electrólitos PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> e PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>, para temperaturas abaixo da temperatura de fusão do eutético, em que se verifica uma condutividade iónica do PEO<sub>8</sub>ZnCl<sub>2</sub> superior (cerca de uma ordem de grandeza) à do PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>. Uma possível explicação será o electrólito contendo cloreto de zinco possuir um carácter amorfo superior, devido à maior quantidade de água que se observou na amostra deste electrólito por TGA/DTA, relativamente à quantidade daquele composto residual na amostra de PEO<sub>8</sub>ZnI<sub>2</sub>.

Os electrólitos mais concentrados, PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> e PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>, mostraram também ter níveis de condução eléctrica relativamente diferentes, para temperaturas abaixo da temperatura de fusão do eutético formado entre os complexos C1 e C2 do sistema com iodeto de zinco. O electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> apresentou valores de  $\sigma$  superiores ao electrólito com cloreto de zinco, talvez devido à influência que se fez sentir neste nível de concentração salina e nesta gama de temperaturas, do parâmetro polarizabilidade. O ião iodeto, I<sup>-</sup>, sendo um ião mais “macio” que o ião cloreto, Cl<sup>-</sup>, forma agregados iónicos menos estáveis com o ião Zn<sup>2+</sup> que o ião Cl<sup>-</sup>, pelo que devem existir para a mesma temperatura e estequiometria dos electrólitos considerados, mais iões livres Zn<sup>2+</sup> e X<sup>-</sup> no electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> que no electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>, com maior mobilidade iónica que as dos agregados iónicos, ZnX<sup>+</sup>, ZnX<sub>2</sub>, ZnX<sub>3</sub><sup>-</sup> ou ZnX<sub>4</sub><sup>2-</sup> (X=Cl ou I). O efeito do aumento da viscosidade local devido ao aumento de intercruzamentos, levaria no entanto ao resultado contrário, se não fosse a provável preponderância, neste caso do número de transportadores de carga com maior mobilidade, que será maior no electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> que no electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>, como se referiu.

### 2.2.2. Números de transferência catiónica

Os números de transferência catiónica,  $T_+$ , do sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> foram estimados, tal como a condutividade iónica, por análise ac, através da técnica de Espectroscopia de Impedância Electroquímica com eléctrodos não bloqueantes de zinco. A equação (80) referida na secção 1.2.3. foi a equação utilizada para obter os valores de  $T_+$  que se encontram na tabela XVIII com os erros associados originários do processo de simulação do método NLLS usado.

Tal como no sistema PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub>, também os electrólitos do sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> se podem considerar condutores iónicos mistos, *i.e.*, tanto os catiões como os aniões são responsáveis pelo transporte de carga. A característica de uma certa labilidade nas ligações catião-oxigénio etéreo do PEO, devido à interacção do tipo ácido macio médio (Zn<sup>2+</sup>)/base

forte (PEO), é a responsável pelos valores não muito baixos de  $T_+$ , mas também longe da unidade.

**Tabela XVIII:** Números de transferência catiónica dos electrólitos  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ , obtidos pelo método ac de Sørensen e Jacobsen [436].

n	T / °C	$T_+$
4	24	$0.17 \pm 0.01$
	47	$0.33 \pm 0.01$
	64	$0.21 \pm 0.02$
	74	$0.17 \pm 0.04$
	96	$0.14 \pm 0.04$
	136	$0.39 \pm 0.03$
8	73	$0.418 \pm 0.002$
	83	$0.62 \pm 0.03$
	120	$0.38 \pm 0.07$
	148	$0.57 \pm 0.01$
	155	$0.36 \pm 0.01$
12	61	$0.45 \pm 0.04$
	76	$0.44 \pm 0.03$
	96	$0.34 \pm 0.03$
	107	$0.27 \pm 0.06$
	149	$0.35 \pm 0.05$
16	60	$0.52 \pm 0.05$
	78	$0.50 \pm 0.04$
	97	$0.29 \pm 0.03$
	124	$0.26 \pm 0.02$
	146	$0.55 \pm 0.04$

Para além do mecanismo de transporte associado à coordenação e descoordenação dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  e agregados ao átomo de oxigénio etéreo do PEO, também o mecanismo veicular é possível, podendo dar-se os seguintes equilíbrios de autocomplexação:



Sendo  $T_+ = t_{Zn^{2+}} + t_{ZnI^+} - 2t_{ZnI_3^-} - t_{ZnI_4^{2-}}$ , onde  $t_{ZnI_n^{2-n}}$  é o número de transporte de cada espécie iónica individual, o movimento das espécies agregadas  $ZnI^+$  contribuirão para o aumento de  $T_+$  e o movimento das espécies  $ZnI_3^-$  e  $ZnI_4^{2-}$ , para a diminuição de  $T_+$ .

Também neste sistema se verifica, de um modo geral, a diminuição do valor de  $T_+$  com a temperatura. Este facto pode ser explicado pela alteração dos equilíbrios atrás com este parâmetro, havendo tendência para a existência dos agregados maiores  $ZnI_3^-$  e  $ZnI_4^{2-}$ . O efeito de plastificação da água residual presente nos electrólitos, que se vai libertando à medida que a temperatura aumenta, pode contribuir também para a diminuição daquele valor, tal como se justificou para o sistema PEO<sub>n</sub>ZnCl<sub>2</sub> anteriormente estudado.

Farrington e colaboradores obtiveram valores próximos de zero para o número de transporte do sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, medido entre 90°C e 120°C [345, 668], resultado não concordante com o do presente trabalho. No entanto, esses autores verificaram que o ião  $Zn^{2+}$  ou iões agregados com este catião eram móveis no electrólito PEO<sub>16</sub>ZnI<sub>2</sub> ou no electrólito PEO<sub>16</sub>PbI<sub>2</sub>, quando por realização de mapas de EDX (Espectrometria Dispersiva de Energias de Raios X) antes e após aquecimento a 110°C [668] ou 140°C [345], verificaram a difusão das espécies de  $Zn^{2+}$  deste electrólito para o filme de PEO<sub>16</sub>PbI<sub>2</sub> pressionado contra o primeiro, formando uma bicamada de difusão.

Num trabalho mais recente, onde modelos termodinâmicos são introduzidos e se estimam valores de coeficientes de difusão através de dados de condutividade e de parâmetros dos diagramas de fase de alguns sistemas poliméricos, entre os quais o PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub> e o PEO<sub>n</sub>ZnBr<sub>2</sub>, foram obtidos valores para o número de transferência destes electrólitos acima de 0.5, o que indica novamente a mobilidade dos catiões existentes [613].

Também para uma amostra de composição ZnBr<sub>2</sub>(0.5 PEDMEG + 0.5 PEO)<sub>16</sub>, onde o PEDMEG funciona como plastificante, foi obtido a 53°C, um valor de número de transporte do  $Zn^{2+}$  de 0.4 [294], valor que concorda com a condução mista encontrada no presente trabalho para os sistemas de zinco estudados.

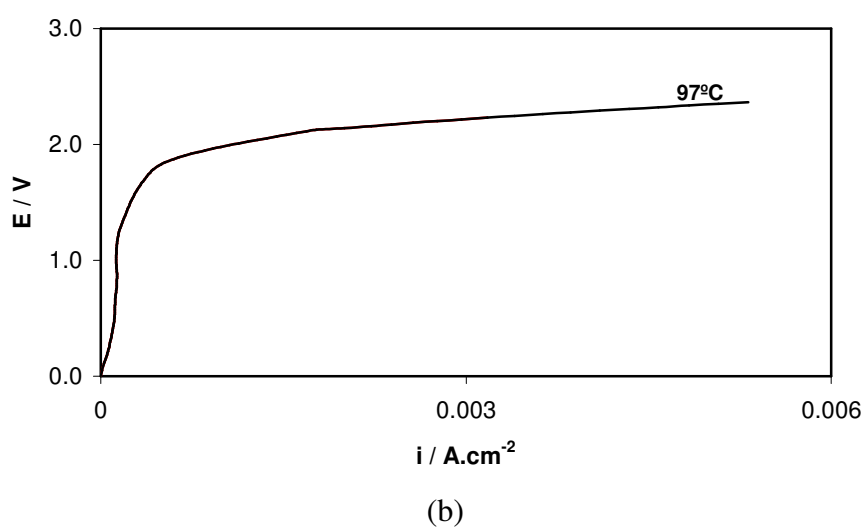
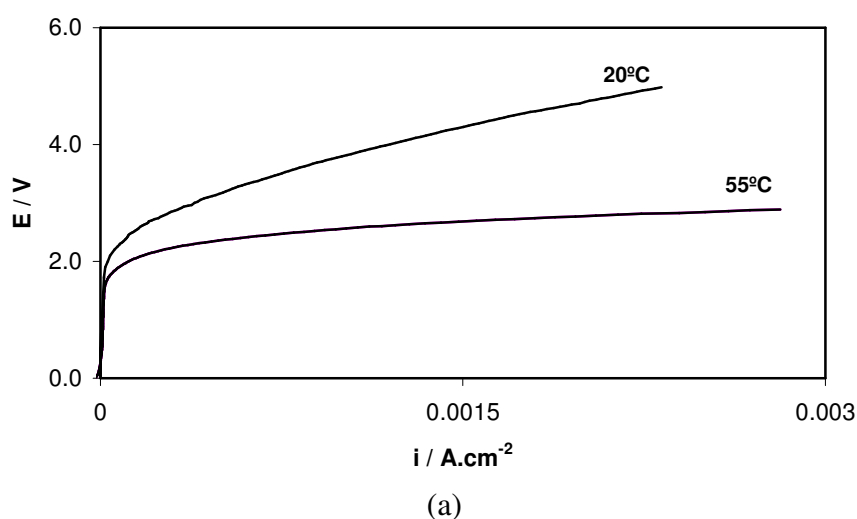
### **2.2.3. Domínio de estabilidade electroquímica**

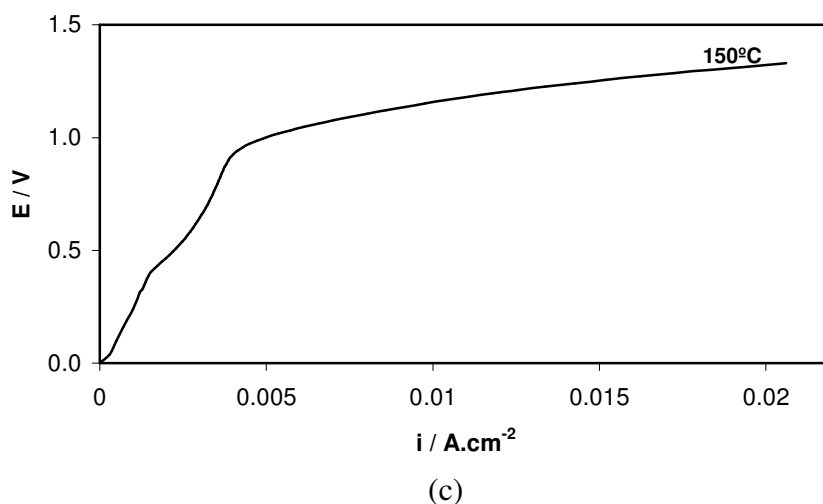
Foi escolhido o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> para a determinação dos valores de tensão de decomposição do electrólito e de potenciais de descarga anódica e de descarga catódica, pois foi o electrólito que apresentou maiores valores de condutividade iónica do sistema PEO<sub>n</sub>ZnI<sub>2</sub>, estudado nesta secção. Os ensaios foram efectuados também a 4 temperaturas de trabalho na gama 20-150°C, tendo-se utilizado uma velocidade de varrimento de 5mVs<sup>-1</sup> nos ensaios potenciodinâmicos.

### 2.2.3.1. Tensões de decomposição

Os valores de tensão de decomposição,  $V_D$ , do electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , foram estimados através de ensaios de voltametria unidireccional a células do tipo sanduíche com dois eléctrodos simétricos de platina.

Na figura 80 ((a), (b) e (c)) encontram-se os traçados obtidos a 20°C, 55°C, 97°C e 150°C e na tabela XIX, os valores de  $V_D$  encontrados por extrapolação até à ordenada na origem da zona linear desses traçados, onde a densidade de corrente cresce com uma velocidade apreciável.





**Fig.80:** Voltametria unidireccional para o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> entre eléctrodos de platina para: (a) 20 e 55°C; (b) 97°C; (c) 150°C. Velocidade de varrimento, 5mVs<sup>-1</sup>.

**Tabela XIX:** Tensões de decomposição do electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> para quatro temperaturas de trabalho.

T / °C	V <sub>D</sub> / V
20	3.17
55	2.50
97	1.93
150	1.05

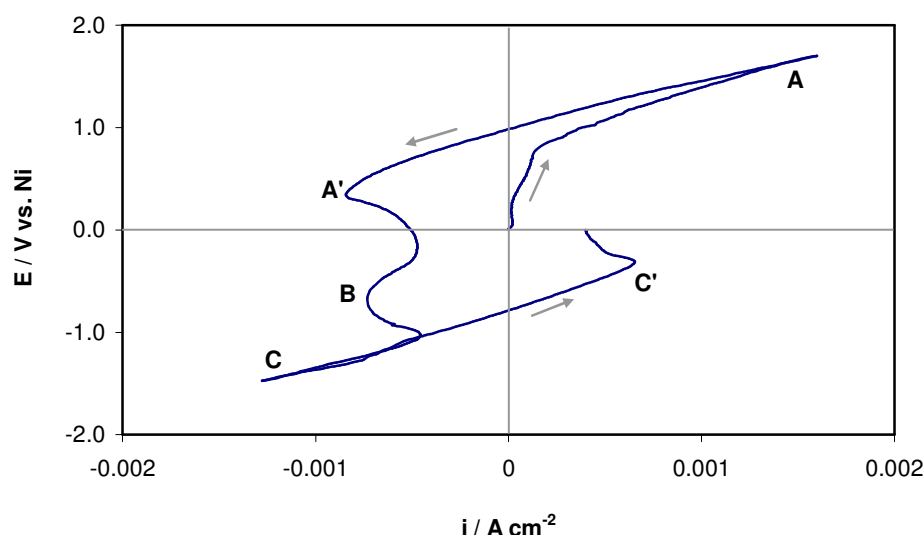
Tal como no electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> anteriormente estudado, também o PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> apresenta uma diminuição dos valores de tensão de decomposição com a temperatura.

Comparando os valores de V<sub>D</sub> entre os dois electrólitos, verifica-se que a janela de estabilidade electroquímica é muito idêntica para as quatro temperaturas estudadas, havendo uma diferença um pouco maior para 150°C, sendo menor para o PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>.

### 2.2.3.2. Potenciais de descarga anódica e de descarga catódica

As reacções electroquímicas que ocorrem no electrólito em estudo,  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , e que limitam a sua gama de estabilidade electroquímica, foram determinadas através de ensaios de voltametria cíclica efectuados às temperaturas de trabalho utilizadas nos ensaios de voltametria unidireccional para determinação das tensões de decomposição. Foi utilizado como eléctrodo de referência o metal níquel e a velocidade de varrimento foi de igual modo de  $5\text{mVs}^{-1}$ .

Na figura 81, apresenta-se a título de exemplo, a curva potenciodinâmica obtida a  $55^\circ\text{C}$ , com início do varrimento desde o potencial de circuito aberto e no sentido dos potenciais mais positivos.



**Fig.81:** Voltamograma cíclico obtido a  $55^\circ\text{C}$  para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  entre eléctrodos de Pt. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento,  $5\text{mVs}^{-1}$ .

O muro de oxidação observado a 1.02, identificado na figura como **A**, é associado, tendo em conta as espécies existentes no electrólito, à oxidação do ião  $\text{I}^-$ , formando-se  $\text{I}_2$ . Dada a volatilidade deste composto, a quantidade disponível para a redução diminui, sendo o pico **A'** correspondente a este processo.

A observação destes picos foi também efectuada por outros autores em estudos de sistemas como o  $(\text{PEO})_4\text{KI} \cdot 2\text{ZnCl}_2$  a  $27^\circ\text{C}$  [97], o  $\text{PEO-LiI}$  a  $85^\circ\text{C}$  [672] e o  $\text{PEO}_8\text{Li}(\text{I}_{0.2}\text{ClO}_{4.8})$  a  $100^\circ\text{C}$  [63]. Apenas no estudo efectuado a  $27^\circ\text{C}$ , a reversibilidade do

processo de oxidação do ião I é elevada pois verifica-se que a carga do processo associado à reacção de redução  $I_2 \rightarrow I$  é praticamente igual à do processo associado à reacção de oxidação  $I \rightarrow I_2$  [97].

Os processos **C** e **C'** podem atribuir-se às reacções de redução do ião  $Zn^{2+}$  e oxidação do metal zinco, respectivamente.

O muro de redução, **C**, que aparece a -0.98V, é precedido por um outro pico catódico, B (-0.31V) que se supõe que seja devido à redução de uma impureza adsorvida sobre o eléctrodo, nomeadamente o  $O_2$ . No electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  também se verificou o aparecimento deste pico para todas as temperaturas. O pico anódico de redissolução **C'**, traduz a reversibilidade do processo catódico de deposição, **C**, correspondendo a uma recuperação do zinco de cerca de 34% aproximadamente.

O domínio de estabilidade redox do electrólito  $PEO_4ZnI_2$  para 55°C encontra-se na gama de potenciais de -0.98V a 1.02V, tendo portanto uma “janela” de 2.00V a esta temperatura. Anodicamente, o electrólito  $PEO_4ZnI_2$  está limitado pela oxidação do ião iodeto e catodicamente pela redução do ião  $Zn^{2+}$ .

O facto de se obterem verdadeiros muros de oxidação e redução, implica a difusão dos iões I e dos iões  $Zn^{2+}$  respectivamente, para o eléctrodo de trabalho, o que mostra a mobilidade não negligenciável, quer do anião, quer do catião, concordando este resultado com a condução mista encontrada através da estimativa obtida para os números de transferência catiónica (secção 2.2.2.).

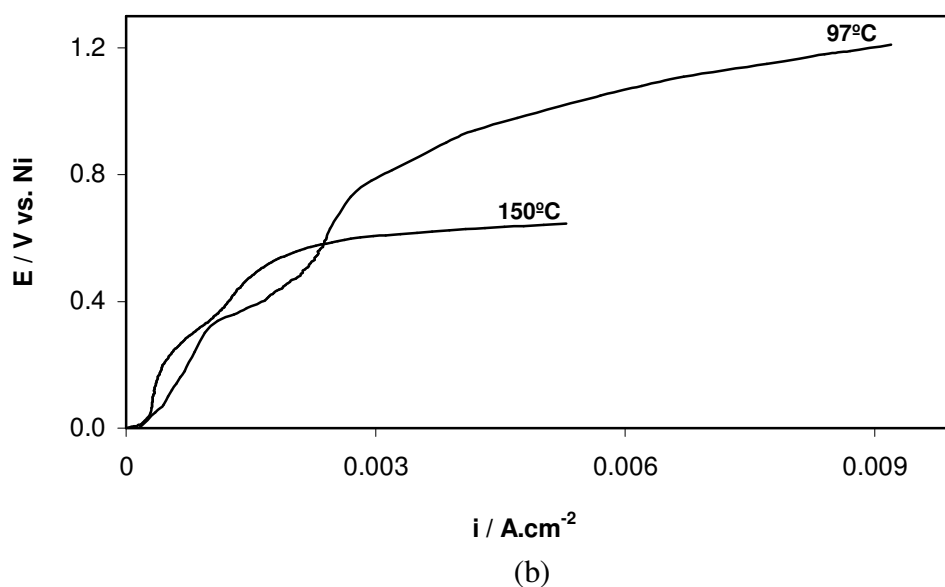
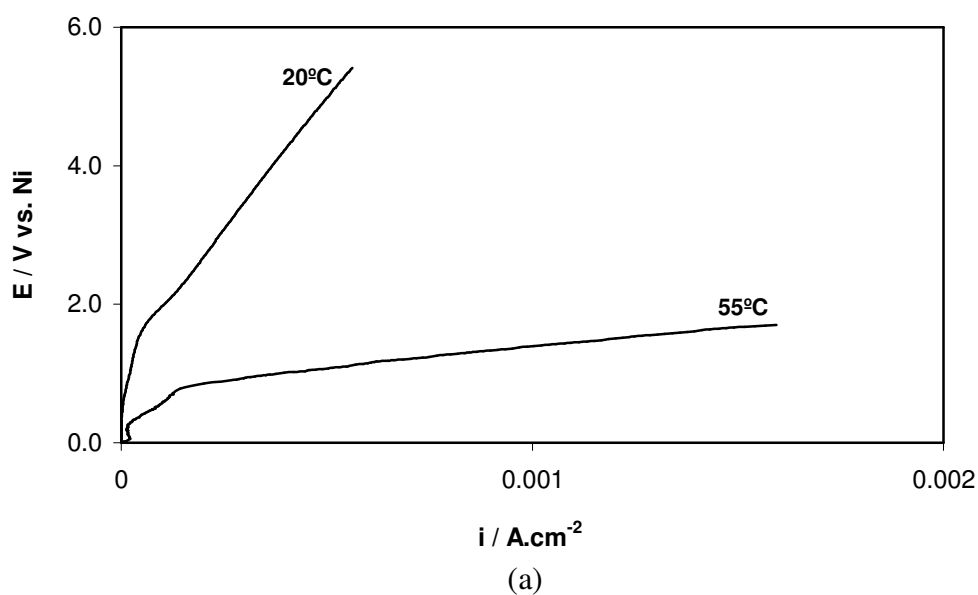
Na tabela XX encontram-se os limites de decomposição anódica e catódica, ou seja, os valores de potencial de descarga anódica e de potencial de descarga catódica, relativamente ao eléctrodo de referência utilizado, obtidos nos ensaios de voltametria cíclica efectuados a quatro temperaturas de trabalho diferentes.

**Tabela XX:** Potenciais de descargas anódica e catódica para o electrólito  $PEO_4ZnI_2$ , a quatro temperaturas diferentes.

T / °C	$E_{desc.an.} / V$	$E_{desc.cat.} / V$
20	1.69	-1.47
55	1.02	-0.98
97	0.85	-0.75
150	0.57	-0.38

Verifica-se que tanto os limites de decomposição anódica, como os de decomposição catódica, diminuem gradualmente com o aumento de temperatura.

Nas figuras 82-(a) e 82-(b) encontra-se representada a decomposição anódica em função da temperatura, através dos traçados de densidade de corrente vs. potencial, obtidos para cada temperatura de trabalho.



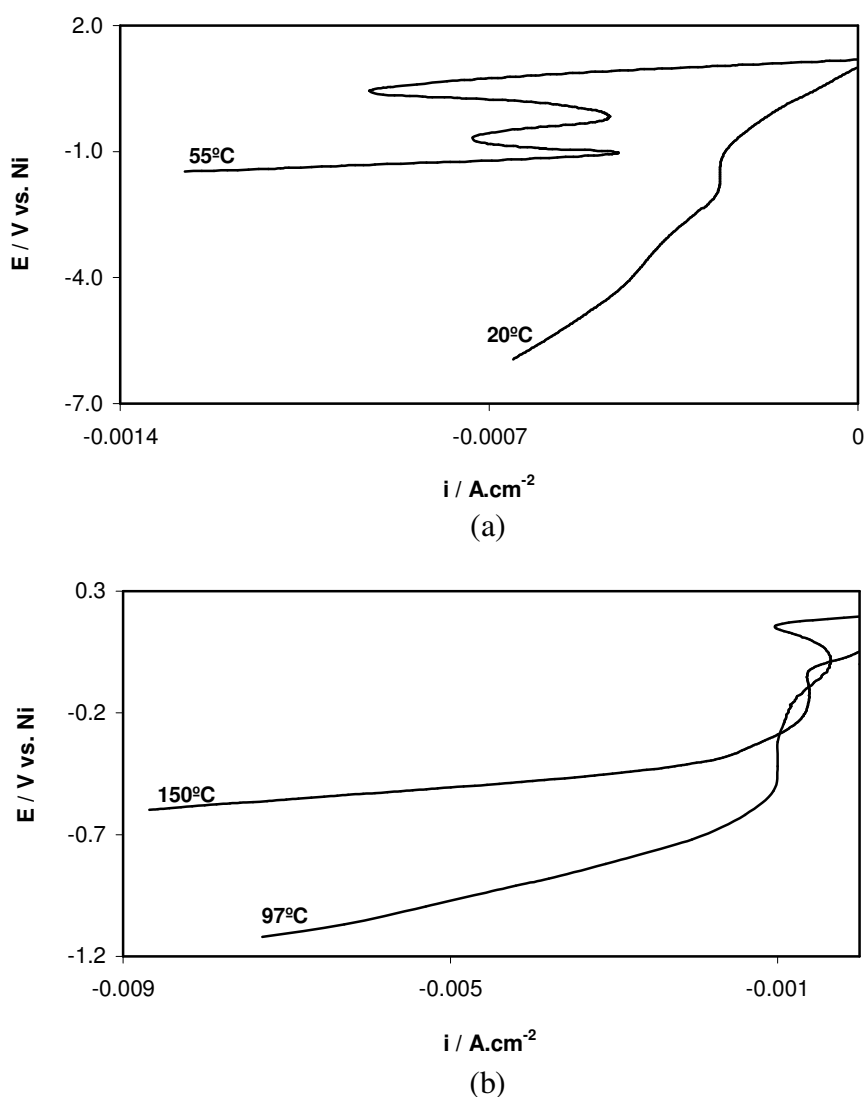
**Fig.82:** Ramos anódicos obtidos nos ensaios de voltametria cíclica efectuados à célula electroquímica Pt/PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>/Pt a várias temperaturas. (a) 20°C e 55°C; (b) 97°C e 150°C. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, 5mVs<sup>-1</sup>.



A onda anódica que se inicia a cerca de 0.45V a 20°C e que se vai deslocando catodicamente com o aumento de temperatura, é associada à oxidação da água residual que se encontra no electrólito.

Os limites anódicos, são como se referiu, referentes à oxidação na platina do ião I<sub>2</sub>, formando-se I<sub>2</sub>.

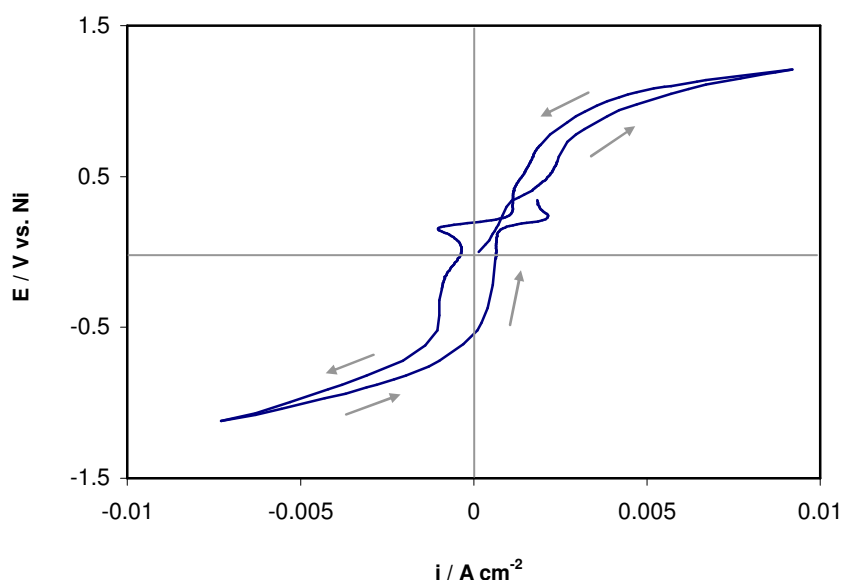
A decomposição catódica em função da temperatura está representada na figura 83, que mostra os ramos catódicos obtidos nos mesmos ensaios de voltametria cíclica.



**Fig.83:** Ramos catódicos obtidos nos ensaios de voltametria cíclica efectuados à célula electroquímica Pt/PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>/Pt a várias temperaturas. (a) 20°C e 55°C; (b) 97°C e 150°C. Eléctrodo de referência, Ni; Velocidade de varrimento, 5mVs<sup>-1</sup>.

Verifica-se para todas as temperaturas de trabalho excepto para 150°C, que apenas uma certa quantidade de iodo formado no ramo anódico sofre redução, dada a grande volatilidade deste composto. Igualmente como no electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  estudado anteriormente, o pico que aparece antes da deposição do zinco correspondente ao limite catódico, pode ser associado à reacção de redução do  $\text{O}_2$ , impureza adsorvida no eléctrodo de trabalho, a platina, dando origem ao ião  $\text{O}_2^-$ .

A reversibilidade parcial da reacção de deposição do zinco pôde ser também observada, tal como a 55°C, a 97°C e a 150°C, sendo mostrado o resultado na figura 84 para 97°C. A dissolução do zinco iniciou-se a cerca de 0.16V.

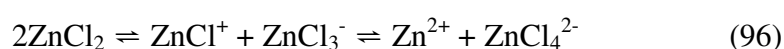


**Fig.84:** Voltamograma cíclico obtido a 97°C para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  entre eléctrodos de platina. Eléctrodo de referência-Ni; Velocidade de varrimento- $5\text{mVs}^{-1}$ .

Comparando os resultados obtidos para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , com os obtidos para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , verifica-se que tanto os valores de potencial de descarga anódica, como os valores de potencial de descarga catódica, são inferiores para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , a todas as temperaturas de trabalho.

A razão para a estabilidade anódica do  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  ser menor ( $E_{\text{desc.an.}}$  menor) deve-se ao facto da maior facilidade de oxidação do anião  $\text{I}^-$  relativamente à do anião  $\text{Cl}^-$ , mais resistente à oxidação.

No domínio catódico é o electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> que apresenta menor estabilidade, pois o processo da deposição do zinco está mais facilitado ( $E_{desc.cat.}$  menor) do que no PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub>. Uma explicação possível surge da possibilidade de existirem mais agregados iónicos no electrólito com cloreto de zinco, dada a maior “dureza” do ião Cl<sup>-</sup> comparativamente à do ião I<sup>-</sup>, dando origem a complexos halogenados mais estáveis. O transporte do catião Zn<sup>2+</sup> pelo mecanismo veicular, tem assim mais incidência no electrólito PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> e os complexos aniónicos são os responsáveis pela decomposição do zinco através dos equilíbrios:



No caso do electrólito com iodeto de zinco, esta via de transporte do catião Zn<sup>2+</sup> será menos utilizada e estando este coordenado ao PEO, a mobilidade será menor e é necessário uma sobretensão mais elevada para se dar a reacção de redução. O efeito do anião nos valores de potencial de descarga catódica e anódica foi também observado por outros autores que estudaram comparativamente sistemas como o PEO<sub>9</sub>Zn(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e o PEO<sub>9</sub>ZnCl<sub>2</sub> [617] e os electrólitos baseados na matriz polimérica de poli(acrilonitrilo) com com os sais LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub> e LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, contendo soluções de CP/CE [673].

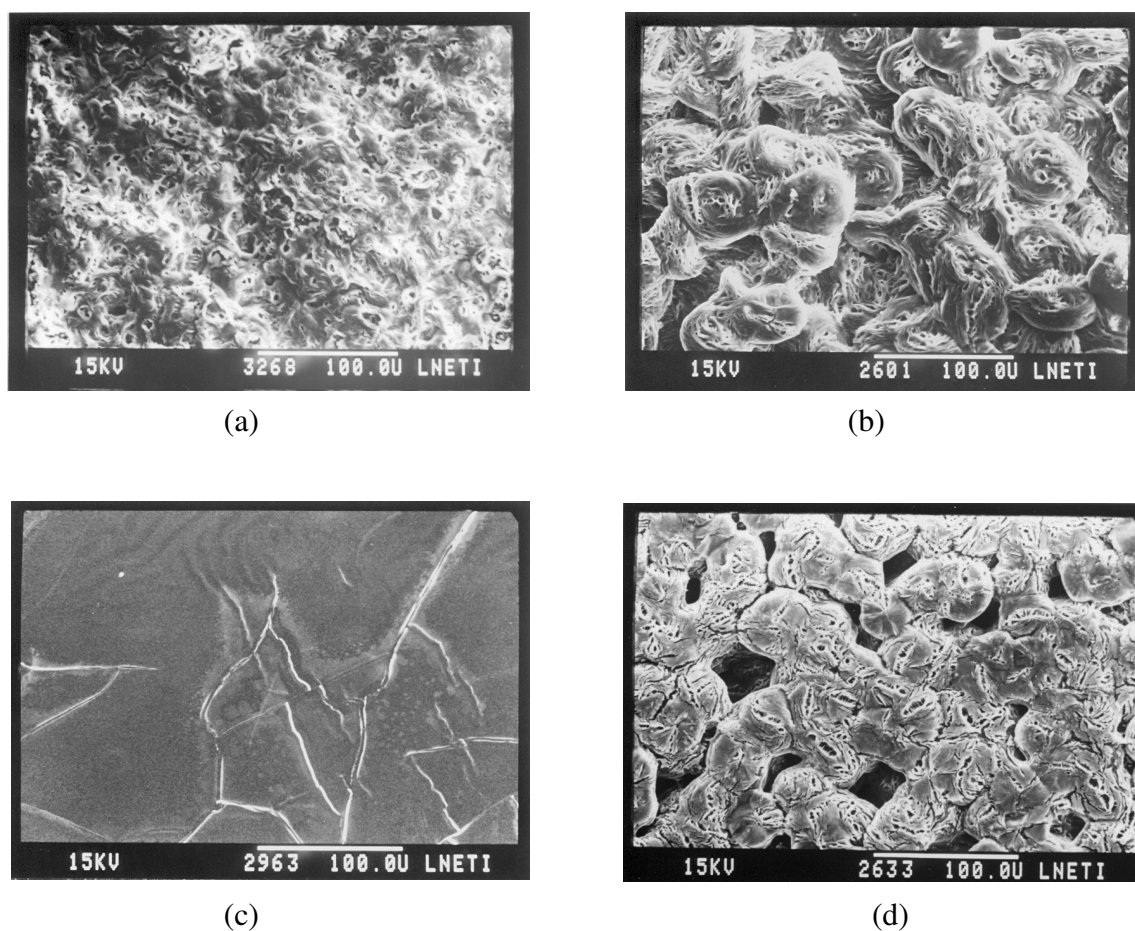
### 3. Sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub>

#### 3.1. Caracterização morfológica, microestrutural e propriedades térmicas

##### 3.1.1. Estrutura morfológica

A observação à temperatura ambiente por microscopia electrónica de varrimento da superfície de amostras de filmes dos sistemas poliméricos baseados nos sais de Ni, PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub>, permitiu constatar a morfologia esferulítica e semelhante para os electrólitos de ambos os sistemas, excepto para o PEO<sub>4</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O que apresentou uma superfície lisa, sem existência de estrutura cristalina granular. Este resultado para o electrólito mais concentrado do sistema PEO-NiI<sub>2</sub> está de acordo com os obtidos para os electrólitos de composição n=4 dos sistemas de Zn anteriormente estudados e que indicavam um carácter amorfo superior.

Na figura 85 apresentam-se alguns exemplos das superfícies observadas.



**Fig.85:** Micrografias obtidas por MEV dos electrólitos: (a) PEO<sub>5</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; (b) PEO<sub>20</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; (c) PEO<sub>4</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O; (d) PEO<sub>15</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Para o electrólito mais concentrado do sistema PEO-NiCl<sub>2</sub>, a granulometria da amostra é muito menor que para os outros electrólitos, o que indica também, ou um carácter amorfo efectivo superior ou uma cinética de cristalização do composto cristalino menor. O tamanho das esferulites encontradas, mais ou menos de forma circular, foi de *ca.* 50µm para os electrólitos mais diluídos.

A dissolução completa dos sais hidratados de cloreto de níquel e de iodeto de níquel no PEO pareceu existir, uma vez que não houve evidência para separação de fases, facto comprovado também por mapas de raios X efectuados por Espectrometria de Dispersão de Energia, que mostraram os iões Ni<sup>2+</sup> e X<sup>-</sup> (I<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>) uniformemente distribuídos pela superfície das amostras analisadas.

### 3.1.2. Cristalinidade

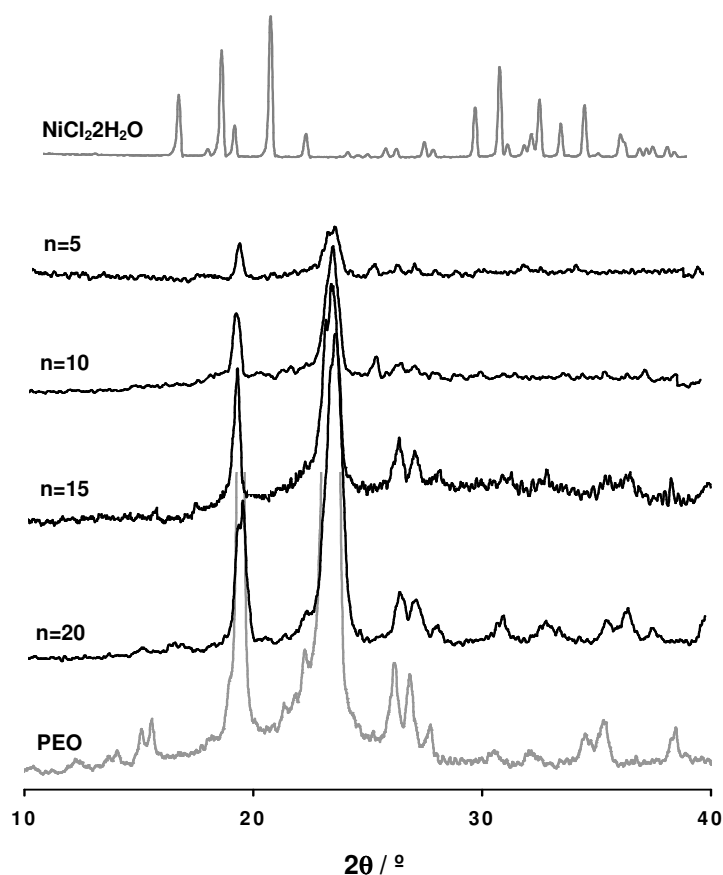
Os ensaios de difracção de raios X efectuados às amostras dos sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e PEO-NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O revelaram, ao contrário dos sistemas baseados nos cloreto e iodeto de zinco, a ausência de qualquer complexo cristalino formado entre o PEO e o sal. São igualmente materiais semicristalinos, pois apresentam picos bem definidos (cristais) mas largos, com zonas correspondentes à fase amorfa, de fundo elevado relativamente a esses picos.

Como exemplo, apresentam-se na figura 86 os difractogramas obtidos para o sistema baseado no cloreto de níquel, conjuntamente com os difractogramas do PEO e do sal hidratado, NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, que se utilizou na síntese dos electrólitos deste sistema.

A análise dos difractogramas apenas permitem afirmar que o polímero puro está presente em todas as composições, aumentando os picos característicos deste composto de intensidade, à medida que a concentração salina do electrólito diminui. Não é evidente, por outro lado, que exista NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O cristalino na constituição de qualquer dos electrólitos, pelo que parece que o sal se encontra totalmente na fase amorfa do PEO.

O sistema de PEO com iodeto de níquel hidratado exibiu as mesmas características na análise da constituição cristalina do sistema por difracção de raios X.

Estes resultados são similares aos obtidos por Salmon e colaboradores que estudaram o sistema polimérico PEO-KOH-H<sub>2</sub>O (10%), onde observaram igualmente apenas a fase cristalina do PEO puro para concentrações inferiores às correspondentes a  $n=3.83$ , sem obtenção de qualquer complexo cristalino [674].



**Fig.86:** Espectros de difracção de raios X para os electrólitos estudados do sistema  $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , para o PEO puro e para o sal  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

O sistema estudado por Sidhu e colaboradores, o  $\text{PEO-CuSCN}$ , não revelou igualmente na análise da sua cristalinidade qualquer pico correspondente a um complexo cristalino, só apresentando picos característicos do PEO não complexado [675]. Foi indicado que a complexação do sal com o PEO ocorria apenas na fase amorfa.

Também no sistema baseado no poli(succinato de tetrametileno) com  $\text{LiClO}_4$ , não foi encontrado qualquer complexo cristalino nem sal livre na análise por difracção de raios X efectuada a este sistema, tendo surgido apenas os picos característicos do polímero puro desde  $n=24$  até  $n=4$  [389]. Neste último electrólito mais concentrado apareceram já picos correspondentes ao sal puro.

O estudo por difracção de raios X do sistema  $\text{PEO}_n\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  anidro mostrou igualmente que apenas o PEO cristalino se encontrava presente para as concentrações  $n=12-24$ , aumentando a sua quantidade à medida que a concentração salina diminuía [676]. A precipitação do sal era observada apenas para alguns filmes de  $\text{PEO}_9\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  e em

nenhuma das concentrações analisadas era observado algum complexo cristalino. Neste estudo, verificou-se ainda para a concentração  $n=9$  que os picos pertencentes ao sal puro de níquel desapareciam à medida que era introduzida H<sub>2</sub>O no sistema, mas aparecendo em seu lugar, picos correspondentes a um sal de níquel hidratado cristalino [676].

A saturação, nos sistemas estudados nesta secção, deverá acontecer para concentrações salinas mais elevadas que  $n=5$ , no caso do PEO<sub>n</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e  $n=4$ , no caso do PEO<sub>n</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, pois não se verificou em qualquer dos sistemas, o desaparecimento do PEO cristalino e a precipitação dos respectivos sais.

### 3.1.3. Comportamento térmico

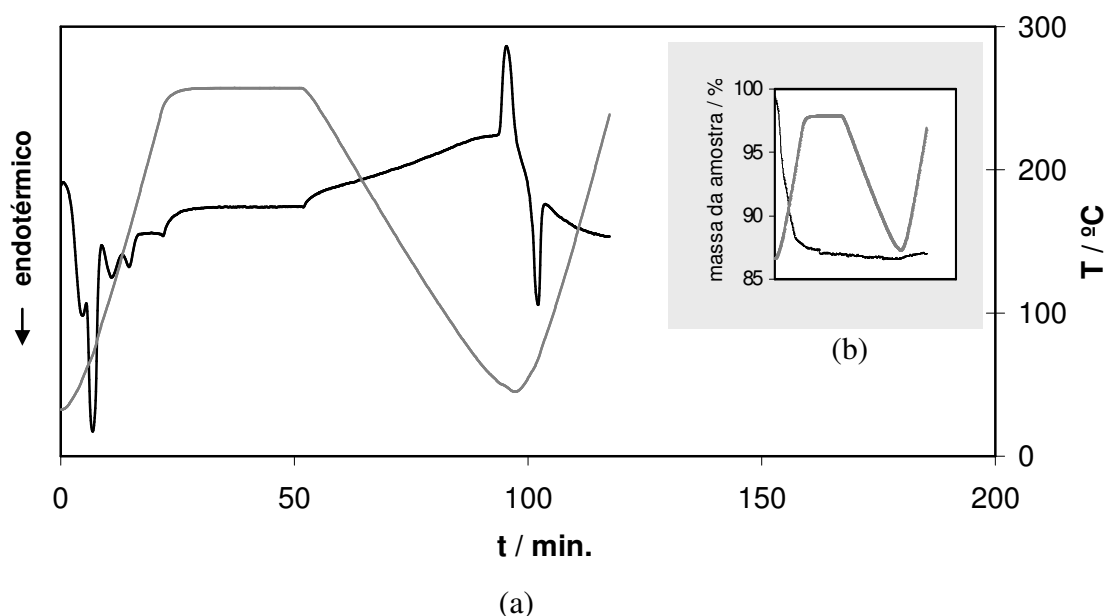
A análise térmica dos electrólitos poliméricos dos sistemas PEO-NiX<sub>2</sub> (X=Cl, I) através da aplicação da técnica TGA-DTA, revelou e confirmou a existência do polímero não complexado em todas as composições, como obtido por difracção de raios X, uma vez que a temperatura de início do efeito endotérmico é muito próximo do mesmo valor para o PEO puro (61.5°C) calculado na secção 1.1.3., e que indica pouca ou nenhuma interacção na fase cristalina, do sal com o polímero, ou seja, inexistência de complexos cristalinos PEO-sal.

Nas figuras 87-(a) e 87-(b), apresenta-se o resultado da análise térmica efectuada ao electrólito PEO<sub>10</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (dois varrimentos sequenciais de aquecimento com arrefecimento entre os dois aquecimentos) e que é típico dos obtidos para todos os electrólitos deste sistema com cloreto de níquel. É ilustrado que não parece existir qualquer outro processo de fusão de material cristalino para além do já referido (fusão do PEO puro).

Os três picos endotérmicos adicionais que são observados no 1<sup>o</sup> aquecimento e que deixam de ser visíveis no 2<sup>o</sup> aquecimento, correspondem a processos de evolução de material volátil, cuja massa diminui em 3 gamas de temperatura diferentes. O primeiro pico endotérmico com  $T_{\text{onset}}$  a 40.9°C diz respeito à perda de moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas (e eventualmente do solvente acetonitrilo utilizado na síntese dos electrólitos) que permanecem nos filmes após o final da sua preparação e possivelmente também devido à natureza higroscópica destes electrólitos [676] que adsorvem água da humidade existente na atmosfera do laboratório, nomeadamente durante o processo de preparação das amostras para a análise térmica.

Após o pico de fusão do PEO não complexado ( $T_{\text{onset}}$  a 60.9°C) surgem os outros dois picos endotérmicos a temperaturas superiores, correspondentes cada um, à libertação de

uma molécula de H<sub>2</sub>O por molécula de PEO<sub>10</sub>NiCl<sub>2</sub>, que estavam mais fortemente ligadas ao Ni<sup>2+</sup> que as moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas.



**Fig.87:** Traçados de (a) DTA e (b) TGA, para o electrólito PEO<sub>10</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. A curva a cinzento em ambas as figuras representa o andamento da temperatura ao longo do ensaio de aquecimento, arrefecimento e 2<sup>o</sup> aquecimento efectuados. A escala do tempo no gráfico inserido (curva TGA) é a mesma que na curva DTA.

Deste modo, o electrólito PEO<sub>10</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O após a temperatura de 179.0°C ( $T_{\text{endset}}$  do último pico endotérmico) é modificado e passa a ser PEO<sub>10</sub>NiCl<sub>2</sub>, pois as duas moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação são perdidas.

Estudos de hidratação do electrólito PEO<sub>8</sub>NiBr<sub>2</sub> mostraram também que as moléculas de H<sub>2</sub>O eram totalmente removidas do sistema, apenas por aquecimento da amostra acima de *ca.* 140°C [202].

Outros sistemas têm apresentado igualmente apenas o pico correspondente à fusão de PEO cristalino. São os casos dos sistemas PEO<sub>6,5</sub>Ca(SCN)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e PEO<sub>6,5</sub>Ba(SCN)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O [94], do PEO<sub>0,04</sub>CuSCN e do PEO<sub>0,12</sub>CuSCN [675].

Os electrólitos com brometo de níquel, PEO<sub>4</sub>NiBr<sub>2</sub> e PEO<sub>8</sub>NiBr<sub>2</sub>, apresentaram também na análise térmica efectuada apenas o pico endotérmico correspondente ao PEO puro cristalino [569, 619].



Não existindo qualquer complexo cristalino formado entre o sal e o PEO, pode admitir-se que o sal, NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, que está na fase amorfa do PEO, possa existir coordenado a este.

No estudo do sistema PEO-Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, as moléculas de H<sub>2</sub>O fortemente ligadas provocaram o aumento de solubilidade do sal devido à coordenação com os iões metálicos e o carácter amorfo dos complexos permaneceu [561].

Dado que o ião Ni<sup>2+</sup> tem uma configuração iónica d<sup>8</sup> e que o polímero PEO pode provocar algum impedimento estereoquímico devido ao seu tamanho, os complexos de geometria quadrangular plana são os preferidos [658], podendo no entanto também existir a geometria tetraédrica em combinação com a anterior. À temperatura ambiente pode assim existir o complexo amorfo [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup>, sendo R<sub>2</sub>O, o grupo do PEO, (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>O. O complexo modifica-se para [Ni(H<sub>2</sub>O)(R<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> após a saída da primeira molécula de H<sub>2</sub>O de hidratação, sendo no final [Ni(R<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup> após a saída da segunda molécula de H<sub>2</sub>O de hidratação.

A figura 87 atrás revela também a reversibilidade do pico de fusão do PEO não complexado existente na amostra de electrólito, parecendo no entanto diminuir a quantidade deste composto que é recristalizado, ou seja, parte do PEO fundido permanece na fase amorfa. Uma razão plausível será a maior quantidade de átomos de oxigénio etéreo necessários (4) para a complexação do PEO com o NiCl<sub>2</sub> após a saída das moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, comparada com os 2 do complexo inicial.

Na tabela XXI encontram-se as temperaturas características dos picos endotérmicos e exotérmicos (de recristalização) encontradas para os electrólitos deste sistema, analisados termicamente por TGA/DTA. A percentagem de massa perdida correspondente aos picos endotérmicos respeitantes à evolução de matéria volátil foi igualmente determinada para todos os casos, verificando-se em todas as composições dos electrólitos PEO<sub>n</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O que as duas moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação eram perdidas nas duas gamas de temperatura mais elevadas, tal como no caso do electrólito de composição n=10.

Ao contrário das amostras anteriores que não revelaram a presença de qualquer complexo cristalino, mesmo após a saída das moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, quando se procedeu à análise de uma amostra do electrólito PEO<sub>15</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 4 dias após o seu aquecimento durante 20h a 161°C (portanto de PEO<sub>15</sub>NiCl<sub>2</sub>, sem moléculas de hidratação), parece ter havido cristalização de um complexo (figura 88). Após um pico endotérmico que poderá ser apenas correspondente à evolução de H<sub>2</sub>O adsorvida ou conter também sobreposto o pico de fusão do PEO não complexado (se este tiver recristalizado), apareceu, com T<sub>onset</sub> de 137.1°C, um pico endotérmico muito pequeno, que poderá ser devido à

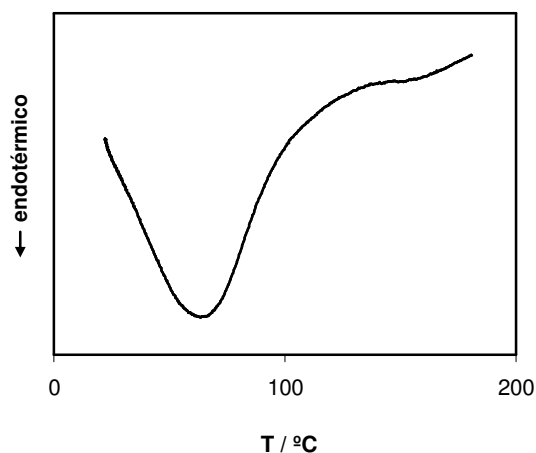
dissolução do complexo  $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$  que cristalizou antes, devido ao efeito de indução de crescimento de esferulites (cristais) provocado pelo recozimento efectuado. Pode também acontecer que nas amostras onde este processo não foi efectuado, que a quantidade de complexo cristalino seja muito baixa para ser detectada pela técnica DTA ou que a cristalização deste complexo seja lenta e não sejam detectados cristais durante o tempo que dura o ensaio térmico.

**Tabela XXI:** Resultados de análise térmica diferencial e termogravimetria acoplada para as várias composições do sistema polimérico inicial  $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

n	Ciclo aquecimento-arrefecimento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	Tipo de efeito térmico	Perdas de massa (%)
5	1º ciclo	43.2	48.3	52.1*	endotérmicos	8.1
		59.9**	71.2	83.9		
		93.1	120.3	139.0		
		149.4	167.2	189.9		
	2º ciclo	50.6	48.1	44.9	exotérmico	-
		56.5	68.5	77.5	endotérmico	-
10	1º ciclo	40.9	54.0	58.8	endotérmicos	7.9
		60.9	70.7	89.8		
		95.9	113.6	135.5		
		144.8	156.3	179.0		
	2º ciclo	51.3	48.6	45.0	exotérmico	-
		57.4	68.1	74.6	endotérmico	-
15	1º ciclo	61.0	71.2	82.6*	endotérmicos	6.5
		-	-	98.6		
		101.9	116.0	130.2		
		136.5	147.3	159.4		
	2º ciclo	52.4	48.0	43.8	exotérmico	-
		58.1	66.9	75.1	endotérmico	-
20	1º ciclo	61.4	71.4	85.1	endotérmicos	2.6
		99.1	115.7	129.0		
		138.9	149.6	162.5		
		50.0	47.9	41.5		
	2º ciclo	59.3	68.0	75.9	endotérmico	-

\*- temperatura final onde se deixa de distinguir o 1º efeito térmico, devido à sobreposição do 2º efeito térmico.

\*\* - temperatura onde se começa a distinguir o 2º efeito térmico sobreposto ao 1º.



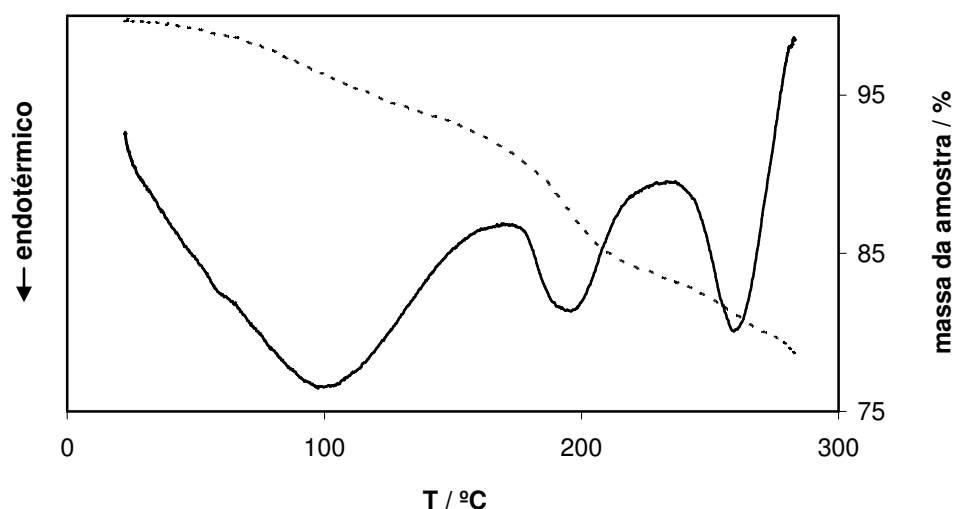
**Fig.88:** Traçado da curva DTA de uma amostra de PEO-NiCl<sub>2</sub> com composição n=15, obtido 4 dias após o aquecimento do electrólito a 161°C durante 20h.

O electrólito PEO<sub>8</sub>NiBr<sub>2</sub> estudado por Huq e Farrington, apresentou igualmente um pico resultante da fusão de um complexo específico PEO-sal segundo os autores, a *ca.* 130°C, após aquecimento desse electrólito a 160°C [99]. À medida que a amostra era exposta durante mais tempo ao ar, esse pico ia diminuindo de área, indicando o desaparecimento desse complexo cristalino e a sua passagem para a fase amorfa.

No presente sistema poderá acontecer o mesmo fenómeno, *i.e.*, a complexação do ião Ni<sup>2+</sup> com as moléculas de H<sub>2</sub>O antes da sua saída, retém os complexos na fase amorfa, não se vislumbrando qualquer pico endotérmico na análise térmica devido à fusão de um complexo PEO-sal hidratado.

Na figura 89 encontra-se representado o resultado obtido após análise térmica do PEO<sub>4</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

No termograma obtido pode observar-se um primeiro pico endotérmico devido à saída do material volátil (num segundo aquecimento já não aparece), que podem ser moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas e também acetonitrilo, que não foram totalmente removidos durante o processo de preparação e secagem dos filmes. Sobreposto a este pico encontra-se outro pico endotérmico que para além de ser devido ainda à evolução do material volátil, tem igualmente a contribuição da fusão do PEO não complexado.



**Fig.89:** Curvas TGA(-----)/DTA(—) da análise térmica do electrólito  $\text{PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Confirma-se assim o resultado da análise de difracção de raios X efectuada a este electrólito (e aos das outras composições), ou seja, a inexistência de qualquer complexo cristalino PEO-sal.

Os dois picos endotérmicos seguintes que também desaparecem num segundo aquecimento após arrefecimento da amostra, são correspondentes, cada um deles, à evolução de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação por molécula de  $\text{PEO}_4\text{NiI}_2$ . Este resultado está também de acordo com a análise térmica efectuada ao sal hidratado  $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  utilizado na síntese dos electrólitos poliméricos, *i.e.*, os dois últimos picos endotérmicos obtidos nesta análise são também correspondentes, cada um deles, à saída de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação por molécula de  $\text{NiI}_2$ .

Do mesmo modo que no sistema anterior, após a libertação das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação, a estequiometria deste sistema passa de  $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , para  $\text{PEO}_n\text{NiI}_2$ , passando por  $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

As temperaturas a que se dão estes efeitos térmicos estão expressas na tabela XXII, onde também se encontram registadas, as percentagens de massa da amostra perdida em cada gama de temperaturas, correspondentes aos picos endotérmicos.

No sistema PEO- $\text{NiI}_2$ , antes da saída das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratação fortemente ligadas ao catião, a haver complexação deste ião com o PEO na fase amorfa, a geometria mais provável seria a octaédrica, com dois átomos de oxigénio etéreo coordenados ao ião  $\text{Ni}^{2+}$ , sendo o complexo,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{R}_2\text{O})_2]^{2+} \cdot 2\Gamma$ . Após a saída de duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , o complexo passaria a ser  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{R}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\Gamma$  de geometria igualmente octaédrica, ou por

outro lado, [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.2Γ de geometria quadrangular plana ou tetraédrica. Após a saída das duas últimas moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, é provável que o complexo seja, tal como no sistema PEO-NiCl<sub>2</sub>, [Ni(R<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.2Γ.

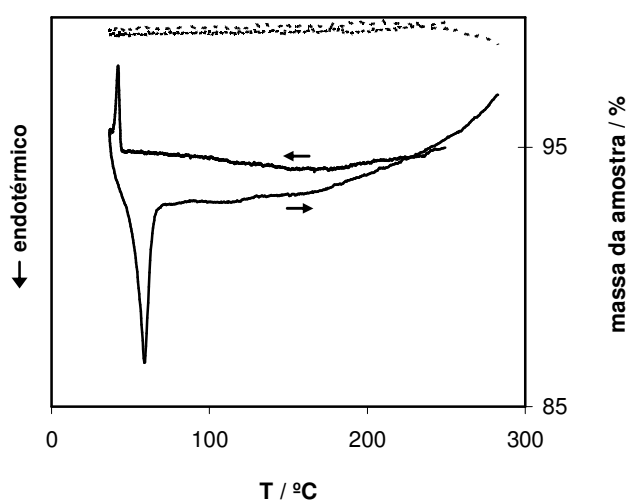
**Tabela XXII:** Resultados de análise térmica diferencial e termogravimetria acoplada para as várias composições do sistema polimérico inicial PEO<sub>n</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

n	Ciclo aquecimento-arrefecimento	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>D</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)	Tipo de efeito térmico	Perdas de massa (%)
4	1º ciclo	40.1	61.4*	-	endotérmicos	6.1
		63.6**	97.5	159.6		
		177.5	196.1	215.7		
		245.5	259.3	283.0		
	44.6	42.2	36.8	exotérmico	-	
2º ciclo	52.1	58.7	67.0	endotérmico	-	
10	1º ciclo	45.2	61.5	66.0*	endotérmicos	5.9
		66.0**	79.6	131.9		
		200.7	209.6	221.2		
		250.2	263.9	291.8		
	44.9	42.7	37.1	exotérmico	-	
2º ciclo	53.4	57.6	65.7	endotérmico	-	
15	1º ciclo	54.6	66.9	77.5*	endotérmicos	4.4
		-	-	97.1		
		217.4	225.8	235.8		
		257.4	267.8	277.9		
	45.6	43.2	37.8	exotérmico	-	
2º ciclo	53.6	59.1	67.3	endotérmico	-	
20	1º ciclo	58.4	66.4	78.7	endotérmicos	4.2
		-	86.8**	94.3		
		224.2	239.0	248.3		
		258.6	283.2	310.5		
	45.5	42.0	-	exotérmico	-	
2º ciclo	56.9	63.6	76.3	endotérmico	-	

\* - temperatura final onde se deixa de distinguir o 1º efeito térmico, devido à sobreposição do 2º efeito térmico.

\*\* - temperatura onde se começa a distinguir o 2º efeito térmico sobreposto ao 1º.

Na figura 90 é mostrada a recristalização do PEO não complexado, fundido no primeiro aquecimento (figura 89) e nova fusão no segundo aquecimento.



**Fig.90:** Traçados TGA (-----) / DTA (—) obtidos no arrefecimento e 2<sup>o</sup> aquecimento do electrólito PEO<sub>4</sub>NiI<sub>2</sub>.

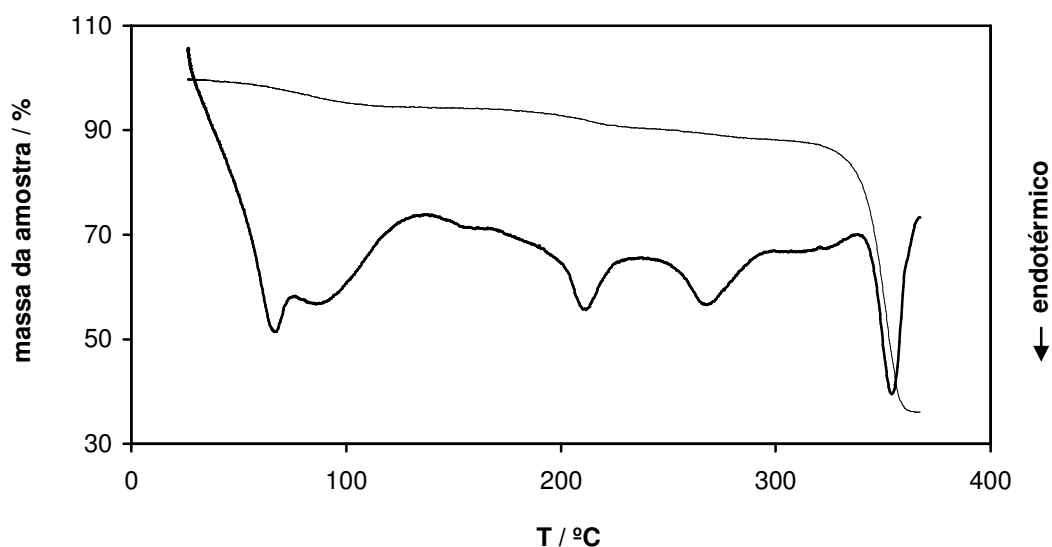
Também aqui não se vislumbra qualquer pico de fusão de outro composto cristalino. As hipóteses que se podem colocar, são como anteriormente para o caso do sistema PEO-NiCl<sub>2</sub>, ou à permanência do complexo na fase amorfa, ou o tempo ainda curto para existir cristalização ou mesmo a pequena quantidade de fase cristalina não permitir a sua detecção por esta técnica.

O comportamento térmico das outras composições do sistema PEO-NiI<sub>2</sub>, foi semelhante ao obtido para esta composição (n=4), como se pode verificar na tabela XXII atrás.

### 3.1.3.1. Estabilidade térmica

Também no caso do sistema PEO-NiI<sub>2</sub>, o sal NiI<sub>2</sub> provoca uma desestabilização no polímero PEO, por enfraquecimento das ligações C-O adjacentes à ligação de coordenação entre o Ni<sup>2+</sup> e os átomos de oxigénio etéreo. A estabilidade térmica dos electrólitos PEO<sub>n</sub>NiI<sub>2</sub> diminui relativamente à do PEO puro, que é estável até *ca.* 350-400°C, em atmosfera de N<sub>2</sub> [349, 608].

Na figura 91 é exemplificado o resultado obtido da análise térmica efectuada a uma amostra de electrólito de composição n=10, onde para além dos efeitos térmicos já referidos anteriormente (fusão do PEO não complexado e evolução de moléculas de H<sub>2</sub>O, de adsorção e de hidratação), se verifica a decomposição do electrólito, com início a 313.4°C e temperatura de decomposição de 347.4°C.



**Fig.91:** Traçado TGA (—) / DTA(—) do electrólito inicial PEO<sub>10</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Os resultados da análise termogravimétrica dos outros electrólitos deste sistema confirmaram o aumento da estabilidade térmica à medida que a concentração salina dos mesmos diminuía. Na tabela XXIII encontram-se os valores das temperaturas onde a decomposição de cada um dos electrólitos foi iniciada (T<sub>d</sub>).

**Tabela XXIII:** Valores de T<sub>d</sub> para cada uma das composições dos electrólitos do sistema PEO-NiI<sub>2</sub>.

Composição do electrólito, n	T <sub>d</sub> / °C
4	285.4
10	313.4
15	328.4
20	330.5

Os valores de temperatura da tabela XXIII para o presente sistema PEO-NiI<sub>2</sub>, podem comparar-se com as temperaturas de início de decomposição obtidas na gama 300-330°C, para os electrólitos dos sistemas PEO<sub>8-16</sub>CoBr<sub>2</sub> e PEO<sub>8-16</sub>NiBr<sub>2</sub> [22].

Comparando estes valores com os obtidos para os sistemas de zinco, PEO-ZnCl<sub>2</sub> e PEO-ZnI<sub>2</sub>, o sistema PEO-NiI<sub>2</sub> parece ser mais estável, pois as temperaturas onde se dá o início da decomposição são superiores. No entanto, este resultado não era de prever se se tiver em conta o mecanismo de degradação térmica do electrólito, referido na secção 1.1.3.2. A maior afinidade do ião Ni<sup>2+</sup> pelos átomos de oxigénio etéreo, relativamente à do ião Zn<sup>2+</sup>, torna a interacção Ni-O mais forte que a interacção Zn-O, o que deveria enfraquecer mais a estrutura macromolecular do polímero e tornar o electrólito menos estável termicamente. Jones e colaboradores, no entanto, referem que os electrólitos baseados em Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> possuem características de decomposição térmica que não são facilmente correlacionáveis com a condutividade ou outras propriedades [608].

## 3.2. Caracterização electroquímica

### 3.2.1. Condutividade iónica

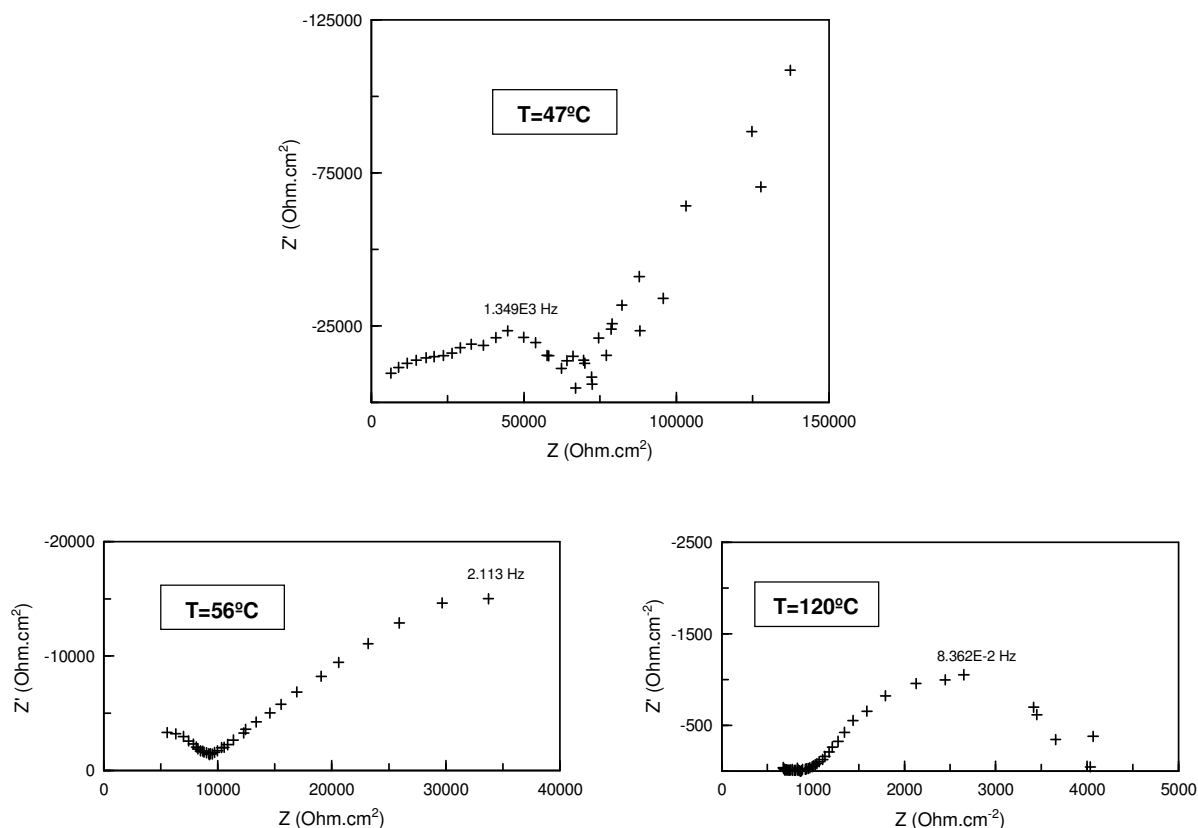
O valor da condutividade iónica dos electrólitos dos sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub> foi determinada, tal como para os sistemas anteriormente estudados, recorrendo à técnica da Espectroscopia de Impedância Electroquímica, neste caso utilizando eléctrodos não bloqueantes de níquel.

As características dos espectros de impedância no plano complexo obtidos às várias temperaturas de trabalho, foram idênticas às observadas anteriormente para os sistemas de zinco, ou seja, houve com o aumento da temperatura, diminuição e posterior desaparecimento do arco correspondente à impedância do electrólito, diminuição do arco correspondente à impedância interfacial e aparecimento gradual da impedância difusional.

Na figura 92 representam-se três espectros de impedância obtidos a temperaturas diferentes para o electrólito PEO<sub>5</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, que ilustram algumas das observações efectuadas.

Os espectros obtidos para os dois sistemas PEO-NiX<sub>2</sub> (X=Cl, I) foram também modelizados por circuitos equivalentes através do método NLLS já referido, tendo-se obtido erros associados a cada parâmetro da mesma ordem de grandeza dos obtidos nos sistemas de zinco. Os parâmetros C<sub>g</sub> e C<sub>dl</sub> foram também estimados e foram obtidos igualmente valores usuais e não compatíveis com a existência de qualquer filme de passivação à superfície do níquel.





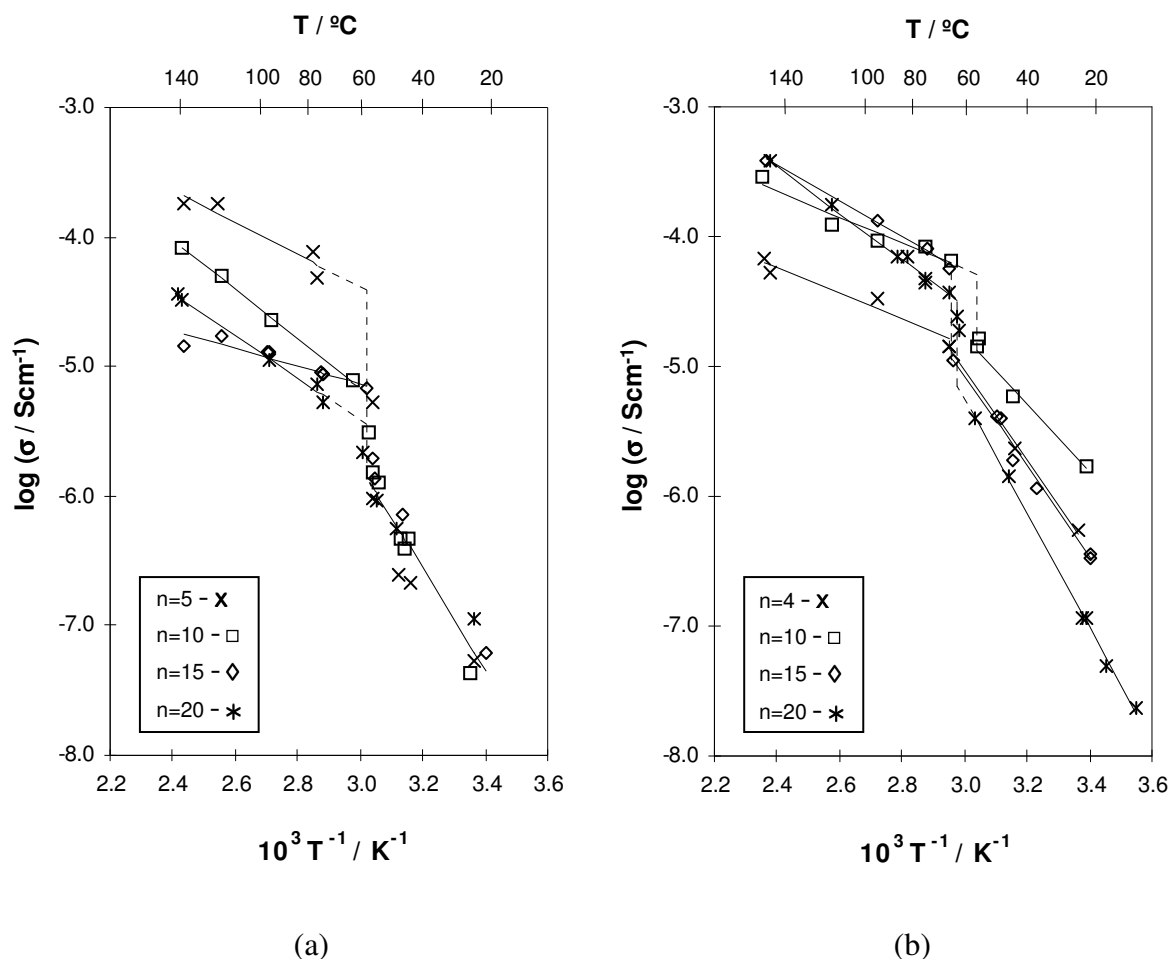
**Fig.92:** Espectros de impedância no plano complexo obtidos para a célula Ni/PEO<sub>5</sub>NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O/Ni a três temperaturas diferentes.

Nas figuras 93-(a) e 93-(b) apresentam-se as curvas da variação da condutividade com a temperatura, obtidas para os electrólitos dos sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub>, respectivamente.

Os valores de condutividade iónica encontrados para estes sistemas de níquel, vão desde os  $10^{-8}\text{Scm}^{-1}$  à temperatura ambiente até valores da ordem dos  $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$  para temperaturas próximas de  $150^{\circ}\text{C}$ , tal como para os dois sistemas de zinco estudados anteriormente.

A relação do tipo Arrhenius, com comportamento linear em duas regiões de temperaturas separadas por um valor de transição  $T_t$ , foi bem ajustada para os electrólitos dos sistemas de níquel, PEO-NiX<sub>2</sub>. O valor  $T_t$ , que no caso do sistema com cloreto de níquel está próximo de  $58^{\circ}\text{C}$  e no caso do sistema com iodeto de níquel varia entre  $56^{\circ}\text{C}$  e  $66^{\circ}\text{C}$ , corresponde à fusão do PEO não complexado, que se verificou existir em todas as composições destes sistemas (secções 3.1.2. e 3.1.3.). A fusão da fase de PEO puro resulta na formação de uma fase condutora amorfa com uma concentração salina mais baixa, pelo

que existe um aumento da mobilidade local das cadeias poliméricas. O aumento da mobilidade dos transportadores iónicos é provavelmente o factor responsável pelo aumento na temperatura de transição, da condutividade iónica.



**Fig.93:** Variação do logaritmo da condutividade iónica com o inverso da temperatura para os electrólitos dos sistemas: (a)  $\text{PEO}_n\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=1$  para  $T > 130^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$  e  $x=2$  para as temperaturas inferiores); (b)  $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Embora o mesmo não se tenha passado para o sistema  $\text{PEO-NiCl}_2$ , para o sistema  $\text{PEO-NiI}_2$  também se verificou que as variações de condutividade observadas nas temperaturas de transição estão mais ou menos correlacionadas com a quantidade de fase amorfa formada quando ocorre o processo de fusão. Para o electrólito mais concentrado,  $\text{PEO}_4\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , que é o que contém à temperatura ambiente menos quantidade de PEO não complexado, a transição é mínima. Nos electrólitos mais diluídos, com composições  $n=15$  e  $n=20$ , as quantidades de PEO não complexado são mais elevadas e é onde se verifica,

embora com pouca diferença para o electrólito de composição n=10, o maior nível de transição.

O sistema de níquel, PEO<sub>8</sub>NiBr<sub>2</sub>, estudado por Huq e Farrington, comportou-se de modo semelhante aos estudados nesta secção, com o aparecimento também de um aumento notório da condutividade a cerca de 60°C, como resultado da fusão do PEO não complexado [99, 569].

Os valores de energia de activação, E<sub>a</sub>, encontrados acima e abaixo de T<sub>t</sub>, para os dois sistemas de níquel, encontram-se na tabela XXIV e são da mesma ordem de grandeza dos valores de E<sub>a</sub> encontrados para os sistemas de zinco (electrólitos PEO-ZnX<sub>2</sub>) onde se aplicou a equação de Arrhenius, indicando que a facilidade de condução iónica é idêntica em ambos os sistemas.

**Tabela XXIV:** Valores de energia de activação, E<sub>a</sub>, obtidos acima e abaixo da temperatura de transição, T<sub>t</sub>, para os electrólitos dos sistemas PEO<sub>n</sub>NiCl<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O (x=1 para T>130°C-140°C e x=2 para as temperaturas inferiores) e PEO<sub>n</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O.

Electrólito polimérico	n	E <sub>a</sub> (kJmol <sup>-1</sup> )	
		E <sub>a</sub> (T<T <sub>t</sub> )	E <sub>a</sub> (T>T <sub>t</sub> )
PEO <sub>n</sub> NiCl <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	5	68 ± 13	29 ± 7
	10	94 ± 11	36 ± 4
	15	77 ± 12	13 ± 2
	20	56 ± 5	31 ± 6
PEO <sub>n</sub> NiI <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	4	66 ± 9	19 ± 5
	10	50 ± 10	19 ± 2
	15	67 ± 5	26 ± 4
	20	85 ± 6	34 ± 2

Do mesmo modo, nos sistemas de níquel, os maiores valores de E<sub>a</sub> obtidos abaixo de T<sub>t</sub>, reflectem a maior dificuldade de condução na presença de fases cristalinas, neste caso, o PEO não complexado e a maior facilidade quando se dá a fusão deste, diminuindo os valores de E<sub>a</sub> acima de T<sub>t</sub> e tornando-se a condutividade menos dependente da temperatura.

Note-se que a relação linear encontrada entre  $\sigma$  e a temperatura, acima da temperatura de transição, para ambos os sistemas, deverá ser caracterizada como “aparentemente Arrhenius”, uma vez que nesta gama de temperaturas os sistemas se encontram totalmente amorfos. Deveria ser a equação VTF a que melhor descreveria o comportamento da condutividade iônica dos electrólitos relativamente à sua dependência com a temperatura, mas dada a gama limitada de valores nesta zona, não é notada a sua natureza curvilínea.

A evolução da condutividade dos electrólitos PEO-NiX<sub>2</sub> com o valor da composição mostra que abaixo da temperatura de fusão do PEO não complexado, é de um modo geral e muito visivelmente no sistema PEO-NiI<sub>2</sub>, uma composição intermédia, a que representa maiores valores de condutividade. Dados os parâmetros que influenciam directamente o valor da condutividade iônica de um sistema polimérico e que variam com a concentração salina em sentidos opostos, pode afirmar-se que existe um equilíbrio entre o número de transportadores iônicos que fazem aumentar a condução iônica e a sua mobilidade que diminui com a concentração salina. Acima de T<sub>t</sub>, enquanto que no sistema PEO-NiCl<sub>2</sub>, é, tal como nos sistemas de zinco, o electrólito mais concentrado, com n=5, o que apresenta valores de condutividade mais elevados, no PEO-NiI<sub>2</sub>, esta propriedade apresenta os menores valores para n=4.

Para este último sistema e para o baseado em cloreto de níquel mais visivelmente abaixo da temperatura de transição, verifica-se, como em muitos outros [29, 112, 113, 191, 345, 578-580, 621], que a variação de condutividade iônica com a concentração salina é muito pequena. A existência de agregação iônica que foi demonstrada noutros trabalhos com vários sistemas de sais de níquel, nomeadamente em PEO-Ni(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, com n=3-24 [199], em PEO<sub>8</sub>NiBr<sub>2</sub> [176] e em PEO<sub>n</sub>NiBr<sub>2</sub>, com n=8-64 [677], tendo sido identificado neste último trabalho a existência de agregados NiBr<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pode explicar esta observação. O mecanismo veicular que existe com a agregação faz aumentar a mobilidade iônica, pelo que  $\sigma$  aumenta, mas por outro lado, a diminuição da concentração de iões simples móveis, provoca a conseqüente diminuição da mobilidade iônica, pois estes são mais móveis que os agregados, pelo que a condutividade diminui através deste parâmetro. Com o aumento da concentração salina, o aumento de reticulação iônica entre os catiões e o átomo de oxigénio etéreo do PEO também se torna mais atenuado, devido à menor proporção de iões livres/agregados existente.

Comparando os valores de condutividade iônica entre os dois sistemas de níquel, pode verificar-se que de um modo geral, o sistema PEO-NiI<sub>2</sub> apresenta valores superiores aos do sistema PEO-NiCl<sub>2</sub>. Parece existir um efeito do anião, provocando a existência de

mais iões livres Ni<sup>2+</sup> e I<sup>-</sup>, e menos agregados Ni<sub>n</sub><sup>2-n</sup>, relativamente aos existentes no sistema com cloreto de níquel, devido à maior polarizabilidade do ião I<sup>-</sup> em relação à do ião Cl<sup>-</sup>. Existe assim uma maior estabilidade dos agregados com o ião cloreto. O maior número de transportadores iónicos mais móveis parece ter um papel de prevalência no nível de condução iónica conseguido para o sistema PEO-NiI<sub>2</sub>.

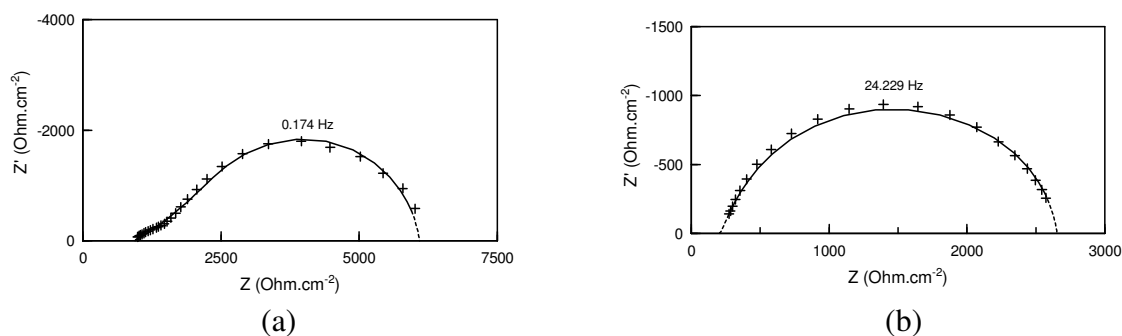
Verificar-se-à adiante que a condutividade é essencialmente aniónica, pelo que o anião tem um papel mais influente que o catião nos valores de condutividade obtidos.

Também no sistema poli(succinato de tetrametileno) complexado com os sais NaI e NaCl, o estudo da condutividade dos electrólitos levou a valores superiores para o sistema com o iodeto de sódio [389].

O efeito aniónico nos valores de condução iónica em sistemas poliméricos baseados em redes de poliéteres com sais de amónio quaternário, esteve igualmente presente, revelando valores superiores para os sistemas com iodeto, relativamente aos sistemas com brometo ou cloreto [678].

### 3.2.2. Números de transferência catiónica

Os números de transferência catiónica dos electrólitos dos sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub> foram estimados através da aplicação da equação (80) descrita na secção 1.2.3., determinando-se os parâmetros, resistência do electrólito, R<sub>b</sub> e largura do arco difusional, Z<sub>d</sub>(0), através da aplicação da técnica a.c. de Espectroscopia de Impedância Electroquímica, com eléctrodos não bloqueantes de níquel. Mais uma vez foi efectuado o ajuste de circuitos equivalentes pelo método NLLS aos espectros de impedância obtidos, apresentando-se nas figuras 94-(a) e 94-(b), resultados representativos obtidos para as células contendo electrólitos PEO-NiI<sub>2</sub> em duas composições diferentes.



**Fig.94:** Espectros de impedância no plano complexo a 66°C para: (a) Ni/PEO<sub>4</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O/Ni; (b) Ni/PEO<sub>15</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O/Ni. (+) Dados experimentais; (—) Resultados do ajuste NLLS; (----) Extrapolação da simulação (NLLS).

Os valores de número de transferência catiónica obtidos a várias temperaturas para os dois sistemas de níquel encontram-se na tabela XXV com os erros associados originários do processo de simulação usado.

**Tabela XXV:** Estimativas dos números de transferência catiónica em função da temperatura, para amostras de electrólitos dos sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub>. Os números de moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratação, x, para os electrólitos com cloreto de níquel são: x=1 para T>130°C (n=15, 20) e para T>140°C (n=5, 10), e x=2 para as temperaturas inferiores.

PEO <sub>n</sub> NiCl <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O			PEO <sub>n</sub> NiI <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O		
n	T / °C	T <sub>+</sub>	n	T / °C	T <sub>+</sub>
<b>5</b>	47	0.11 ± 0.05	<b>4</b>	24	0.028±0.001
	56	0.113 ± 0.006		66	0.129±0.002
	64	0.23±0.07		94	0.27±0.02
	120	0.20±0.01		147	0.16±0.05
	138	0.07±0.02		152	0.075±0.007
<b>10</b>	24	0.07±0.01	<b>10</b>	22	0.069±0.008
	44	0.097±0.005		44	0.22±0.05
	77	0.054±0.003		74	0.007±0.001
	95	0.0807±0.0009		94	0.0041±0.0005
	120	0.150±0.007		142	0.030±0.005
<b>15</b>	46	0.025±0.003	<b>15</b>	21	0.135±0.002
	64	0.044±0.008		66	0.24±0.05
	97	0.12±0.01		74	0.0270±0.0001
	139	0.226±0.009		94	0.006±0.002
<b>20</b>	24	0.020±0.008	<b>20</b>	150	0.017±0.002
	65	0.11±0.02		32	0.054±0.002
	96	0.12±0.03		75	0.061±0.006
	141	0.20±0.01		86	0.0022±0.0006
				102	0.005±0.001
		115	0.006±0.001		
		148	0.027±0.007		

Os resultados, com valores de  $T_+$  muito baixos, indicam que são os aniões, os principais responsáveis pelo transporte de carga. A forte coordenação do ião  $Ni^{2+}$  com os átomos de oxigénio, quer das moléculas de água, quer dos átomos de oxigénio etéreo, resultam na difícil mobilidade do catião, sendo os aniões,  $Cl^-$  ou  $I^-$ , que ficam mais libertos para a condução iónica. Para além destes, a possibilidade de existência de agregação iónica, dá origem a que as espécies  $NiX_3^-$  e  $NiX_4^{2-}$  tenham também o seu contributo elevado para a diminuição do valor de  $T_+$ . Cai e Farrington referem que para concentrações acima de  $n=30$  nos electrólitos  $PEO_nNiBr_2$ , a quantidade de iões  $NiBr_4^{2-}$  prevalece sobre a quantidade de iões livres  $Br^-$  e a condutividade é devida à mobilidade daquele ião complexo [677].

O estudo do número de transporte do electrólito  $PEO_8NiBr_2$  obtido após a sua secagem a elevadas temperaturas, deu origem também à categorização do electrólito como essencialmente condutor aniónico puro acima de 120°C [99].

Outros sistemas baseados em complexos PEO-sal de catião divalente apresentaram igualmente um comportamento de transporte aniónico como os contendo sais de  $Mg^{2+}$  [96], de  $Ca^{2+}$  [106] e de  $Co^{2+}$  [22]. Em todos eles, os valores de número de transferência catiónica encontravam-se geralmente abaixo de 0.05, havendo aparentemente ligações electrostáticas muito fortes com as cadeias poliméricas do PEO.

Igualmente as medidas de número de transferência catiónica efectuadas ao sistema PEO- $La(ClO_4)_3$ , indicaram a imobilidade do ião  $La^{3+}$ , consistente com a sua classificação como um catião “duro” [607].

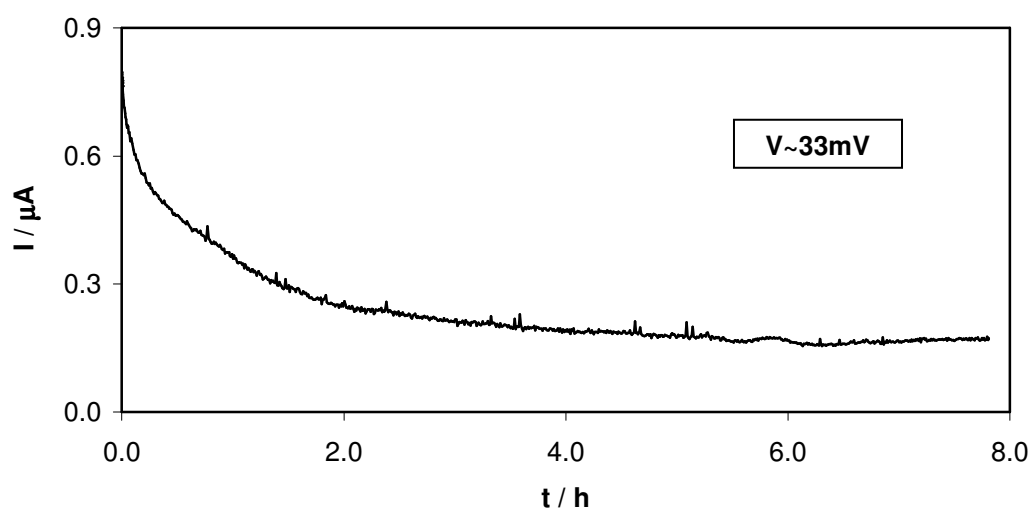
Como se referiu anteriormente, a semelhança entre o poder dador electrónico de um éter e da água, pode dar indicações comparativas para a mobilidade catiónica, em polímeros com átomos de oxigénio etéreo como o PEO. As medidas de velocidade de troca de moléculas de água ligantes efectuadas por Eigen, localizam o ião  $Ni^{2+}$  no diagrama da figura 60 (secção 1.2.3.) na zona onde estão situados os catiões considerados imóveis [7]. Os valores baixos de  $T_+$  estimados para os sistemas PEO-NiCl<sub>2</sub> e PEO-NiI<sub>2</sub> estão assim de acordo com a baixa labilidade das ligações  $Ni^{2+}$ -PEO e  $Ni^{2+}$ -H<sub>2</sub>O dada pelo diagrama referido.

A técnica de polarização potenciostática aplicada em combinação com as medidas de impedância a.c., desenvolvida por Watanabe e colaboradores [443] e sugerida também por Bruce e Vincent [442], foi aplicada, para confirmação dos resultados anteriores, a um dos electrólitos de níquel sintetizados, o  $PEO_{10}NiI_2 \cdot 4H_2O$  a 56°C.

A equação utilizada foi a equação (89) (secção 1.2.3.) e os valores da resistência do electrólito e resistência à transferência de carga foram obtidos pela técnica EIS aplicada antes da realização das polarizações d.c., que forneceram o valor da corrente de estado

estacionário,  $I(\infty)$ . Foi efectuado de seguida a obtenção de novo espectro de impedâncias a.c., tendo-se verificado que não variou significativamente relativamente ao obtido antes da polarização. Optou-se assim, para outra estimativa do valor de  $T_+$ , pelo método de Watanabe e não pelo método de Evans e colaboradores [444], que tem em conta a possibilidade de existência de camadas de passivação com variação do valor da resistência interfacial, pois implica menos medidas de impedância, portanto menos moroso e mais prático.

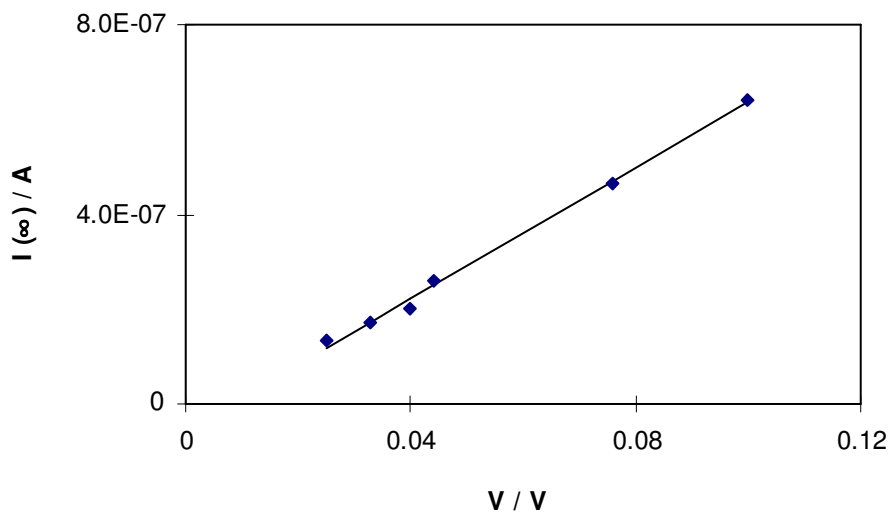
Foram efectuados ensaios d.c. com aplicação de vários valores de tensão, representando-se na figura 95 uma das curvas da corrente em função da tempo obtidas. O exemplo mostra a polarização potencioestática com aplicação de uma tensão de aproximadamente 33mV, efectuada à célula referida, verificando-se que a corrente de estado estacionário é atingida apenas ao fim de quase 8h.



**Fig.95:** Variação da corrente com o tempo durante o ensaio de polarização potencioestática, com aplicação de uma tensão de cerca de 33mV à célula Ni/PEO<sub>10</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O/Ni, a 56°C.

Representando graficamente os vários valores de  $I(\infty)$  obtidos em cada um dos ensaios potencioestáticos em função da tensão aplicada (figura 96), verificou-se a obtenção de uma correlação linear (coeficiente de correlação de 0.989), sendo portanto a corrente óhmica até aos 100mV. Mais uma vez, este alargamento da gama linear é justificado [445, 446, 450] pela não idealidade e pela existência de agregação iónica no sistema de níquel estudado.





**Fig.96:** Corrente de estado estacionário,  $I(\infty)$ , em função da tensão aplicada,  $V$ , para a célula com o electrólito polimérico PEO<sub>10</sub>NiI<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, a 56°C.

O valor do número de transferência catiónica estimado foi de 0.007 o que confirma a condução maioritariamente aniónica deste electrólito do sistema de níquel, resultado a que se tinha chegado através da utilização da técnica de impedância electroquímica a.c. apenas (método, atrás descrito, de Sørensen e Jacobsen [436]).

## 4. Baterias de Electrólito Polimérico

### 4.1. Constituição da célula

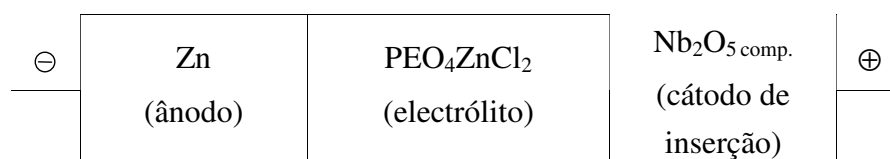
A melhor maneira de avaliar o comportamento de um electrólito polimérico designado para aplicação numa bateria, é fazer testes a baterias contendo esse material como electrólito.

O estudo da bateria polimérica foi efectuado a células de Zn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5 comp.</sub> (compósito), usando-se PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub> como electrólito polimérico e uma temperatura de trabalho de 55°C. A escolha deste electrólito baseou-se no melhor conjunto de características electroquímicas obtido, nomeadamente, na condutividade iónica, no número de transferência catiónica e na estabilidade electroquímica, após estudos dos sistemas PEO-MX<sub>2</sub> (M=Zn, Ni; X=Cl, I) atrás apresentados.

Embora a condutividade iónica fosse maior para temperaturas superiores, a estabilidade electroquímica, nomeadamente a tensão de decomposição do electrólito, era menor, pelo que se escolheu a temperatura de 55°C para temperatura de trabalho nos ensaios a efectuar à bateria.

O electrólito PEO<sub>4</sub>ZnI<sub>2</sub> apresentava igualmente boas características electroquímicas para a sua utilização nos testes a efectuar, mas a maior dificuldade em obter filmes homogéneos e com boa estabilidade mecânica deste electrólito, levou à escolha do PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>.

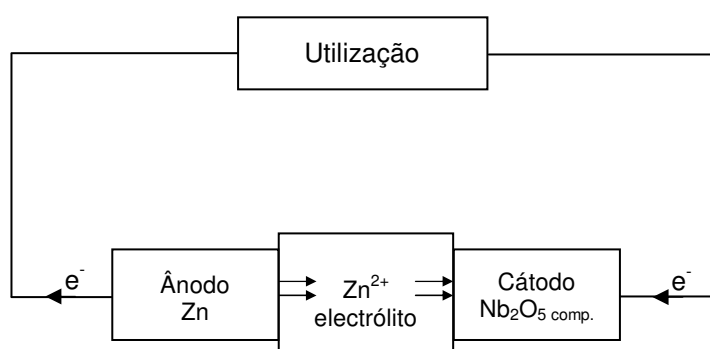
A célula, que se pode designar de gerador electroquímico pois permite converter a energia química em energia eléctrica, esquematiza-se do modo seguinte:



É constituída por 3 elementos: o ânodo, o electrólito e o cátodo. De um modo geral, aniões, catiões e electrões coabitam no gerador, podendo-se associar o ânodo a um reservatório dador de electrões e catiões, o electrólito a um condutor de aniões e catiões e o cátodo a um aceitador de catiões e electrões. Neste caso, o cátodo é chamado cátodo de inserção pois é composto por um material que devido à sua estrutura, permite a introdução de iões do electrólito na sua rede cristalina, através de um processo electroquímico.

O cátodo de inserção permite a troca iónica e electrónica e idealmente é um condutor misto, tanto de iões como de electrões, capaz de acumular o maior número possível de sítios livres para o acolhimento desses iões, sem modificar consideravelmente a sua estrutura.

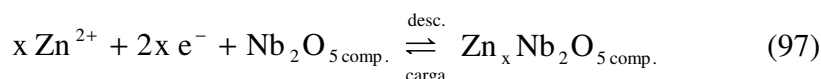
Geralmente, quando o mecanismo é reversível, isto é, quando os iões saem da estrutura do composto onde estavam inseridos, regressando ao electrólito, o cátodo é chamado de intercalação e a bateria é recarregável. O esquema simplificado deste tipo de gerador electroquímico está representado na figura 97, mostrando-se o processo de descarga. Na recarga, o sentido das correntes iónica e electrónica, é obviamente invertido.



**Fig.97:** Representação esquemática do funcionamento da célula electroquímica  $\ominus\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{comp.}}\oplus$  durante a descarga.

O gerador corresponde assim a uma cadeia electroquímica caracterizada por uma continuidade do transporte catiónico, desde um dos eléctrodos até ao outro. Durante a descarga, a energia eléctrica libertada é igual à alteração de energia química do sistema, sendo a corrente iónica que circula no electrólito, trocada por corrente electrónica nos eléctrodos terminais.

No caso presente, podem-se representar as reacções electroquímicas que ocorrem nos processos de descarga e carga da bateria como:



Na descarga, o zinco é dissolvido no ânodo, à medida que os iões  $\text{Zn}^{2+}$  são transportados através do electrólito polimérico até ao cátodo, onde são inseridos no eléctrodo de inserção (ou intercalação). Na carga da bateria, o processo inverte-se,

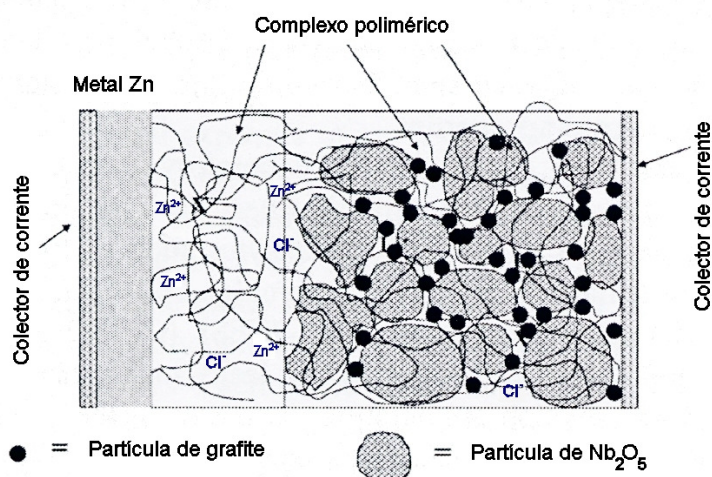
ocorrendo a redução de iões  $Zn^{2+}$  na interface zinco/electrólito e passando um número equivalente de iões  $Zn^{2+}$  do material de inserção para o electrólito.

O  $Nb_2O_5$  comp. (compósito) consiste numa mistura de pentóxido de nióbio puro,  $Nb_2O_5$ , com o electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  e grafite, estes dois últimos compostos com funções de melhoramento do desempenho da bateria construída. O electrólito polimérico adicionado é importante para permitir, por um lado, o aumento da superfície de troca eléctrodo/electrólito, e por outro, para dar consistência mecânica ao material, não deixando que as partículas existentes se desliguem entre si.

A deformação causada pelas alterações de volume das partículas de  $Nb_2O_5$  quando se dá a inserção dos iões na sua estrutura e a sua posterior desinserção, não é permanente, pois devido ao seu carácter elastómero, o electrólito adicionado flui, ajustando-se a estas alterações de volume.

Para além destas funções, o electrólito polimérico reforça o carácter iónico e a migração dos iões efectua-se em todo o eléctrodo, reduzindo-se a sobretensão causada pelo transporte de massa.

A adição de grafite, material condutor electrónico, baseou-se principalmente no facto do  $Nb_2O_5$  estequiométrico ter uma condutividade electrónica bastante baixa [679, 680], pelo que o carácter de condução mista do cátodo de inserção tinha de ser aumentado, garantindo o contacto electrónico entre todas as partículas e o colector de corrente. Na figura 98 é evidenciado de um modo esquemático como estarão distribuídos os compostos constituintes do eléctrodo de inserção,  $Nb_2O_5$  comp.



**Fig.98:** Representação esquemática da célula  $Zn/PEO_4ZnCl_2/Nb_2O_5$  comp., mostrando-se as partículas activas do material de inserção  $Nb_2O_5$  e as partículas de grafite, com o electrólito polimérico,  $PEO_4ZnCl_2$ , na sua interligação.

De modo a otimizar a composição do cátodo de inserção a usar nos testes à bateria, efectuou-se um estudo prévio através da comparação de resultados de descargas efectuadas a várias células  $Zn/Nb_2O_5$  comp. a  $55^\circ C$ , com percentagens diferentes em grafite e em  $Nb_2O_5$  puro no composto  $Nb_2O_5$  comp.

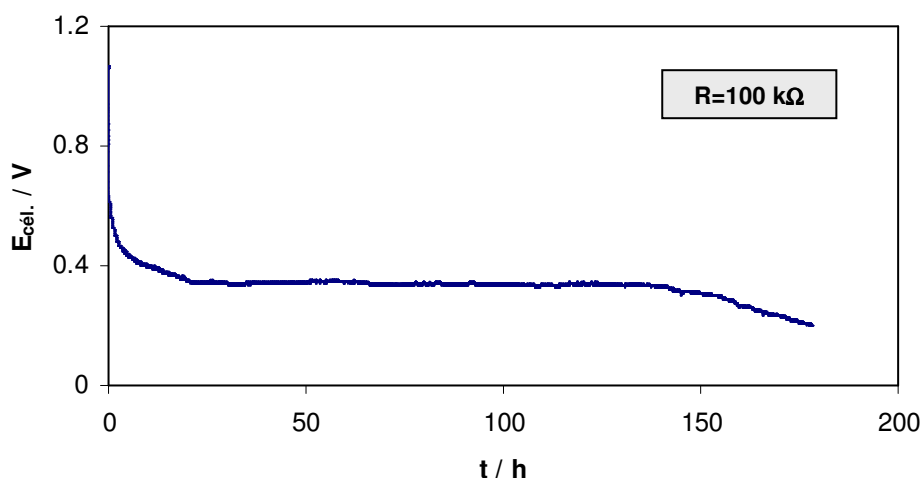
Usaram-se dois regimes de descarga diferentes: num utilizou-se uma carga de  $100k\Omega$  e deixou-se a célula descarregar até o seu potencial de célula cair para um valor de  $0.2V$  (valor onde a tensão da bateria começava a diminuir com uma maior velocidade) e noutra aplicou-se uma corrente constante de  $30\mu A$ , deixando as células descarregar apenas durante 1 hora.

A temperatura das células após a sua montagem, foi elevada para o valor de ensaio desejado,  $55^\circ C$ , tendo havido um tempo de equilíbrio das mesmas em condições de circuito aberto de cerca de 1 hora antes de se iniciar cada descarga. Durante este período a tensão da célula permaneceu constante, e o seu valor,  $V_{ca}$ , caiu na gama  $1.0-1.1V$ . Este valor inicial de tensão da célula em circuito aberto, encontra-se na tabela XXVI, juntamente com os outros resultados. Como exemplo do tipo de perfil das descargas obtidas, apresenta-se na figura 99, a descarga da célula com a composição A da referida tabela.

**Tabela XXVI:** Resultados das descargas efectuadas a células  $Zn/Nb_2O_5$  comp. a  $55^\circ C$ , com composições do  $Nb_2O_5$  comp. diferentes, mantendo-se 10% de  $PEO_4ZnCl_2$  adicionado em cada um dos cátodos.

Composição $Nb_2O_5$ comp.	grafite	$Nb_2O_5$	Regime de descarga				
			$100k\Omega$ <sup>(1)</sup>			$30\mu Acm^{-2}$ <sup>(2)</sup>	
			$V_{ca}$ (V) <sup>(3)</sup>	$E_{desc.}$ (V) <sup>(4)</sup>	Q ( $\mu Ah$ ) <sup>(5)</sup>	$V_{ca}$ (V) <sup>(3)</sup>	$E_{cél.}$ (1h) (V) <sup>(6)</sup>
A	10%	80%	1.07	0.34	612	1.02	0.41
B	15%	75%	-	-	-	1.08	0.45
C	25%	65%	1.06	0.42	594	1.09	0.49
D	50%	40%	1.05	0.37	299	-	-

- (1) Valor da resistência usada como carga
- (2) Valor da densidade de corrente descarga
- (3) Tensão da célula em circuito aberto
- (4) Tensão média de descarga da célula
- (5) Capacidade de descarga da célula
- (6) Tensão da célula ao fim de 1 hora de descarga



**Fig.99:** Variação do potencial da célula durante a descarga de uma bateria Zn/PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5 comp.</sub> a 55°C, através da aplicação de uma carga de 100kΩ. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5 comp.</sub> foi composto por: 80% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10% de grafite e 10% de PEO<sub>4</sub>ZnCl<sub>2</sub>.

O valor da capacidade,  $Q$ , da tabela XXVI, calculado para os ensaios com a carga de 100kΩ, foi obtido pela relação  $Q = \frac{1}{R_e} \int E_{cél.}(t) dt$ , onde  $R_e$  é o valor da carga externa, neste caso 100kΩ e  $t$ , caso 100kΩ e  $t$ , o tempo de descarga da célula, interrompida para  $E_{cél.} = 2V$ .

O tipo de perfil obtido está de acordo com o facto de que quando uma resistência finita é ligada a uma célula, a corrente começa a fluir e as condições de equilíbrio são destruídas, havendo um desvio de  $E_{cél.}$  relativamente ao seu valor máximo (valor termodinâmico). A partir do instante inicial da descarga, começam a fazer-se sentir as sobretensões *óhmicas* (devido ao fluxo de corrente através do electrólito e interfaces eléctrodo/electrólito) e as sobretensões superficiais e de concentração, esta última a ter o seu efeito para tempos superiores, quando já houve tempo para os gradientes de concentração se estabelecerem. Após a queda inicial da tensão da célula, segue-se uma diminuição gradual deste parâmetro, correspondente à redução do potencial do eléctrodo de Nb<sub>2</sub>O<sub>5 comp.</sub> à medida que reage com o zinco, podendo ter também contribuição do aumento do potencial do ânodo. Verificar-se-à adiante que assim acontece.

Os resultados da capacidade de descarga obtidos são comparáveis e até superiores aos de outras células que utilizam o mesmo ânodo. Enquanto que na descarga da célula Zn/PEO<sub>15</sub>Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiS<sub>2</sub>, uma corrente de 0.5μA pôde ser mantida durante 300h e utilizando o cátodo V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, a mesma corrente pôde também ser mantida mas apenas por 100h

[681], na célula A do presente trabalho, a descarga efectuou-se com uma corrente constante de *ca.*  $3.4\mu\text{A}$  durante 120h.

O valor de tensão em circuito aberto das células ensaiadas é também comparável com o obtido (1.1V) por 2 tipos de células estudadas noutro trabalho utilizando o zinco como ânodo: as células  $\text{Zn/PEO}_{12}\text{ZnCl}_2/\text{poli}(\text{metil-anilina})$  e  $\text{Zn/PEO}_4.\text{KI}.2\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$  [682]

Do mesmo modo, as baterias  $\text{Zn/NbS}_3$  e  $\text{Zn}/(\text{CH}_3)_4\text{NI}_5$  apresentaram valores de  $V_{ca}$  de 1.05V [683] e 1.06V [684], respectivamente.

O cátodo de inserção escolhido a usar nos testes da bateria foi o de composição C (65% em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro, 25% em grafite e 10% em  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ ), pois foi o que reuniu no conjunto das descargas efectuadas, as melhores características. Nos ensaios com  $R=100\text{k}\Omega$ , obteve-se uma capacidade de descarga superior com este cátodo e quando se utilizou  $i=30\mu\text{Acm}^{-2}$  na descarga, foi também com esta composição que se conseguiu uma tensão média de descarga mais elevada, o que dá origem a uma energia específica também mais elevada para a bateria.

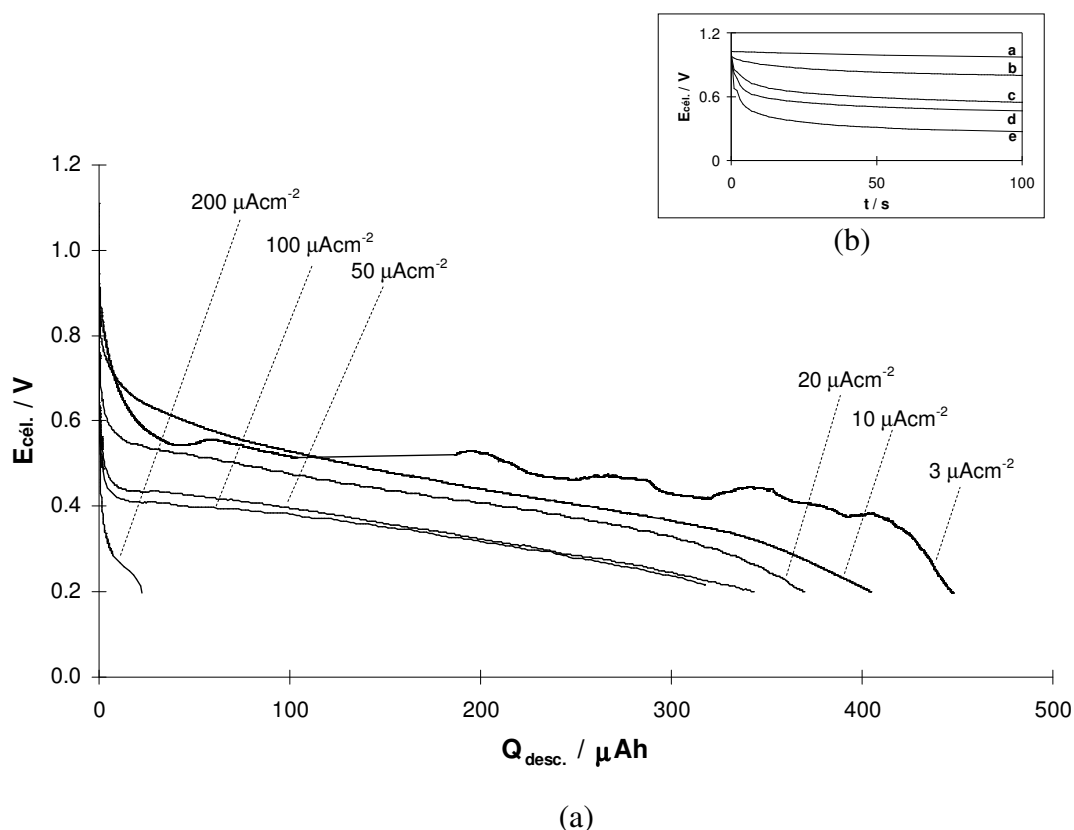
Verifica-se, pela observação da tabela XXVI, que o cátodo de composição D tem um valor de Q muito mais baixo que nos de composição A ou C, devido seguramente à menor quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro do compósito, fazendo diminuir grandemente os caminhos para a condução iónica e descarregando muito mais rapidamente.

O maior valor de tensão da célula obtida ao fim de uma hora à medida que a percentagem de grafite aumenta nos ensaios a  $30\mu\text{Acm}^{-2}$ , pode ser atribuído à diminuição da resistência interna da bateria com o aumento do material condutor electrónico.

### 4.2. Características da descarga

De modo a avaliar-se a capacidade da bateria relativamente à velocidade de descarga e a escolher-se quais os regimes desta mais adequados para os testes de ciclagem (ciclos de carga e descarga) a efectuar posteriormente procedeu-se a descargas galvanostáticas de várias células, cada uma com utilização de uma densidade de corrente diferente, até o potencial das células atingir os 0.2V.

Na figura 100 encontram-se os resultados obtidos, tendo-se convertido (na figura 100-(a)) o eixo do parâmetro tempo em capacidade, de modo a melhor comparar a eficiência dos diferentes regimes de descarga.



**Fig.100:** (a) Capacidades de descarga da célula  $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{comp}}$  a várias densidades de corrente; (b) Tensão da célula em função do tempo para a parte inicial da descarga a:  $3\mu\text{Acm}^{-2}$ -a;  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ -b;  $50\mu\text{Acm}^{-2}$ -c;  $100\mu\text{Acm}^{-2}$ -d;  $200\mu\text{Acm}^{-2}$ -e.

Todos os perfis potencial/carga (capacidade de descarga), mostram no início da descarga a polarização devida à queda *ohmica* e sobretensões superficiais, verificando-se o seu aumento com o aumento da densidade de corrente,  $i$ . Este decaimento imediato do valor de  $E_{\text{cél.}}$  para um valor inferior é mostrado na figura 100-(b). A capacidade de descarga ( $Q_{\text{desc.}}$ ) para os ensaios efectuados a densidades de corrente constante entre  $3\mu\text{Acm}^{-2}$  e  $100\mu\text{Acm}^{-2}$ , diminui lentamente com o aumento de  $i$ .

Embora se tenha conseguido uma capacidade de descarga de  $317\mu\text{Ah}$  para o ensaio efectuado com uma densidade de corrente constante de  $100\mu\text{Acm}^{-2}$ , a capacidade de descarga para o ensaio efectuado a  $200\mu\text{Acm}^{-2}$  foi de apenas  $23\mu\text{Ah}$ . Esta grande diminuição do valor de  $Q_{\text{desc.}}$  e o desvio acentuado observado na curva podem ficar a dever-se a uma polarização de concentração relacionada com uma diminuição dos sítios “aceitadores” do cátodo ou dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  móveis, na interface electrólito/óxido.

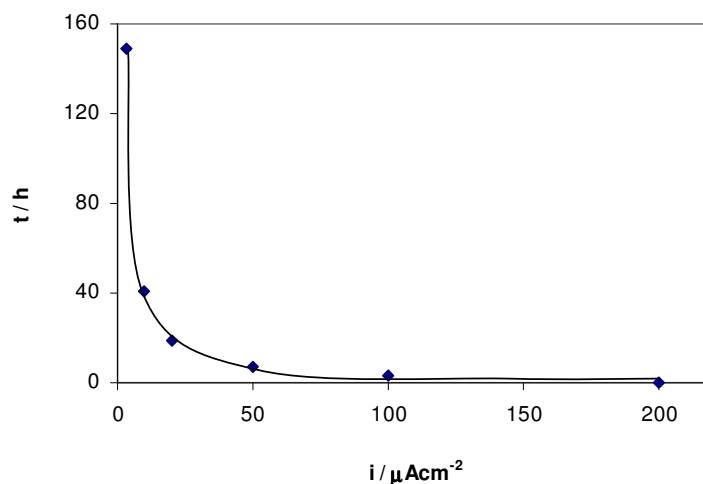


O valor não muito elevado do número de transferência catiónica, que se verificou ser de 0.4 para 55°C ou provavelmente negativo (se se tiver em conta que é a teoria das soluções concentradas que se aplica, como referido na secção 1.2.2.) pode ser responsável por gradientes elevados de concentração que se estabelecem na célula deixando o electrólito (do eléctrodo positivo compósito) que se encontra mais longe da interface electrólito/cátodo com poucos iões  $Zn^{2+}$ . Logo que estes são inseridos, a concentração dos catiões chega a 0 e o material activo remanescente nestas regiões torna-se inacessível diminuindo rapidamente a percentagem de utilização do cátodo.

Para além disto, os valores negativos de número de transferência catiónica indicam a existência de espécies carregadas negativamente (como por exemplo os iões  $ZnCl_3^-$  e  $ZnCl_4^{2-}$ ), mais móveis que os catiões livres  $Zn^{2+}$  ou pares iónicos carregados positivamente ( $ZnCl^+$ ). Aqueles aniões quando sujeitos à influência de corrente, movem-se, no entanto, na direcção “errada”, pois dirigem-se para o eléctrodo negativo durante a descarga e para o eléctrodo positivo durante a carga. Para um determinado tempo limitado, a difusão salina que acontece devido ao desenvolvimento de gradientes de concentração, compensa a migração iónica e a descarga prossegue. Para tempos superiores e principalmente para velocidades de descarga elevadas, pode ocorrer precipitação num dos eléctrodos causando polarização.

Embora o principal factor responsável pela incompleta utilização do material activo a elevadas velocidades de descarga seja o gradiente de concentração que se desenvolve, as quedas óhmicas (relacionadas com o valor de condutividade iónica) que aumentam ao longo da descarga à medida que a frente da reacção se propaga para a zona do cátodo mais afastada da interface electrólito/eléctrodo, são também uma fonte de sobretensão que fazem diminuir a utilização do material activo. Os iões  $Zn^{2+}$  têm de percorrer distâncias mais elevadas no electrólito para alcançar a frente da reacção, causando o aumento do declive das curvas de descarga a elevadas velocidades de descarga, por distribuição de corrente não uniforme. A diminuição não linear do tempo de descarga com a densidade de corrente utilizada (figura 101) é consistente com a diminuição da profundidade de penetração dos iões  $Zn^{2+}$  no óxido do cátodo compósito, e é consequência tanto da condutividade do electrólito como do cátodo. Os iões  $Nb^{5+}$  são reduzidos preferencialmente à superfície do cátodo adjacente ao ânodo de zinco.

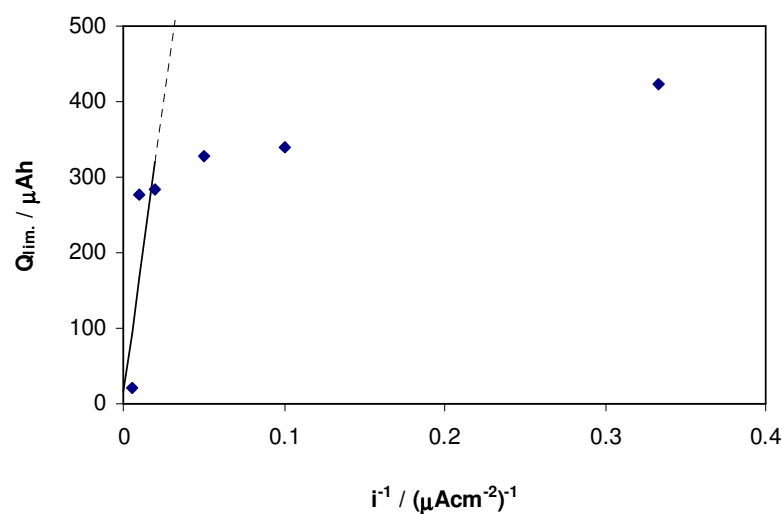
Outras contribuições para a sobretensão a elevadas velocidades de descarga, são a possibilidade da cinética no interior do eléctrodo positivo não ser elevada (ou seja, difusão iónica no óxido lenta) e o tamanho de partículas do óxido não ser suficientemente baixo (10-50µm de diâmetro [685]), o que poderá provocar sobretensão superficial e polarização de concentração no interior das partículas do material activo do cátodo.



**Fig.101:** Tempo de descarga vs. densidade de corrente para a célula  $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $55^\circ\text{C}$ . A linha contínua indica uma relação do tipo exponencial.

De modo a confirmar-se a situação de controlo por difusão na célula [554] a carga crítica, é determinada pelo ponto de inflexão das curvas de descarga às várias densidades de corrente,  $i$ .

Verifica-se na figura 102 que pode ser encontrada uma relação de proporção entre essa carga limite,  $Q_{\text{lim}}$ , e  $i^{-1}$ , acima de valores de densidade de corrente de  $50\mu\text{Acm}^{-2}$ , sugerindo-se que para 50, 100 e  $200\mu\text{Acm}^{-2}$ , existe um comportamento na célula limitado por difusão.

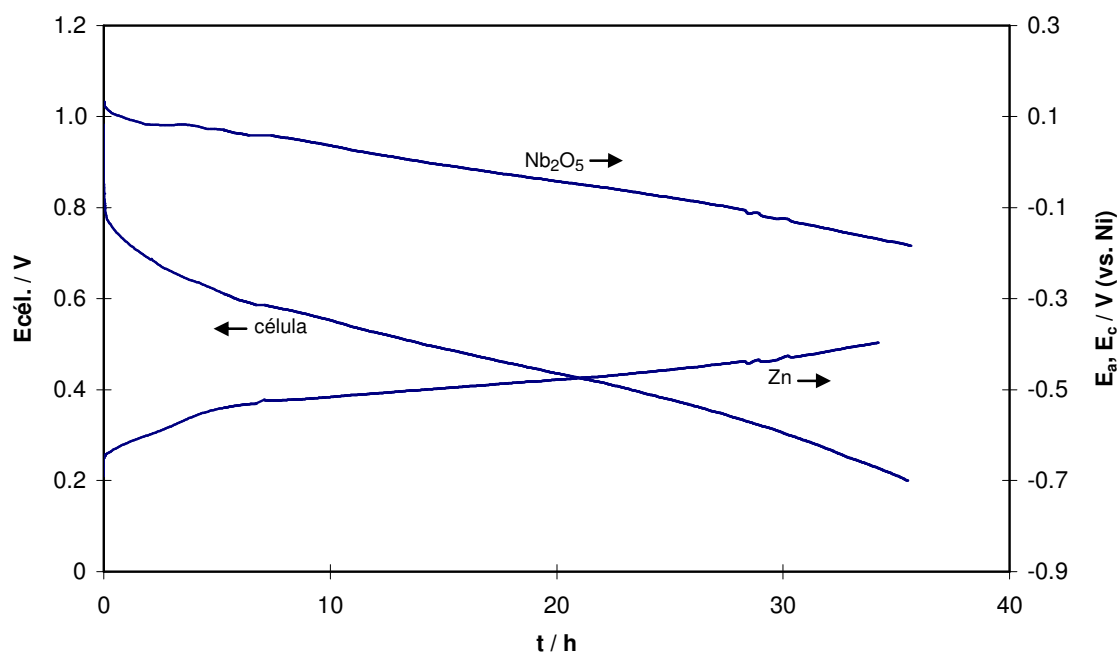


**Fig.102:** Relação entre a carga limite de descarga e a densidade de corrente, para uma bateria de  $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Este resultado está de acordo com o obtido em estudos de outras baterias como as de  $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$  [686] e as de  $\text{Mg}/\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  [687].

Apesar do maior valor de capacidade de descarga obtido ao usar-se  $3\mu\text{Acm}^{-2}$  para a descarga da bateria, o tempo total de descarga (149h) não é um valor prático, pelo que não se utilizou esta densidade de corrente para os ensaios seguintes.

O comportamento de descarga das células  $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (para simplificação, a partir daqui,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  será o eléctrodo compósito anteriormente denominado  $\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{comp.}}$ ) foi caracterizado através de medidas da tensão da bateria efectuadas ao mesmo tempo que se registavam os potenciais do ânodo, Zn e do cátodo,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , relativamente a um eléctrodo de pseudo-referência, o níquel. O resultado apresenta-se na figura 103 para uma descarga galvanostática a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ .



**Fig.103:** Tensão aos terminais e potenciais de eléctrodo durante a descarga a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ , até 0.2V, de uma bateria  $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Embora a sobretensão provenha essencialmente do cátodo, a polarização do eléctrodo de zinco contribui também para o desempenho da bateria, uma vez que o aumento do potencial do ânodo durante a descarga não é desprezável ( $\sim 0.29\text{V}$ ). Uma possibilidade para a existência de sobretensão devida ao ânodo, será a formação à superfície deste

eléctrodo, de  $\text{Zn(OH)}_2$  ou  $\text{ZnO}$  por reacção com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  residual existentes no electrólito.

A formação destes compostos não foi revelada, no entanto, pelas medidas de impedância descritas anteriormente (secção 1.2. e anexo I), com parâmetros eléctricos distinguíveis.

O método da voltametria cíclica aplicado ao estudo do electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  (secção 1.2.3.2.) não detectou de igual modo esta formação, pensando-se que a quantidade de qualquer destes compostos deverá existir numa camada de espessura muito fina, indetectável por qualquer dos métodos atrás referidos.

Uma vez que a polarização anódica é especialmente notória para tempos longos de descarga, pode talvez admitir-se que se estabelece uma camada de difusão no electrólito imediatamente adjacente ao ânodo, onde a acumulação de iões zinco origina uma sobretensão que polarizará a descarga anódica. Nos trabalhos de Selim e Bro [688] e Borkowska e colaboradores [689] com baterias utilizando lítio como ânodo, verificou-se também a existência de reactividade entre este eléctrodo e o electrólito nos testes de bateria efectuados, não tendo os métodos de impedância mostrado qualquer camada de composto formado na sua superfície.

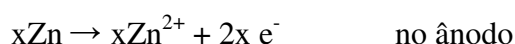
No estudo de uma bateria de  $\text{Na}/(\text{I}_2, \text{C}, \text{electrólito})$  com a utilização do sistema polimérico ( $\text{PVC}+\text{NaClO}_4$ ) como electrólito, foi também posta a hipótese de formação de uma camada fina de sal de sódio na interface  $\text{Na}/\text{electrólito}$ , quando se estudaram as características de descarga das células construídas [690].

De um modo muito mais acentuado, no sistema  $\text{Mg}/\text{PEO}_8\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{V}_6\text{O}_{13}$  verificou-se que o comportamento desta bateria era limitado pelo eléctrodo de magnésio, observando-se a formação de uma camada de passivação à superfície deste, sendo a polarização devida ao cátodo desprezável [691].

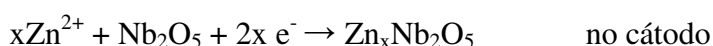
#### 4.2.1. Nível de inserção e eficiência coulômbica

De modo a se conseguir estimar o nível de inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  no cátodo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , procedeu-se à descarga galvanostática num dos regimes mais adequados, ou seja, onde a capacidade da célula fosse o mais elevada possível, com a menor queda *ohmica* inicial e com um tempo de ensaio razoável. Antes da descarga com uma densidade de corrente de  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ , pesou-se o composto a utilizar como cátodo e calculou-se a massa correspondente ao material activo, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro, tendo-se obtido 15.1mg.

Dada a diminuição do potencial da célula ao longo da descarga, sem aparecimento de qualquer valor constante, sugere-se a formação do composto ternário de composição variável  $Zn_xNb_2O_5$  como produto de descarga, resultado de uma reacção topoquímica de inserção [692]. As reacções de eléctrodo durante a descarga podem indicar-se como sendo então as seguintes:



e



A composição do produto de descarga que é alterada (x) à medida que a corrente atravessa a célula neste processo, segue a lei de Faraday [693] expressa por:

$$x = \frac{M}{zmF} \int_0^t Idt \quad (98)$$

onde M é a massa molecular do  $Nb_2O_5$ , z, a valência do ião que é inserido no cátodo, neste caso 2, m, a massa inicial do óxido puro utilizado, F, a constante de Faraday e I, a corrente que atravessa a célula durante o tempo t.

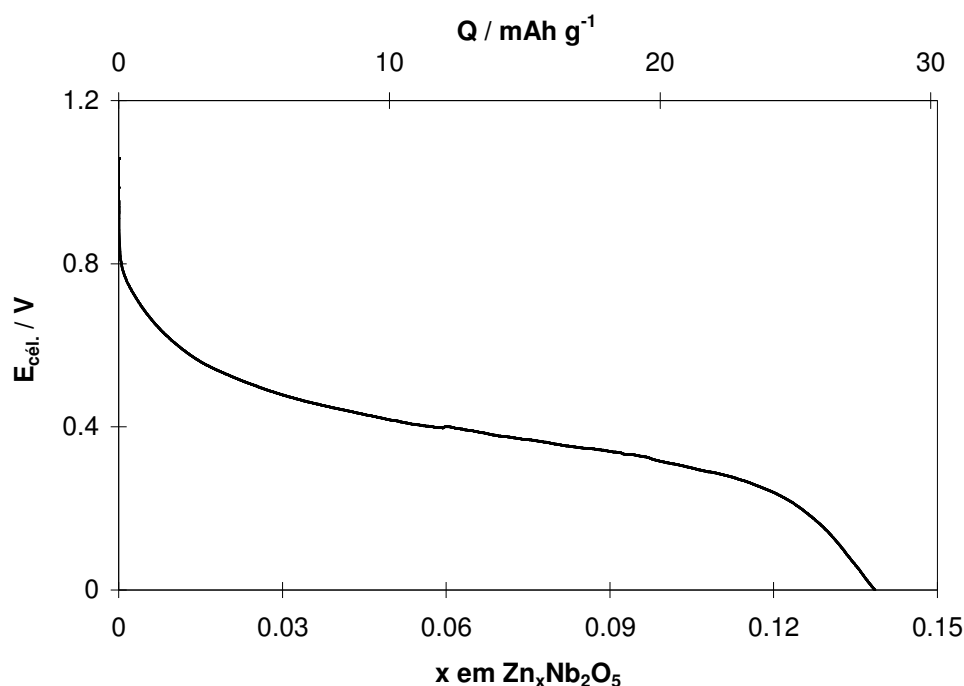
Os resultados da variação da tensão da célula em função do nível de inserção, x, ao longo da descarga, ou seja, do número de moles inseridas na prática no cátodo de pentóxido de nióbio, encontram-se na figura 104. Está igualmente representado o mesmo perfil em função da capacidade específica.

O processo de descarga envolve, como referido anteriormente, a incorporação dos iões  $Zn^{2+}$  na estrutura do óxido mantendo-se a electroneutralidade devido à redução da valência dos iões de nióbio do óxido, *i.e.*, da passagem de  $Nb^{5+}$  para  $Nb^{4+}$ , como foi mostrado por Kumagai e colaboradores utilizando a técnica ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, em inglês) [694].

Para acomodar a variação de estequiometria, x, o estado da oxidação do nióbio é uma mistura de +5 (V) e +4 (IV). A fórmula do produto de descarga pode ser escrita de um modo mais completo como sendo  $Zn_xNb_x^{IV}Nb_{2-x}^V O_{5-x}$ , onde  $0 < x < 1$ . Deste modo, a capacidade teórica da célula,  $Q_{teór.}$ , que é calculada pela expressão [568]:

$$Q_{teór.} = xnF \quad (99)$$

onde  $x$  representa o número de moles teórico da reacção associada com a descarga completa da célula e  $n$ , o número de electrões transferidos numa mole da reacção, baseia-se na transferência de um ião  $Zn^{2+}$  para a estrutura do  $Nb_2O_5$  com 2 electrões envolvidos na redução do óxido. O valor calculado para  $Q_{teór.}$  foi de 3.0mAh.



**Fig.104:** Nível de inserção e capacidade específica prática ao longo da descarga galvanostática a  $10\mu Acm^{-2}$  de uma bateria de  $Zn/Nb_2O_5$ .

À razão entre a capacidade prática obtida no fim da descarga e a capacidade teórica, dá-se o nome de eficiência coulômbica da célula na descarga. Admitindo-se que este processo estará completo quando o valor de  $E_{cél.}$  atinge 0.2V, obteve-se uma eficiência coulômbica muito próxima de 0.14, ou de outro modo, um rendimento coulômbico da descarga de cerca de 14%.

Este baixo valor de utilização do cátodo (apenas  $\sim 0.14$  moles de  $Zn^{2+}$  são inseridos por mole de  $Nb_2O_5$ , quando o valor máximo teórico que poderia ser inserido era de 1 mole por cada mole de  $Nb_2O_5$ ), pode ser devido às razões anteriormente já referidas e que se baseiam principalmente nos problemas de difusão que atingem o limite máximo a esta taxa de inserção. Xue e colaboradores, num cátodo de uma bateria secundária de  $Zn/V_6O_{13}$  com electrólito  $Zn(ClO_4)_2$ , 1M, em carbonato de propileno, mostraram a diminuição até ao valor zero, do coeficiente de difusão química do zinco no cátodo  $Zn_xV_6O_{13}$ , em função de  $x$ . Esse

valor era atingido quando a composição do zinco intercalado era de apenas 0.4 [573]. O valor do coeficiente de difusão química diminuía muito rapidamente, atingindo valores muito baixos para valores de  $x$  entre 0.1 e 0.15. Para além disto, os resultados da condutividade parcial dos iões  $Zn^{2+}$  em função da composição  $x$  no  $Zn_xV_6O_{13}$ , indicaram que a presença de iões  $Zn^{2+}$  intercalados retardavam o ingresso de outros iões  $Zn^{2+}$  [573]. Dada a semelhança entre os sistemas, existe a possibilidade de acontecer o mesmo fenómeno nas células de  $Zn/Nb_2O_5$  do presente trabalho.

O estudo de outros sistemas mostrou níveis de inserção do  $Zn^{2+}$  nos respectivos cátodos, igualmente baixos [683, 684]. Yuan e Günter obtiveram níveis de inserção do  $Zn^{2+}$  no cátodo de  $NbS_3$ , com formação de fase  $Zn_xNbS_3$ , de cerca de  $x=0.12$  [683] e a eficiência coulômbica de descarga de uma bateria de  $Zn/(CH_3)_4NI_5$  (com uma capacidade teórica de descarga de 4.8mAh) foi apenas de 3% [684], valor inferior ao do presente trabalho.

Também em cátodos baseados em  $V_2O_5$  do tipo xerogel, o nível de intercalação do zinco foi da ordem dos 0.16 moles por cada mole de cátodo [695], valor muito próximo do obtido com o  $Nb_2O_5$  no presente trabalho.

Enquanto que em todos os casos anteriores o nível de intercalação do zinco nos cátodos utilizados foi baixo e a composição dos mesmos variava ao longo da descarga da bateria, no trabalho de Kumar e Sampath, onde foram estudadas baterias de  $Zn/MnO_2$  com um electrólito polimérico-gel baseado em PVDF, existiu a formação de  $ZnMn_2O_4$ , reduzindo-se o  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  com a inserção do zinco [317]. A capacidade de descarga obtida de células de  $Zn/EPG/\gamma-MnO_2$ , com EPG, o electrólito polimérico-gel, neste caso baseado em PMAM, foi de  $108 \text{ mAh/g}_{\text{óxido}}^{-1}$ , com utilização de  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  na descarga [579].

Já noutra trabalho, com o mesmo cátodo mas utilizando como electrólito polimérico-gel, a mistura de PAN- $ZnTf_2$  com CE e CP, os mesmos investigadores obtiveram capacidades de descarga e níveis de intercalação baixos [576]. Apenas quando a célula era previamente carregada, as capacidades aumentavam.

Outros catiões multivalentes, como sejam o  $Mg^{2+}$ , o  $Ca^{2+}$  e o  $Y^{3+}$ , apresentaram igualmente níveis de intercalação baixos nos cátodos utilizados nos diversos estudos, sendo as explicações apresentadas para este facto, relacionadas com a multivalência dos catiões que resultam em elevadas barreiras energéticas para a difusão iónica no estado sólido e em dificuldade de redistribuição da carga electrónica na vizinhança do sítio onde se insere o ião no cátodo [696].

No trabalho de Pereira-Ramos e colaboradores, a máxima composição obtida para o composto  $Mg_xV_2O_5$ , na descarga da bateria usada, com inserção de iões  $Mg^{2+}$  no cátodo baseado em pentóxido de vanádio, foi cerca de  $x=0.5$  [697].

Noutro trabalho, onde se estudaram baterias de Mg/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com utilização do electrólito polimérico (PEO-PMA)/PEGDME/Mg[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>, o nível de inserção dos iões Mg<sup>2+</sup> no cátodo de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi aproximadamente de apenas 0.33 moles de iões Mg<sup>2+</sup> por cada mole de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [473].

Valores ainda mais baixos, entre 0.02 e 0.25, foram também encontrados para o nível de inserção do ião Mg<sup>2+</sup> em vários materiais de cátodo [467, 698-700].

A eficiência coulômbica na descarga de baterias Mg/MnO<sub>2</sub> utilizando um electrólito polimérico-gel baseado em poli(acrilonitrilo), foi de 6.5% [701], valor que é inferior ao do presente trabalho.

Quando se utilizou o material de cátodo do presente trabalho, o pentóxido de nióbio, em estudos de baterias poliméricas de lítio, o nível de inserção do ião Li<sup>+</sup> foi muito superior ao do presente trabalho para o ião Zn<sup>2+</sup> [702-704]. Foi encontrado um nível máximo de cerca de x=1.2 para o composto Li<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na descarga da bateria Li/PEO<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [702]. A capacidade de descarga obtida de uma bateria Li/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com uma solução electrolítica de LiClO<sub>4</sub> com carbonato de propileno foi da ordem dos 160-180 mAh/g<sub>óxido</sub><sup>-1</sup> [703, 704] muito superior ao valor obtido neste trabalho (figura 104).

#### 4.2.2. Eficiência energética e energia específica na descarga

Pode igualmente calcular-se outro parâmetro de eficiência na descarga de uma bateria, que é a eficiência energética,  $\eta_{wh}$ . Define-se como sendo a razão entre a energia prática disponível,  $\epsilon_p$  e a energia teórica disponível,  $\epsilon_t$ .  $\epsilon_t$  e  $\epsilon_p$  são dados respectivamente pelas equações (100) e (101):

$$\epsilon_t = xnFV_{ca} \quad (100)$$

$$\epsilon_p = \int_0^{t'} (EI)dt \quad (101)$$

O parâmetro E da equação (101) representa o valor da tensão média de descarga e o I da mesma equação, o valor da corrente de descarga, sendo o t', o tempo total deste processo a partir do qual é considerado que a bateria já não é útil.

Tendo em conta a descarga anterior a 10 $\mu$ Acm<sup>-2</sup> (figura 104), os valores calculados para  $\epsilon_t$ ,  $\epsilon_p$  e  $\eta_{wh}$  são respectivamente 3.2mWh, 0.2mWh e 6.2%.



Verifica-se assim um valor de eficiência energética baixo, sendo as causas possíveis as já anteriormente referidas para o nível baixo de inserção obtido.

Dada a massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro utilizado na descarga galvanostática a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ , a energia específica estimada foi de aproximadamente  $13.2 \text{ Whkg}_{\text{óxido}}^{-1}$ , valor que é cerca de uma ordem de grandeza mais baixo que para outras baterias poliméricas com inserção de iões  $\text{Li}^+$  em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [704, 705] ou noutros cátodos [693, 706, 707-709].

Tendo em conta que a espessura do eléctrodo de inserção é de aproximadamente  $94\mu\text{m}$ , pôde também estimar-se a densidade energética relativamente ao volume do eléctrodo de inserção. O valor encontrado foi de  $2130 \text{ Whdm}^{-3}$ , sendo igualmente inferior aos estimados, relativamente ao volume de eléctrodo positivo, para a inserção do ião lítio em cátodos como o  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , o  $\text{TiS}_2$  ou o  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  [421].

O estudo de baterias recarregáveis de  $\text{Zn/PANI}$  (poli(anilina) dopada com iões  $\text{Cl}^-$ ), onde o processo de inserção e desinserção no cátodo se faz com aniões  $\text{Cl}^-$ , deu origem a energias específicas para o cátodo, neste caso, da mesma ordem de grandeza [710] do valor obtido no presente trabalho.

### 4.2.3. Alterações estruturais na descarga

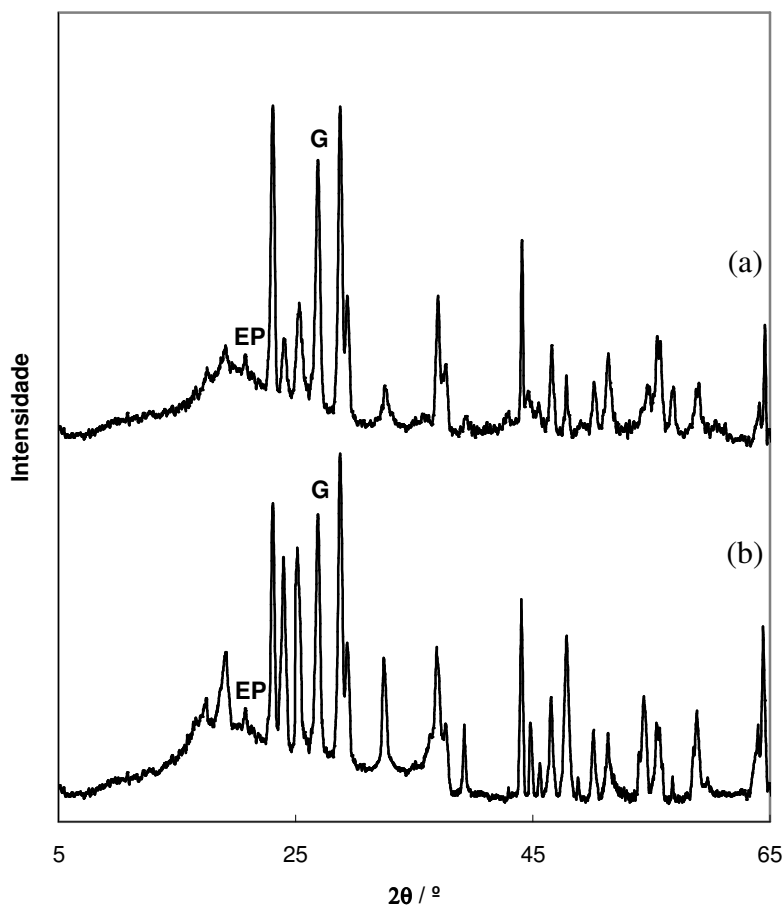
Dada a semelhança entre os raios iónicos dos iões  $\text{Li}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $0.68\text{\AA}$  e  $0.74\text{\AA}$ , respectivamente [711], é de prever que não seja o tipo de estrutura do pentóxido de nióbio, o responsável pelas diferenças entre o nível de inserção dos dois iões neste óxido.

Como se pode verificar no anexo II, onde se encontra descrita a estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o pentóxido de nióbio utilizado no presente trabalho é constituído por uma mistura de modificações estruturais .

O cátodo de inserção utilizado nos testes das baterias a ensaiar contém, para além do material activo,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , grafite e composto polimérico,  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ . Na figura 105 apresenta-se a análise da estrutura cristalina do cátodo antes e após a descarga a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  até 0V, estando presentes os picos de difracção de raios X característicos destes compostos.

Verificou-se que as características dos picos (intensidade e ângulo de fase) pertencentes ao óxido de nióbio se mantinham praticamente inalteradas com a inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$ , o que indica uma alteração estrutural do cátodo mínima. Não foi também detectado qualquer outro composto após a descarga. O facto dos picos característicos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após a descarga estarem ligeiramente deslocados para valores de  $2\theta$  menores, comparando com o resultado antes da descarga, pode indicar uma ligeira expansão da rede cristalina devido à inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  no interior da estrutura do óxido. Também o

conteúdo em  $\text{Nb}^{4+}$  de raio iónico mais elevado ( $0.83\text{\AA}$  [711]) aumenta, ao mesmo tempo que diminui o conteúdo em  $\text{Nb}^{5+}$  de raio iónico mais baixo ( $0.78\text{\AA}$  [711]).



**Fig.105:** Difractogramas do cátodo composto de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (a)-antes de qualquer descarga; (b)-após descarga completa a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ . **G**, grafite; **EP**, electrólito polimérico,  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ .

Resultado diferente foi encontrado no trabalho onde se estudou o coeficiente de difusão do ião  $\text{H}^+$  em eléctrodos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [712]. O aparecimento após descarga, de novos picos associados à formação do composto  $\text{NbO}_2$  e alguma distorção na estrutura da rede do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi revelada. Também no trabalho de Reichman e Bard foi indicada a formação de uma fase em equilíbrio com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o composto  $\text{LiNb}_2\text{O}_5$  [704]. Os deslocamentos dos ângulos de difracção observados na difracção do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após a descarga, suportaram também a hipótese de existência de alguma distorção na estrutura da sua rede cristalina com

a inserção dos iões  $\text{Li}^+$ . Neste caso, o nível de inserção dos iões  $\text{Li}^+$ , foi no entanto muito mais elevada ( $x=1.5$  em  $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$  no fim da descarga [704]), que no caso presente dos iões  $\text{Zn}^{2+}$ . Noutro estudo de uma bateria  $\text{Li}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foi revelada a formação de duas novas fases, identificadas com os compostos de  $\text{Nb}_{13}\text{O}_{13}$  e  $\text{LiNb}_2\text{O}_5$ , quando se procedeu à descarga da bateria [702].

Os resultados do estudo da intercalação electroquímica de iões lítio em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de diferentes estruturas cristalinas efectuados por Kumagai e colaboradores, mostraram que estas são mais ou menos alteradas na descarga dependendo do tipo de sistema cristalográfico presente [703]. Enquanto que no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hexagonal (tipo TT) não há alteração da estrutura cristalina durante a inserção dos iões  $\text{Li}^+$  até um nível de  $x=1.8$ , no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  monoclinico (tipo H), para  $x \geq 1.2$ , existe formação de uma nova fase. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico (tipo T), que é o que existe em maior proporção no composto utilizado no presente trabalho (anexo II), diminuiu a sua cristalinidade com a inserção dos iões  $\text{Li}^+$ , embora não aparecesse nenhuma fase nova [703]. A diminuição da cristalinidade associada com o aumento da desordem dos iões de nióbio na rede do óxido, devido ao aumento de interacção entre os iões  $\text{Li}^+$  intercalados e os iões de nióbio, só se começa a dar a partir do nível de intercalação  $x=1.0$ . Este resultado não está assim em desacordo com o obtido no presente trabalho para a inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$ , uma vez que o nível de inserção foi apenas de  $x=0.14$ , dando origem a uma grande dispersão das espécies  $\text{Zn}^{2+}$  na rede de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Não são assim provocadas interacções fortes entre os iões inseridos e a vizinhança atómica da rede de óxido.

A análise dos resultados de difracção de raios X sugerem apenas uma ligeira expansão da rede cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como referido anteriormente. Contudo podem existir distorções locais, como foi postulado no trabalho de Livage e colaboradores para a incorporação do ião  $\text{Li}^+$  no cátodo de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [713], as quais não são detectadas pelas medidas de difracção de raios X, que são observações de longo alcance.

Também a inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  num cátodo de  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  apresentou resultado semelhante ao do presente trabalho, ou seja, a estrutura do óxido com a descarga da bateria  $\text{Zn}/\text{V}_6\text{O}_{13}$  não mostrou qualquer alteração [573]. A intercalação de iões  $\text{Zn}^{2+}$  em cátodos de  $\text{NbS}_3$  não evidenciou, do mesmo modo, uma mudança na estrutura cristalina do cátodo, quando a quantidade intercalada era baixa [683].

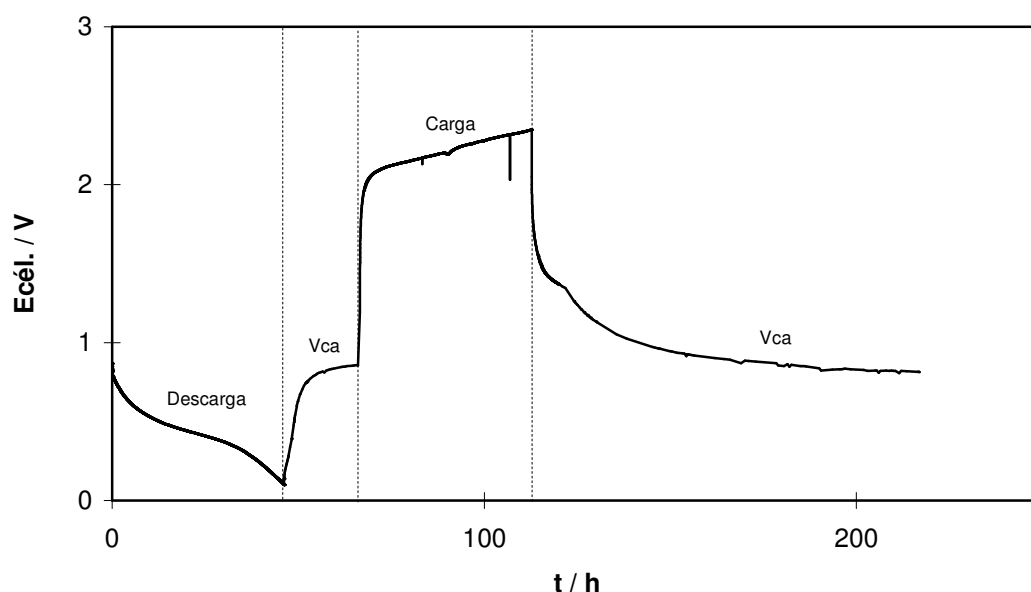
### 4.3. Reversibilidade do processo de intercalação / Ciclos de recarga da bateria

Os testes de reversibilidade da descarga da bateria  $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram efectuados através da realização do ensaio de carga após a sua descarga utilizando os métodos,

galvanostático para a descarga e potenciostático para a carga, tendo-se efectuado inicialmente também alguns ensaios de carga galvanostática.

Afim de avaliar a capacidade de retenção da carga inicial da bateria em estudo efectuaram-se diversos ensaios de polarização galvanostática e potenciostática, procedendo-se à verificação da ciclabilidade da bateria, obtendo-se vários ciclos de descarga / carga que se analisarão de seguida.

As curvas de descarga e carga da célula  $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , obtidas através de polarização galvanostática com uma densidade de corrente de  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ , encontram-se representadas na figura 106. A carga foi efectuada após um período de repouso de 24 horas, de modo a permitir o relaxamento dos gradientes de concentração no electrólito e nas partículas sólidas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  após o fim da descarga. A redistribuição dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  no óxido de nióbio ocorre nesta fase, desinserindo-se os iões de zinco da frente do eléctrodo positivo e inserindo-se no lado detrás do eléctrodo. A tensão de circuito aberto,  $V_{ca}$ , “salta” inicialmente devido à alteração instantânea da queda óhmica e da sobretensão superficial na célula, havendo de seguida uma subida gradual da tensão da célula à medida que a sobretensão de concentração diminui devido ao relaxamento do gradiente de concentração. O valor de  $V_{ca}$  atinge finalmente um valor constante (0.86V) e um pouco abaixo do valor inicial antes da descarga (0.99V), o que está de acordo com o baixo nível de inserção obtido para esta célula como se descreveu na secção 4.2.1.

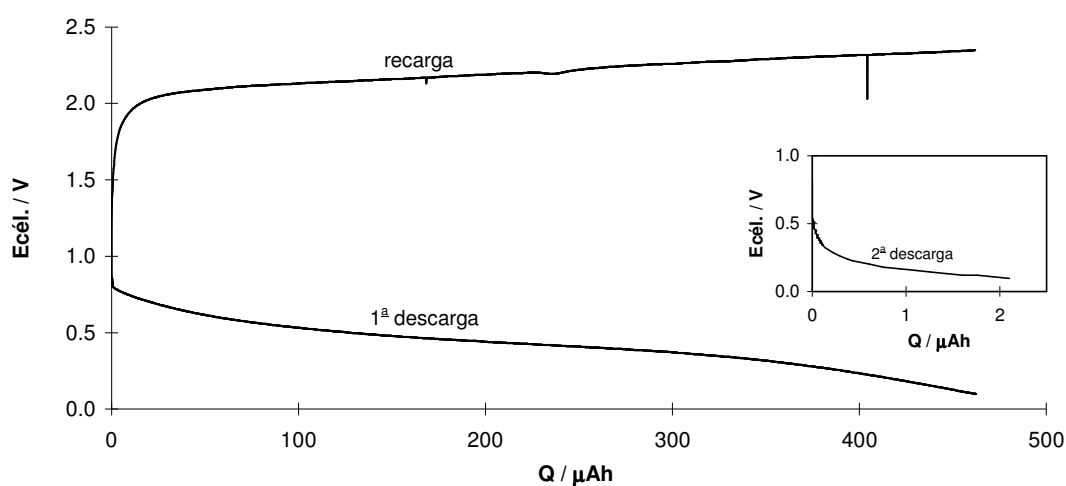


**Fig.106:** Variação da tensão da célula  $\text{Zn}/\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $55^\circ\text{C}$ , durante a descarga, o período de repouso em circuito aberto e a carga com uma densidade de corrente de  $10\mu\text{Acm}^{-2}$ . As linhas descontinuas separam os vários estados representados.

A bateria foi carregada apenas durante o tempo necessário para se obter o nível de carga idêntico ao da descarga, 462 $\mu$ Ah.

Analisando as curvas e observando-se na carga um andamento da tensão da célula simétrico ao da descarga (efectuada até 0.1V), pode afirmar-se que se obteve uma boa reversibilidade deste processo, pelo que os iões  $Zn^{2+}$  que se encontravam inseridos no óxido de nióbio, foram desinseridos, ocorrendo a oxidação do  $Nb_2O_5$ , ou seja, a passagem  $Nb^{4+} \rightarrow Nb^{5+}$ . Não tendo havido alteração de estrutura do  $Nb_2O_5$  na descarga, mas apenas uma distorção deste, comprovada pela análise da difracção de raios X (secção 4.2.3.), os iões  $Zn^{2+}$  não estavam fortemente ligados à rede de  $Nb_2O_5$ , pelo que saíram quando se procedeu à carga da bateria. No entanto, pode observar-se uma elevada polarização na curva de recarga (aumento da resistência interna da célula), chegando a tensão da célula no fim da carga, a valores próximos da tensão de decomposição do electrólito  $PEO_4ZnCl_2$  a 55°C (2.6V), estimada na secção 1.2.4.1.

Sujeitando-se a mesma amostra a uma nova descarga após este primeiro ciclo, verifica-se que a célula não consegue manter a carga, descendo a capacidade, na descarga até 0.1V, para um valor de 2.1 $\mu$ Ah, sem qualquer patamar ou declínio lento em zonas de  $E_{cél.}$  úteis. Este resultado indica-se na figura 107, juntamente com as curvas do 1º ciclo de descarga/carga.

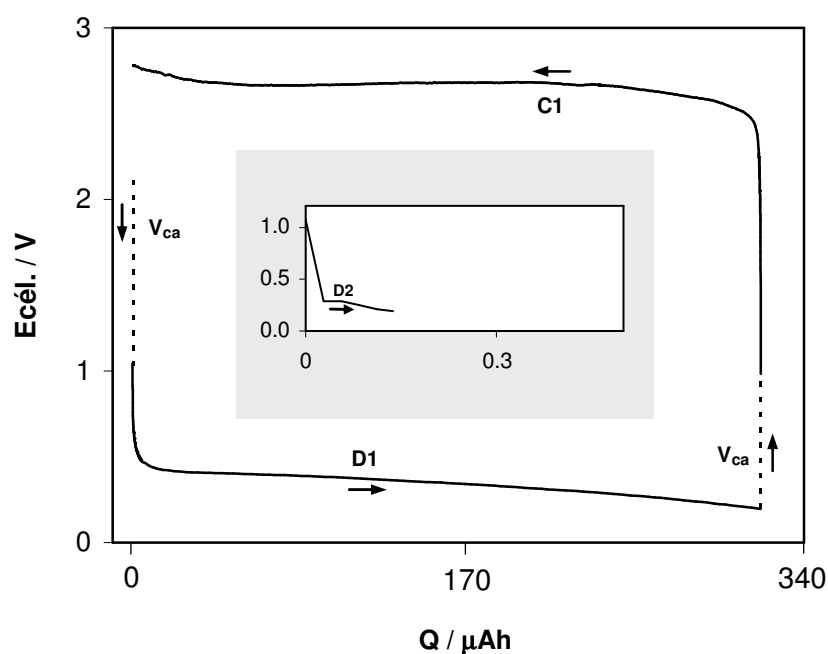


**Fig.107:** Ciclo de descarga e recarga e 2ª descarga (gráfico inserido) da bateria  $Zn/Nb_2O_5$ , com  $i=10\mu Acm^{-2}$ .

A reversibilidade da descarga e o comportamento da bateria em estudo a uma 2ª descarga após a recarga da bateria, foram novamente analisados para confirmação dos

resultados anteriores, com ensaios galvanostáticos a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  e também a densidades de corrente superiores (duração dos ensaios inferior), tendo-se observado as mesmas características.

Na figura 108 representam-se os resultados obtidos, utilizando uma densidade de corrente de  $100\mu\text{Acm}^{-2}$  nos ensaios de polarização galvanostática. Verifica-se novamente a recuperação da totalidade da carga posta em jogo na primeira descarga e a elevada sobretensão no início da carga da bateria, subindo neste caso a tensão da célula, para valores acima de 2.6V, tensão de decomposição do electrólito a esta temperatura.



**Fig.108:** Ensaio de polarização galvanostática ( $i=100\mu\text{Acm}^{-2}$ ) à bateria de  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$  a  $55^\circ\text{C}$ . **D1** e **C1**: 1ª descarga e recarga, respectivamente; **D2**: 2ª descarga (gráfico inserido – as unidades dos eixos são as mesmas que as do gráfico com o 1º ciclo);  $V_{ca}$ : tensão em circuito aberto. As setas representadas indicam a sequência dos ensaios e da variação da tensão de célula,  $E_{cél.}$ .

Consequentemente, a reversibilidade do fenómeno de inserção não deverá ter sido total, pois parte da capacidade da carga será devida à reacção de decomposição do electrólito, reacção que ocorreu neste caso, paralelamente à reacção de desinserção dos iões

$Zn^{2+}$  do óxido de nióbio. Os iões  $Zn^{2+}$  intercalados na descarga, não foram totalmente removidos durante o processo de carga.

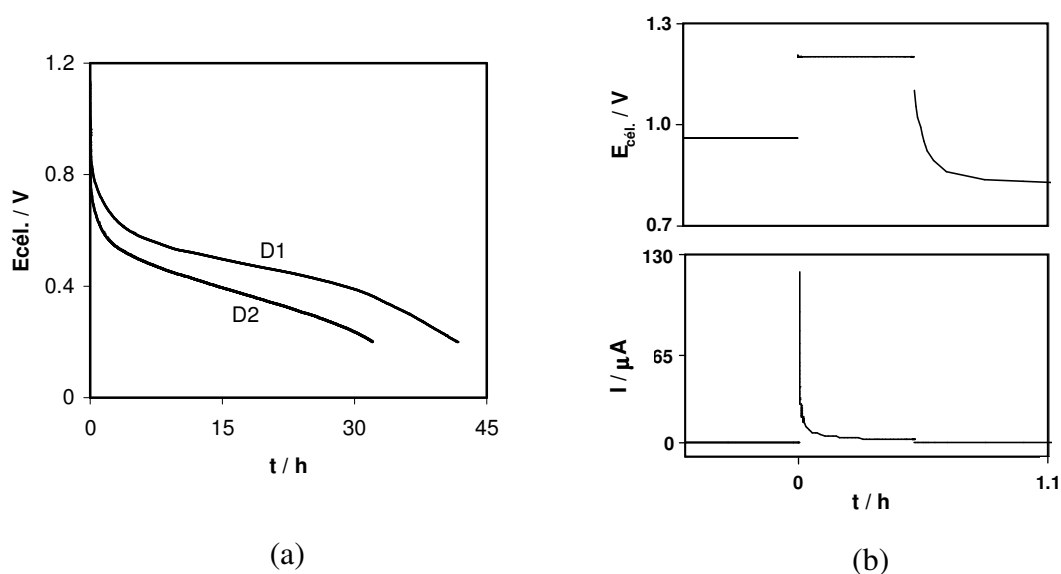
Os ensaios galvanostáticos do ciclo de descarga/carga e 2ª descarga a densidades de corrente de 20 e  $50\mu Acm^{-2}$ , deram origem a resultados análogos aos obtidos anteriormente a 10 e  $100\mu Acm^{-2}$  no que diz respeito à diminuição drástica da capacidade da 2ª descarga, relativamente à da primeira. Nestes dois casos, não foi atingida a tensão de decomposição do electrólito na carga, tal como aconteceu nos ensaios a  $10\mu Acm^{-2}$ . Pode assim afirmar-se, que pelo menos até  $50\mu Acm^{-2}$ , independentemente da velocidade de inserção dos iões  $Zn^{2+}$  no cátodo de  $Nb_2O_5$ , o fenómeno de desinserção se faz com uma quantidade de electricidade posta em jogo igual à da inserção, mas com uma energia fornecida muito elevada (tensão média de carga com um valor muito alto).

Em todos os casos verificou-se uma queda óhmica na 2ª descarga significativa, quando comparada com a queda óhmica na 1ª descarga. Uma razão possível para esta diminuição elevada da capacidade na 2ª descarga será o grande aumento das resistências iónica e/ou electrónica do electrólito e dos eléctrodos respectivamente, pois a tensão instantânea é delas dependente. Este aumento das resistências iónica e electrónica pode estar relacionado com a diminuição do contacto (eléctrodo de inserção)/electrólito ou entre os grãos do eléctrodo de inserção, devido às variações de volume que ocorrem durante os processos de inserção e desinserção. Embora exista electrólito polimérico na composição do cátodo de inserção, a quantidade daquele composto pode não ser suficiente para fazer diminuir a qualidade dos contactos. As porosidades do material activo,  $Nb_2O_5$ , e da grafite podem também não ser suficientemente baixas para impedir esta diminuição de contactos.

De modo a conseguir-se analisar o comportamento da célula electroquímica em estudo, aos ensaios sequenciais de descarga/carga/descarga, sem o efeito da decomposição do electrólito, decidiu-se realizar os ensaios de carga pelo método potenciostático, aplicando-se uma tensão constante de 1.2V. Foram utilizados tempos de carga de 30 minutos nos vários ensaios e compararam-se resultados dos ciclos de carga/descarga após a realização da descarga inicial completa ou incompleta.

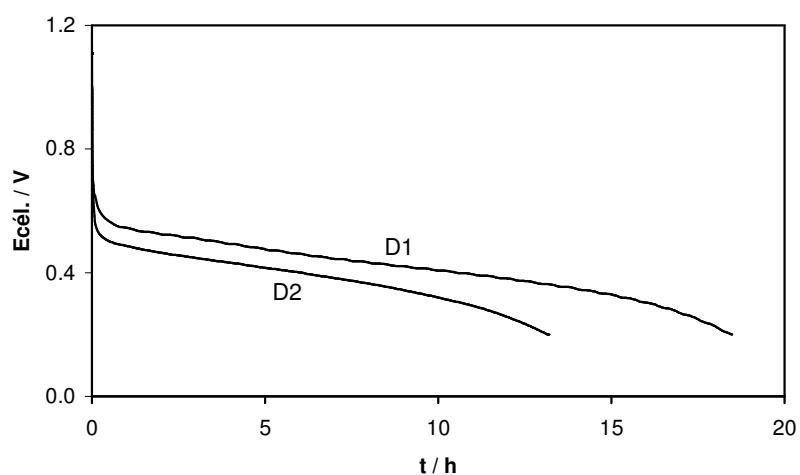
Na figura 109-(a) podem observar-se os resultados da descarga inicial da bateria de  $Zn/Nb_2O_5$  a  $10\mu Acm^{-2}$  até 0.2V e da 2ª descarga, após recarga potenciostática a 1.2V durante 30 minutos. O decaimento gradual da corrente ao longo do tempo durante a recarga da bateria pode observar-se na figura 109-(b).

Após a recarga, para além da diminuição da tensão média de descarga, verifica-se uma diminuição do tempo da descarga e conseqüentemente da capacidade da célula, Q. Esta diminuição foi cerca de 23% relativamente ao valor inicial ( $Q=416.8\mu Ah$ ). A capacidade da carga, obtida a partir da curva I vs. tempo, foi de apenas  $2.3\mu Ah$ .



**Fig.109:** (a)-Curvas galvanostáticas da descarga inicial (D1) e da descarga após recarga (D2) a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  da bateria de  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$ . (b)-Perfis da tensão da célula e da corrente ao longo do tempo da recarga potenciostática da mesma amostra, a 1.2V .

O resultado obtido para a descarga inicial a  $20\mu\text{Acm}^{-2}$  de outra bateria de  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$  e para a descarga após recarga nas mesmas condições da anterior, é mostrado na figura 110, tendo sido observado neste caso, uma diminuição da capacidade em cerca de 29% ( $Q_{\text{inicial}} = 369.6\mu\text{Ah}$ ) resultado muito semelhante ao anterior, o que confirma de algum modo a reprodutibilidade do comportamento da célula electroquímica em estudo, à recarga efectuada.



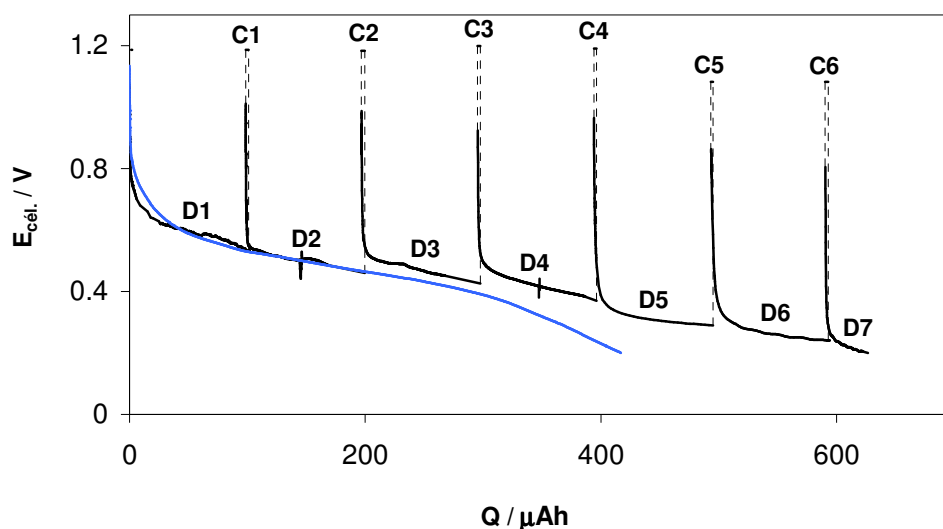
**Fig.110:** Curvas de descarga (inicial-D1 e após recarga a 1.2V durante 30 minutos-D2) da bateria de  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$ , a  $20\mu\text{Acm}^{-2}$ .



Após se proceder, nas mesmas condições que anteriormente, a uma nova recarga (2ª carga) destas células descarregadas até 0.2V, a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  e a  $20\mu\text{Acm}^{-2}$ , procedeu-se à descarga das mesmas (3ª descarga), verificando-se a diminuição acentuada, em ambas, da tensão média de descarga, relativamente à 2ª descarga e da capacidade de descarga. Valores de  $8.3\mu\text{Ah}$  para a célula descarregada a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  - tempo de descarga de 50 minutos- e  $6.6\mu\text{Ah}$  para a célula descarregada a  $20\mu\text{Acm}^{-2}$  - tempo de descarga de 20 minutos-, foram obtidos.

Para observação do comportamento da bateria a ciclos de descarga/carga com descargas menos profundas, efectuaram-se descargas galvanostáticas a várias densidades de corrente com níveis diferentes de grau de descarga.

Na figura 111, representa-se o resultado obtido para seis ciclos sequenciais de descarga/carga e descarga após estes ciclos efectuados a uma bateria de  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$  a  $55^\circ\text{C}$ , com descarga galvanostática a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  e carga potencioestática a 1.2V durante 30 minutos.



**Fig.111:** Comportamento a ciclos não profundos de descarga/carga da célula  $\text{Zn/PEO}_4\text{ZnCl}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  a  $55^\circ\text{C}$ . **D1** a **D6** representam as descargas galvanostáticas, a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  dos ciclos 1 a 6, **C1** a **C6**, as respectivas cargas potencioestáticas a 1.2V dos mesmos ciclos e **D7**, a 7ª descarga após os 6 ciclos. A curva a azul diz respeito à descarga contínua até 0.2V de uma outra amostra da mesma célula.

De modo a ter-se uma profundidade de descarga de cerca de 25% relativamente à capacidade prática total obtida para uma descarga a  $10\mu\text{Acm}^{-2}$  até 0.2V, as descargas foram interrompidas ao fim de 10 horas, sendo a tensão da célula ao fim desse tempo de 0.53V para a 1ª descarga, de 0.46V para a 2ª descarga, de 0.42V para a 3ª descarga, de 0.37V para a 4ª descarga, de 0.29V para a 5ª descarga e de 0.24V para a 6ª descarga. Na 7ª descarga, esta foi interrompida a 0.2V, pelo que a capacidade de descarga diminuiu. A capacidade de carga foi em média de 2.4 $\mu\text{Ah}$  (8.6mC).

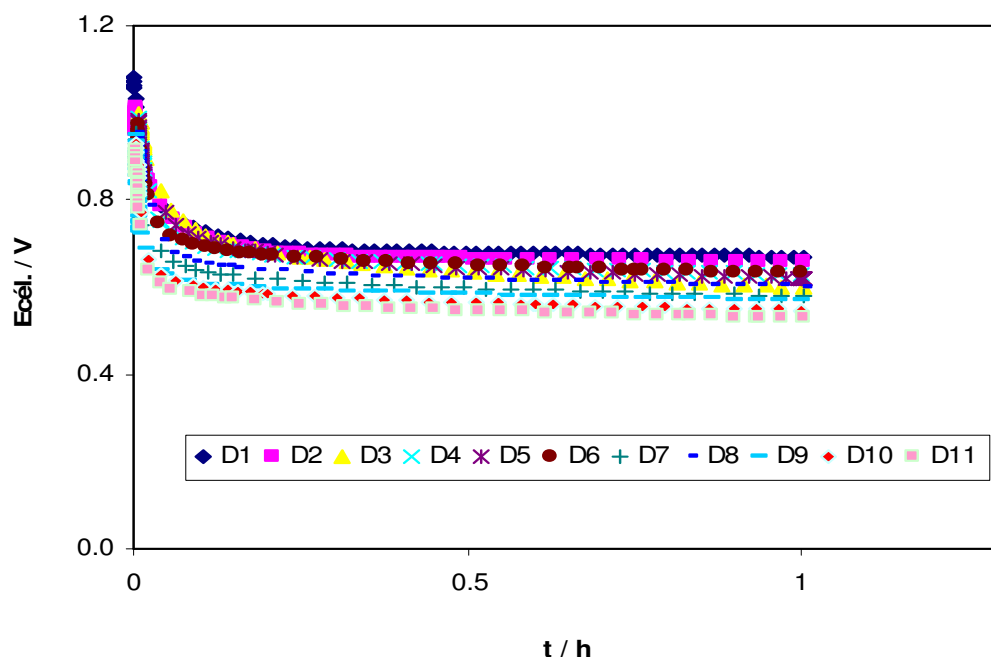
Se se calcular a capacidade de descarga acumulada até à 7ª descarga que atinge 0.2V com um tempo de descarga inferior a 10 horas (D7 na figura 111), verifica-se que esta é superior em 34% à capacidade de descarga de uma só descarga até 0.2V (descarga total), o que indica que a quantidade de iões  $\text{Zn}^{2+}$  que se conseguem inserir com a realização de descargas menos profundas aumenta. Neste caso, se se considerar que a massa do óxido de nióbio é a mesma em todas as amostras ensaiadas, o produto final que se obtém no cátodo de inserção é o  $\text{Zn}_{0.21}\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A causa principal para a menor utilização do cátodo quando a descarga se faz de uma só vez até 0.2V, parece ser principalmente a polarização de concentração, pois ao contrário do que acontece quando se procede à interrupção das descargas pouco profundas nos ciclos de descarga/carga efectuados, não existem períodos de retoma de equilíbrio das concentrações à superfície do eléctrodo positivo e ao longo do seu interior na descarga contínua. A célula com descargas intermitentes e com capacidades de carga baixas (portanto com poucos iões  $\text{Zn}^{2+}$  a serem desinseridos do eléctrodo positivo), tem ainda, no fim do 4º ciclo, capacidade considerável não usada, conseguindo-se ainda mais três descargas até se atingir 0.2V.

Quando se diminuiu ainda mais a profundidade de descarga, o número de descargas que se conseguiram obter com uma tensão média de descarga razoável aumentou.

Na figura 112 representa-se o resultado de onze descargas efectuadas com 2.5% de profundidade, com recargas a 1.2V durante 30 minutos.

A capacidade média de cada carga foi de 1.3 $\mu\text{Ah}$ , e verifica-se que o valor acumulado da capacidade das várias descargas ( $Q_{\text{acum.}}=96.0\mu\text{Ah}$ ) é ligeiramente superior ao valor da capacidade da descarga até 0.53V ( $Q=94.1\mu\text{Ah}$ ), valor da tensão da célula que se obteve no fim da 11ª descarga da bateria em estudo. Esta ligeira diferença deve-se à sobretensão de concentração que não se faz sentir ainda com grande intensidade devido à muito baixa profundidade das descargas.

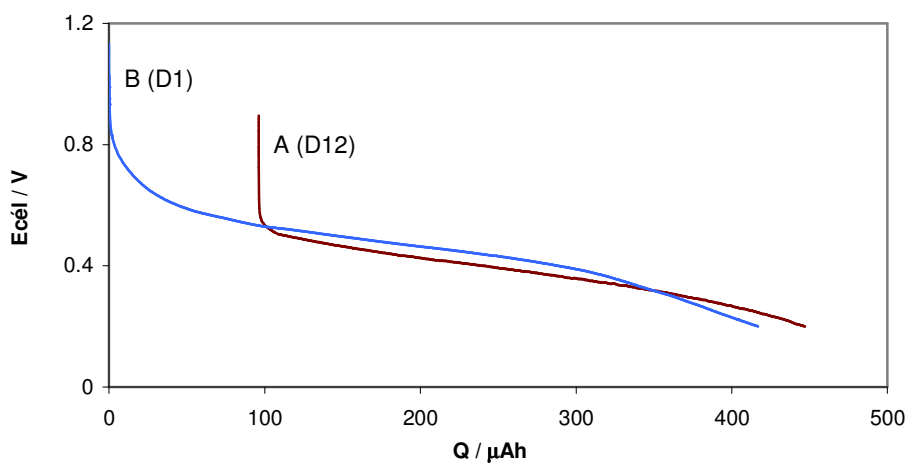


**Fig.112:** Descargas obtidas em onze ciclos de descarga/carga de uma bateria de Zn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com condições de profundidade de descarga de cerca de 2.5%. Carga a 1.2V (30 minutos) e descargas a 10 $\mu$ Acm<sup>-2</sup>. As curvas D1 a D11 representam as descargas dos ciclos 1 a 11.

Efectuou-se de seguida após o 11<sup>o</sup> ciclo de descarga/carga, uma outra descarga mas durante o tempo necessário até que a tensão da célula atingisse 0.2V. Verificou-se uma nova descida da tensão média de descarga relativamente às anteriores, com um valor de capacidade de descarga acumulado referente às doze descargas (retirando o valor acumulado das cargas) superior ( $Q_{acum.}=447.1\mu$ Ah) ao da capacidade de descarga de uma bateria descarregada inicialmente até 0.2V (figura 109 atrás -  $Q_{desc.}=416.8\mu$ Ah).

Na figura 113 representa-se este último resultado para melhor visualização e comparação entre as descargas das duas baterias referidas.

Uma vez que a capacidade posta em jogo na carga de cada ciclo não iguala a capacidade de descarga e é muito menor, o conjunto das descargas dos onze ciclos e da 12<sup>a</sup> descarga assemelha-se a uma descarga intermitente, onde esta é interrompida várias vezes, permitindo que as condições de equilíbrio se restabeleçam. Na descarga contínua, por outro lado, estes intervalos de circuito aberto não acontecem, estando a sobretensão de concentração continuamente a fazer-se sentir e cada vez mais a limitar a reacção de inserção dos iões Zn<sup>2+</sup> para o cátodo. A capacidade da bateria aumenta deste modo, quando a descarga não é contínua.



**Fig.113:** Capacidades,  $Q$ , postas em jogo, em: “Bateria A” – 12<sup>a</sup> descarga até 0.2V após 11 descargas com 2.5% de profundidade e recargas (curva A (D12)); “Bateria B” – descarga inicial até 0.2V (curva B (D1)). A curva A (D12) inicia-se no valor de  $Q_{\text{acumulado}}$ , após os 11 ciclos de descarga/carga.

Uma vez que a capacidade posta em jogo na carga de cada ciclo não iguala a capacidade de descarga e é muito menor, o conjunto das descargas dos onze ciclos e da 12<sup>a</sup> descarga assemelha-se a uma descarga intermitente, onde esta é interrompida várias vezes, permitindo que as condições de equilíbrio se restabeleçam. Na descarga contínua, por outro lado, estes intervalos de circuito aberto não acontecem, estando a sobretensão de concentração continuamente a fazer-se sentir e cada vez mais a limitar a reacção de inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  para o cátodo. A capacidade da bateria aumenta deste modo, quando a descarga não é contínua.

Existindo ainda os períodos de carga em cada ciclo, embora pequena, a quantidade disponível para a inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  no cátodo na próxima descarga aumenta, podendo também ser a causa para o aumento da capacidade total acumulada na 12<sup>a</sup> descarga relativamente à capacidade da bateria descarregada logo de início continuamente até 0.2V.

Na tabela XXVII apresenta-se um conjunto de resultados obtidos após a realização de ciclos de descarga/carga, efectuados com descargas a densidades de corrente diferentes e que mostram que à medida que a capacidade da 1<sup>a</sup> descarga diminui, logo com níveis inferiores de inserção dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  no cátodo, independentemente da velocidade da descarga, maior o número de ciclos que se conseguem obter sem uma diminuição muito acentuada da tensão média de descarga.

**Tabela XXVII:** Resultados de ciclos de descarga galvanostática a várias densidades de corrente e carga potenciostática a 1.2V durante 30 minutos, efectuados a diferentes células de Zn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com vários níveis de profundidade de descarga inicial. Q<sub>D1</sub> é a capacidade obtida na 1ª descarga e E<sub>D1</sub> e E<sub>D2</sub>, são respectivamente, as tensões médias de descarga observadas nas 1ª e 2ª descargas dos ciclos. (a) descarga a 10μAcm<sup>-2</sup>; (b) descarga a 20μAcm<sup>-2</sup>; (c) descarga a 50μAcm<sup>-2</sup>; (d) descarga a 100μAcm<sup>-2</sup>.

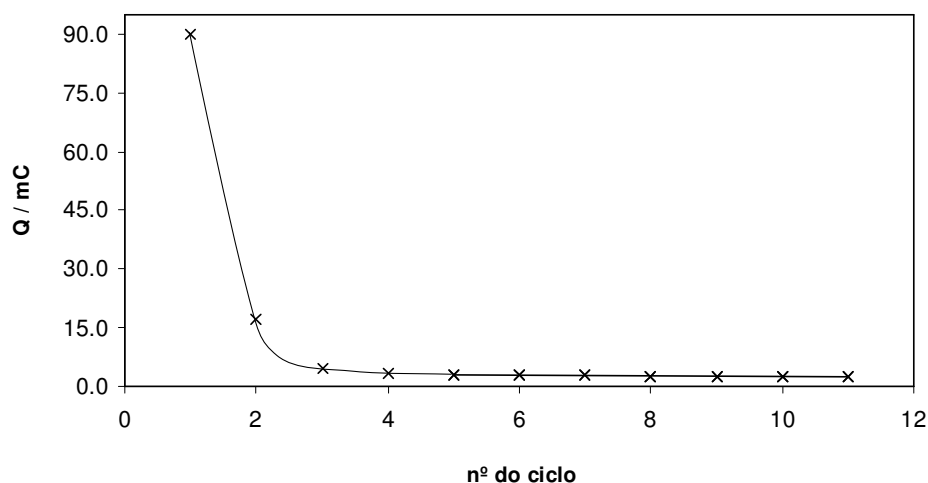
Resultados obtidos	Profundidade de descarga		
	100% (até 0.2V)	Nível médio (15-25%)	Nível baixo (2.5-7.5%)
Q <sub>D1</sub> / μAh	416.8 (a) 369.6 (b) 338.6 (c) 334.7 (d)	101.1 (a) 75.4 (b) 84.4 (c) 49.9 (d)	10.0 (a) 20.0 (b) 25.0 (c) — (d)
Nº ciclos	2 (a) 2 (b) 1 (c) 1 (d)	6 (a) 4 (b) 2 (c) 2 (d)	11 (a) 10* (b) 11* (c) — (d)
E <sub>D1</sub> / V	0.47 (a) 0.42 (b) 0.37 (c) 0.35 (d)	0.60 (a) 0.53 (b) 0.43 (c) 0.41 (d)	0.68 (a) 0.55 (b) 0.48 (c) — (d)
E <sub>D2</sub> / V	0.39 (a) 0.39 (b) 0.31 (c) 0.26 (d)	0.51 (a) 0.38 (b) 0.30 (c) 0.36 (d)	0.67 (a) 0.53 (b) 0.45 (c) — (d)

\* Nestes casos não se efectuaram mais ciclos de descarga/carga, nem se efectuou nenhuma descarga até 0.2V, ao contrário da 12ª descarga a 10μAcm<sup>-2</sup> – (a) da mesma coluna.

A perda de capacidade de descarga da bateria é menor quando as profundidades das descargas são menores, presumivelmente devido à diminuição do efeito de falha de contacto entre as partículas de eléctrodo (aumento da resistência interna) para graus de inserção baixos (alterações de volume pouco relevantes). Para além disto, a polarização de concentração é também menor para níveis de inserção mais baixos.

Também se verifica de um modo geral, que para regimes de descarga mais fracos, se obtém uma maior retenção de carga (maior número de ciclos sem perda elevada da tensão média de descarga) que para regimes de descarga mais fortes. Quando a profundidade de descarga foi baixa, esta diferença já não se fez sentir.

Na figura 114 apresentam-se graficamente os valores das capacidades medidas ( $Q$ ) nas descargas a  $50\mu\text{Acm}^{-2}$  de cada ciclo efectuado a uma bateria  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$ . A profundidade das descargas foi de 7.5%. O valor da tensão média de descarga do 1º ciclo foi de 0.48V, sendo os vários valores de  $Q$  representados correspondentes à capacidade obtida até o potencial da célula atingir esse valor de tensão.



**Fig.114:** Capacidade de descarga de uma bateria  $\text{Zn/Nb}_2\text{O}_5$  em função do número do ciclo respectivo. Ciclos com descargas galvanostáticas a  $50\mu\text{Acm}^{-2}$  (profundidade de descarga de 7.5%) e cargas potenciostáticas a 1.2V durante 30 minutos.

Verifica-se neste exemplo, que a partir do 3º ciclo, a diminuição da capacidade de descarga deixa de ser acentuada de ciclo para ciclo, verificando-se uma certa estabilização, pois os efeitos causadores da diminuição da capacidade decrescem, devido aos baixos níveis de inserção.

Se se admitir que a velocidade de decaimento da capacidade de descarga é constante a partir daqui, poderá estimar-se que o número de ciclos que poderiam ainda ser conseguidos, com a mesma ordem de grandeza do valor de capacidade de descarga do 3º ciclo (4.5mC), seria de 57 ciclos, valor que se considera relativamente elevado.

Foi mostrado o efeito do aumento dos factores, profundidade de descarga e velocidade desta, na diminuição do ciclo de vida das baterias. No caso das descargas efectuadas até um valor de tensão mais baixo, portanto com uma profundidade de descarga superior, o estado de carga da bateria era baixo (baixo nível de desintercalação) após cada carga potencioestática, pelo que a diminuição da capacidade de descarga subsequente, poderia também ser consequência deste facto. Sabe-se que quando um eléctrodo é só parcialmente carregado, a morfologia do material activo pode alterar-se por acção local na célula, fazendo deteriorar a capacidade e o ciclo de vida da bateria [568]. N. Yoshimoto e colaboradores consideraram que a acumulação de iões  $Mg^{2+}$  inseridos inicialmente na fase do óxido ( $V_2O_5$ ) que não participavam posteriormente nas reacções de inserção/desinserção podiam ser responsáveis pelo decréscimo da capacidade eléctrica ao longo dos ciclos [313]. Também no estudo de cátodos de  $Mo_6S_8$  em baterias recarregáveis de magnésio foi verificado que a perda de capacidade entre o 1<sup>o</sup> ciclo e os ciclos subsequentes era causada pela incompleta desintercalação do Mg [714].

No caso presente, quando as cargas dos ciclos foram efectuadas galvanostaticamente, a desinserção do ião  $Zn^{2+}$  inserido antes no óxido foi total (para os casos em que a tensão de decomposição não foi atingida). Verificou-se, no entanto, que a capacidade da 2<sup>a</sup> descarga diminuía bastante. A explicação possível que se coloca neste caso, é a existência de perda de contacto entre os componentes da célula, tornando-se uma grande parte das partículas de  $Nb_2O_5$  isoladas e conseqüentemente removidas do circuito electroquímico.

Um dos mecanismos descritos na literatura [715], consiste na existência de tensões do electrólito polimérico constituinte do cátodo compósito, provocadas pela expansão deste, devido à inserção dos catiões durante a descarga. O electrólito polimérico sofre uma mistura de deformações elástica e viscosa e flui para um vazão do electrólito compósito adjacente. Durante o processo de carga, o  $Nb_2O_5$  contrai. Parte desta contracção será acompanhada por uma contracção elástica do polímero, mas as alterações morfológicas induzidas pela fluidez não serão recuperadas. Durante o próximo ciclo, as tensões desenvolvidas pela expansão do  $Nb_2O_5$ , produzirão novamente um deslocamento do electrólito polimérico, o que provavelmente provocará a sua redistribuição na matriz do eléctrodo.

É este processo que poderá dar origem a perdas de contacto entre as várias partículas do eléctrodo compósito, que é associado a uma das causas para a diminuição da capacidade do eléctrodo de inserção com o aumento do número de ciclos descarga/carga.

A quantidade de electrólito polimérico constituinte do eléctrodo de inserção utilizado no presente trabalho, talvez tenha sido insuficiente (10% relativamente à composição total) para garantir uma maior retenção na perda de contacto entre partículas. Por outro lado, a porosidade do  $Nb_2O_5$  pode também não ter sido adequada, sendo demasiado elevada.

As alterações físicas que acompanham os ciclos de inserção/desinserção, para além da produção eventual de massas isoladas do material activo na mistura do eléctrodo compósito, podem ainda provocar descontinuidades na região interfacial entre o electrólito polimérico da bateria e o eléctrodo positivo, provocando um aumento da resistência interfacial e fazendo decair também por esta via a capacidade de descarga.

No eléctrodo negativo, zinco, poderão também existir problemas associados com a formação de  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Zn(OH)}_2$  que aumentarão a resistência interfacial electrólito/Zn, limitando o ciclo de vida das células. A formação destes compostos poderá aumentar com o número de ciclos devido a uma possível deposição não uniforme de zinco sobre o ânodo durante a carga, o que aumentará a área superficial deste eléctrodo, aumentando a sua reactividade.

Sendo o zinco, um metal onde o crescimento de dendrites é possível [716], a formação eventual destas poderá ter acontecido também no caso do presente estudo. Alterações na morfologia do eléctrodo negativo aconteceram igualmente no estudo da bateria secundária  $\text{Zn/V}_6\text{O}_{13}$  [573].

Este fenómeno, que tem sido observado em ânodos de zinco de outras baterias estudadas [83, 710, 717], deriva da deposição de zinco não uniforme em forma de ramificações sobre a superfície do ânodo durante a carga da bateria, resultando num depósito de partículas de zinco finamente divididas. Estas novas partículas de zinco altamente reactivas que não são depositadas uniformemente devido à existência de compostos como o  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Zn(OH)}_2$  sobre o ânodo, podem ser por sua vez cobertas com estes compostos, isolando-as electricamente e tornando-as inactivas electroquimicamente, fazendo reduzir o ciclo de vida da bateria.

O declínio da capacidade ao longo dos ciclos de descarga/carga para condições de profundidade e velocidade de descarga iguais, pode estar relacionado deste modo com a combinação de uma série de efeitos que incluem, a deterioração dos contactos interfaciais de ambos os eléctrodos com o electrólito polimérico da bateria, o isolamento electrónico das partículas de óxido no interior do eléctrodo de inserção e também o efeito da sobretensão de concentração que aumenta de ciclo para ciclo.

Outros sistemas poliméricos baseados na inserção do ião  $\text{Zn}^{2+}$  nos cátodos respectivos de baterias com ânodos de zinco demonstraram comportamentos semelhantes ao do presente estudo [317, 573, 576, 579, 682, 683].

Vários ciclos de descarga/carga foram conseguidos sem polarizações muito elevadas em células de  $\text{Zn/PEO}_{12}\text{ZnCl}_2/\text{poli}(\text{anilina})$ ,  $\text{Zn/PEO}_8\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$  e  $\text{Zn/PEO}_4\text{NH}_4\text{Cl}.2\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$  [682]. Polarizações significativas, mesmo para um número pequeno de ciclos de descarga/carga, foram verificadas para a célula electroquímica



Zn/PEO<sub>4</sub>.KI.2ZnCl<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> [682]. Em todas estas células, a capacidade de descarga diminuía à medida que os ciclos eram efectuados.

A célula electroquímica onde a inserção dos iões Zn<sup>2+</sup> se fez para um cátodo de NbS<sub>3</sub> de estrutura monoclinica, demonstrou ser recarregável mas não totalmente e com diminuição também da capacidade, de ciclo para ciclo [683]. Neste caso, a explicação para estes factos baseou-se numa possível alteração da estrutura do NbS<sub>3</sub> (p.e. amorfização), embora a difracção de raios X não o tenha demonstrado. O zinco intercalado não era totalmente removido durante a carga e a resistência interna aumentava [683].

Nas baterias estudadas por Kumar e Sampath, constituídas por electrólitos poliméricos-gel (EPG), baseados em PVDF, PMAM ou PAN, ânodos de zinco e cátodos de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, a reversibilidade do processo de intercalação não existia sem que o eléctrodo positivo se tornasse menos cristalino, através de uma carga inicial a 1.9V antes de se efectuar a descarga [317, 576, 579]. Era esta amorfização inicial do óxido de manganês do cátodo, que o tornava activo para a desintercalação dos iões Zn<sup>2+</sup>. A diminuição da capacidade ao longo dos ciclos de descarga/carga foi também observada para todas as baterias estudadas.

A célula Zn/V<sub>6</sub>O<sub>13 comp.</sub> com o electrólito Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1M em carbonato de propileno, mostrou igualmente um elevado grau de reversibilidade do processo de inserção dos iões Zn<sup>2+</sup> no cátodo, observando-se apenas um declínio da capacidade inicial da bateria [573].

Num estudo efectuado por Bueno e colaboradores, onde variações de massa foram analisadas durante os processos de redução e oxidação em filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com inserção e desinserção simultânea de iões Li<sup>+</sup>, foi concluído que o processo de intercalação do ião lítio era facilitado, se o óxido de nióbio fosse inicialmente dopado com 10% (molar) de iões Li<sup>+</sup> [718]. O estudo indicou também que o processo inserção/desinserção era igualmente mais rápido nos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado. Para além destas vantagens, a capacidade de inserção de massa no eléctrodo positivo durante o processo catódico, ou seja, a capacidade de descarga do eléctrodo, era também mais elevada para este material contendo já inicialmente lítio na sua constituição.

A presença de lítio dopado quimicamente no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> causa não só um arranjo atómico mais favorável (rede mais aberta [719]) implicando a diminuição da energia potencial dos sítios de intercalação da rede de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que facilita a cinética dos processos de inserção e desinserção (melhor difusão dos iões Li<sup>+</sup>), como provoca o aumento do número de sítios disponíveis para a inserção, por unidade de volume do eléctrodo. Foi também mostrado que o nível de dopagem por iões Li<sup>+</sup> nos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, influenciava a reversibilidade do processo de inserção no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aumentando esta com aquele [719, 720].

O mecanismo descrito para o aumento da reversibilidade do óxido com a dopagem inicial deste com iões lítio, é o estabelecimento de ligações químicas estáveis Li···O que fazem diminuir a energia dos sítios de intercalação disponíveis [719, 721].

No presente estudo, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado não se encontrava dopado. Provavelmente haveria também melhoria no desempenho da bateria se se efectuasse uma dopagem inicial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com iões Zn<sup>2+</sup>.

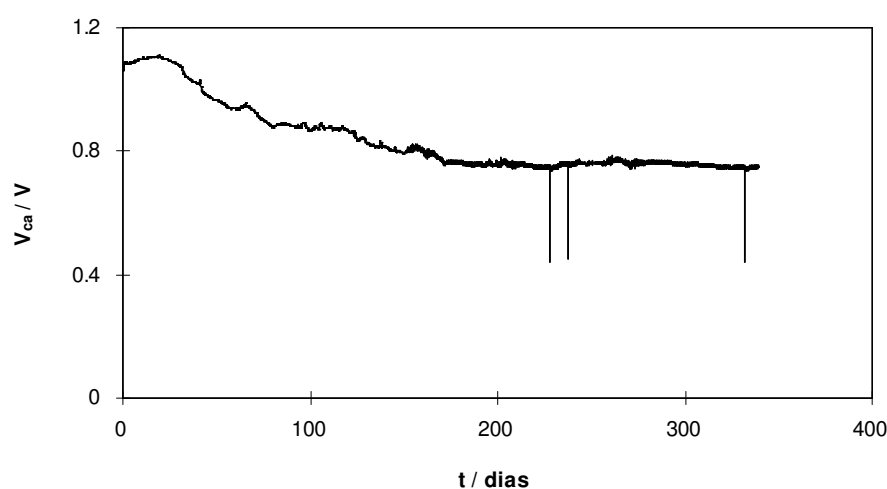
Sequeira e Marques, num estudo efectuado sobre a inserção do ião Li<sup>+</sup> no cátodo de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, referem também a necessidade de “activação” do contacto óxido/electrólito polimérico, para produção de polarização difusional desprezável, por inserção do ião lítio no óxido antes da utilização da célula como bateria recarregável [722].

#### 4.4. Estabilidade da bateria

A tensão em circuito aberto de uma célula,  $V_{ca}$ , é a diferença de potencial aos seus terminais sob condições de circuito aberto.

As medidas de  $V_{ca}$  são úteis como meio de verificação da estabilidade de uma bateria, servindo por exemplo para detectar curto-circuitos no interior da célula, devido à condutividade electrónica do electrólito.

Os efeitos de autodescarga podem ser monitorizados pelas medidas de  $V_{ca}$  em função do tempo. Na figura 115 apresentam-se os valores de  $V_{ca}$  obtidos ao longo do tempo para uma bateria Zn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mantida a 55°C durante 339 dias.



**Fig.115:** Tensão em circuito aberto de uma bateria Zn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 55°C em função do tempo.

Verifica-se que o valor de  $V_{ca}$  diminuiu mais rapidamente de 1.10V a sensivelmente 0.80V em 160 dias, correspondendo a uma diminuição de cerca de 1.9mV/dia. A partir desta altura, o valor de  $V_{ca}$  teve um decaimento mais lento até 0.75V (decrécimo de 0.3mV/dia). Uma extrapolação simples efectuada até um valor de potencial de 0.2V, sugere um tempo de vida para esta célula de 4.9 anos, se mantida a 55°C.

Outra amostra da célula  $Zn/Nb_2O_5$  construída, foi armazenada à temperatura ambiente durante 310 dias, tendo sido medido o valor de tensão em circuito aberto a 55°C, em tempo determinados nesse período. Neste caso, o valor de  $V_{ca}$  desceu desde 1.05V, valor inicial, até cerca de 0.95V, correspondendo a uma velocidade de autodescarga de 0.3mV/dia e a um tempo de vida útil extrapolado de 6.8 anos, portanto maior do que para a célula mantida sempre a 55°C. A razão desta diferença está possivelmente relacionada com o maior valor a 55°C, da condutividade electrónica do  $PEO_4ZnCl_2$ , electrólito da bateria, relativamente à mesma propriedade a uma temperatura inferior, obtendo-se assim uma estabilidade maior para a bateria quando esta é armazenada à temperatura ambiente.

# Capítulo V

## Conclusões e ideias para trabalhos futuros

---

No decurso da primeira parte do presente trabalho foi efectuada a caracterização, tanto físico-química, como electroquímica, de quatro sistemas de electrólitos poliméricos, baseados no poli(óxido de etileno) dopado com cloreto ou iodeto de zinco e cloreto ou iodeto de níquel.

O estudo efectuado permitiu a escolha de um dos electrólitos, nomeadamente o que apresentou um melhor conjunto de características, para a sua incorporação numa bateria.

Na segunda parte, a bateria constituída pelo metal zinco como ânodo, o  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  como electrólito e um compósito de óxido de nióbio,  $\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{comp.}}$ , como cátodo, foi estudada através de ensaios de descarga simples e ciclos de descarga/carga, avaliando-se o seu comportamento e desempenho e analisando-se, entre outras características, a sua capacidade de retenção de carga.

Tendo-se efectuado a síntese dos electrólitos estudados, a técnica utilizada, de dissolução dos reagentes num solvente orgânico, deposição da solução numa base inerte e posterior secagem do solvente, mostrou ser adequada para a obtenção de filmes poliméricos a aplicar tanto isoladamente, como com eléctrodos em células electroquímicas do tipo sanduíche. Obtiveram-se à temperatura ambiente, películas sólidas, flexíveis e homogéneas, com valores de espessuras entre 50 e 100 $\mu\text{m}$ .

Confirmou-se o elevado poder solvatante do polímero PEO, pois foi possível sintetizar electrólitos bastante concentrados, como o  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e o  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , que correspondem a concentrações salinas da ordem dos 4M e 6M respectivamente, sem haver lugar a separação de fases.

A complexidade destes sistemas poliméricos foi no entanto demonstrada, pois as suas características dependem muito das condições de preparação e tempos de secagem, os quais tiveram que ser bem ajustados. Sendo materiais semicristalinos, facto evidenciado pelas técnicas utilizadas na caracterização morfológica e microestrutural, os sistemas podem encontrar-se longe do equilíbrio termodinâmico, ou seja, tanto os mecanismos de transporte iónico, como a cinética de cristalização, poderão ser muito lentos, especialmente a baixas temperaturas. As quantidades de compostos cristalinos existentes numa determinada composição poderão ser diferentes, influenciando os resultados das análises, se estas não

forem efectuadas num espaço de tempo semelhante após obtenção dos filmes e em condições de preparação destes iguais.

O estudo da cinética de recristalização dos compostos cristalinos, PEO puro e complexo  $[P(EO_4ZnCl_2)]$  formado entre o PEO e o sal, cloreto de zinco, no sistema PEO- $ZnCl_2$ , demonstrou, tanto através da análise térmica, como através de medidas de difracção de raios X, que o PEO puro tende a permanecer no estado amorfo, recristalizando com mais dificuldade no electrólito com  $n=8$ , o electrólito mais concentrado que contém PEO à temperatura ambiente (recristalização de *ca.* 50% ao fim de 9 dias após aquecimento a 75°C). Quando a concentração salina na fase amorfa é suficientemente pequena, como no electrólito mais diluído, com  $n=16$ , a cinética de recristalização do polímero puro é mais rápida (recristalização de *ca.* 90% ao fim dos mesmos 9 dias e após aquecimento à mesma temperatura referida para o  $n=8$ ).

De modo contrário, concluiu-se que a velocidade de recristalização do complexo  $[P(EO_4ZnCl_2)]$  aumentava à medida que a concentração salina aumentava também, estando o facto relacionado com esta concentração na fase amorfa. Para os electrólitos mais diluídos, mesmo após a recristalização fácil do polímero puro, deixando a fase amorfa mais concentrada em sais, a quantidade destes não é suficiente para permitir uma recristalização rápida do complexo (*ca.* 60% de recristalização, apenas ao fim de 1 dia após aquecimento a 146°C para o electrólito  $PEO_{12}ZnCl_2$  e de 2 dias após aquecimento a 75°C para o electrólito do mesmo sistema com  $n=16$ ). Para o electrólito com  $n=4$ , o mais concentrado deste sistema, a recristalização foi bastante mais fácil, apresentando tempos de recristalização muito mais curtos (~70% ao fim de apenas 1 minuto após aquecimento a 191°C).

O comportamento do sistema PEO- $ZnI_2$ , relativo à velocidade de recristalização dos compostos cristalinos existentes à temperatura ambiente e fundidos quando a temperatura é elevada a um determinado valor, foi semelhante ao encontrado para o sistema PEO- $ZnCl_2$ , dependendo igualmente a cinética de recristalização de cada um dos compostos, da concentração salina.

A análise térmica dos sistemas e o estudo da sua cristalinidade permitiram construir diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas PEO- $ZnX_2$  ( $X=I, Cl$ ), os quais estabelecem as regiões de temperatura e concentração salina onde se encontram as fases cristalinas e amorfas em equilíbrio termodinâmico. Uma vez que é na fase amorfa que se dá maioritariamente a condução iónica, o conhecimento destes diagramas é importante para a indicação de quais serão as melhores condições de temperatura e concentração salina que darão origem a electrólitos com condutividades iónicas superiores. No entanto, rigorosamente, não se pode afirmar que os diagramas construídos são verdadeiros diagramas de equilíbrio de fases, pois certas composições poderão estar longe desse estado, devido a

factores como a cinéticas e a temperaturas de cristalização, o tamanho dos cristais e outros, os quais influenciam as temperaturas de fusão. Principalmente a temperaturas baixas, onde por exemplo o processo de cristalização é mais lento, apenas é possível uma aproximação às condições de equilíbrio termodinâmico.

Enquanto que, no sistema com cloreto de zinco foi encontrada apenas uma mistura eutética (PEO e  $[P(EO_4ZnCl_2)]$ ), com fusão a  $50.4^\circ\text{C}$  e composição  $n=16$  ou próxima, no sistema PEO- $ZnI_2$ , as técnicas de análise térmica diferencial e difracção de raios X, evidenciaram a existência de dois compostos cristalinos, C1 e C2, não tendo sido possível no entanto, dado o número de concentrações estudadas em cada sistema, identificar as suas composições. Apenas se conseguiu aproximar a composição do complexo C1 para um valor na gama  $4 < n < 6$  e de C2 para  $n < 4$ .

Quanto às misturas eutéticas, a formada por PEO+C1, compostos cristalinos existentes nos electrólitos com  $n=8, 12$  e  $16$  à temperatura ambiente, funde a  $53.2^\circ\text{C}$  e a sua composição é igual ou próxima de  $n=16$ . O eutético formado pela mistura à temperatura ambiente dos complexos cristalinos C1 e C2 e que existem no electrólito  $n=4$ , funde a  $54.6^\circ\text{C}$ , mas a sua composição só se concluiu ser inferior a  $n=4$ .

Ao contrário dos sistemas de zinco, nos sistemas de níquel concluiu-se que a formação de complexos PEO-sal apenas se daria na fase amorfa, pois a caracterização efectuada, tanto da microestrutura por difracção de raios X, como da análise térmica por TGA/DTA, não revelou qualquer outro composto cristalino, para além do PEO puro não complexado. Postulou-se que, dada a quantidade de moléculas de  $H_2O$  de hidratação presentes à temperatura ambiente nos sistemas de níquel (duas, no sistema PEO- $NiCl_2$  e quatro, no sistema PEO- $NiI_2$ ), os complexos teriam também os catiões  $Ni^{2+}$  coordenados aos grupos com oxigénio etéreo do PEO ( $R_2O$ ) e as suas fórmulas químicas seriam,  $[Ni(H_2O)_2(R_2O)_2]^{2+} \cdot 2Cl^-$  no sistema PEO- $NiCl_2$  e  $[Ni(H_2O)_4(R_2O)_2]^{2+} \cdot 2I^-$  no sistema PEO- $NiI_2$ . À medida que as moléculas de  $H_2O$  se iam libertando, os complexos modificar-se-iam e no final, quando já não houvesse mais moléculas de  $H_2O$  presentes, o complexo seria  $[Ni(R_2O)_4]^{2+} \cdot 2X^-$  para ambos os sistemas, com geometria quadrangular plana que é a preferida pelo ião  $Ni^{2+}$  quando coordenado a moléculas que podem provocar algum impedimento estereoquímico [658]. Foi sugerido que a ausência de qualquer pico endotérmico referente à fusão destes complexos pode também ficar a dever-se à quantidade dos mesmos ser tão baixa que não é possível que sejam detectados pela técnica DTA. A cristalização lenta destes compostos e em tempo superior ao que duraram os ensaios térmicos, poderá ser uma explicação para este facto.

Os sistemas, tanto de zinco, como de níquel, apresentaram-se bastante estáveis termicamente, sendo a temperatura de decomposição dependente, em cada sistema, da composição do electrólito.

Concluiu-se, através dos resultados da análise termogravimétrica, que a desestabilização provocada pela presença dos sais no polímero PEO aumenta com a concentração salina, apresentando os electrólitos mais concentrados, temperaturas de decomposição ou valores de temperatura onde este processo é iniciado, mais baixos.

Os valores de condutividade electrónica obtidos para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  a  $24^\circ\text{C}$  ( $3.7 \times 10^{-11} \text{Scm}^{-1}$ ) e a  $70^\circ\text{C}$  ( $7.0 \times 10^{-10} \text{Scm}^{-1}$ ) consideram-se negligenciáveis face aos valores de condutividade do electrólito obtidos para este electrólito e assumindo-se que os valores daquela propriedade não seriam muito diferentes para os outros electrólitos, concluiu-se que os electrólitos poliméricos estudados são verdadeiros electrólitos com condução puramente iónica.

A dependência da condutividade iónica com a temperatura dos electrólitos estudados, mostrou de um modo geral concordância com os resultados dos estudos térmicos efectuados, ou seja, uma alteração súbita dos valores de condutividade iónica, numa gama de temperaturas correspondente à fusão do PEO puro não complexado ou de outros compostos cristalinos que coexistem com uma fase amorfa à temperatura ambiente. Por vezes, o final desta gama de temperaturas corresponde ao fim da dissolução do complexo cristalino na fase amorfa residual. É o caso das transições nos electrólitos do sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ .

Com excepção do  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  que não apresentou qualquer transição nos valores de condutividade iónica e ao qual se adaptou um comportamento do tipo VTF, concluindo-se que a cristalinidade deste electrólito deverá ser baixa, nos outros electrólitos, abaixo da temperatura de transição ( $T_t$ ), a equação que melhor descreveu o andamento da condutividade com a temperatura, foi a equação de Arrhenius com energias de activação superiores, devido à presença de elevada concentração de compostos cristalinos (PEO e complexos PEO-sal) que dificultam a condução iónica. Acima de  $T_t$ , adaptou-se igualmente a equação de Arrhenius, com energias de activação inferiores e menor dependência da condutividade com a temperatura, pois a quantidade da fase amorfa aumentou significativamente e com ela a mobilidade dos transportadores iónicos é facilitada. Nalguns casos, como sejam os do electrólito  $\text{PEO}_{16}\text{ZnCl}_2$  e do sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnI}_2$ , acima da temperatura de transição, encontrando-se os electrólitos completamente amorfos, foi adaptada a equação VTF, obtendo-se energias de activação ainda mais baixas.

O traçado isotérmico das condutividades evidencia a existência de concentrações óptimas correspondentes aos valores máximos de condutividade iónica.

Concluiu-se que a variação de condutividade iónica ( $\sigma$ ) com a concentração salina para todos os sistemas estudados é muito dependente da existência de interacções ião-ião, ou seja, da existência de agregação iónica (pares iónicos,  $\text{MX}^+$ , tripletos neutros,  $\text{MX}_2$  e

agregados maiores,  $\text{MX}_3^-$  e  $\text{MX}_4^{2-}$ ). Esta, que é muito provável que exista num meio de constante dielétrica baixa como o PEO, provoca o aumento de  $\sigma$  com a concentração salina devido ao mecanismo veicular característico do transporte de carga nos agregados, o que permite aumentar a mobilidade iónica por aumento da velocidade de troca de catiões entre os agregados. A mobilidade dos catiões entre os sítios de coordenação nos átomos de oxigénio etéreo do PEO e as ligações aos aniões aumenta igualmente. Em competição, existe o efeito do aumento da viscosidade local, por via do aumento de reticulações iónicas entre os catiões e os átomos de oxigénio do PEO, fazendo diminuir o movimento segmental polimérico e consequentemente a condutividade iónica. Para além do exposto, o aumento da concentração salina provoca o aumento de iões livres, mas em menor proporção relativamente aos agregados iónicos, menos móveis que aqueles.

Concluiu-se igualmente que a pequena variação da condutividade iónica com a concentração salina para todos os sistemas, principalmente a temperaturas elevadas, deve-se para além da inexistência de cristais a estas temperaturas, ao aumento da agregação iónica com este parâmetro. Os agregados iónicos existem para temperaturas elevadas, em grande proporção, mesmo para os electrólitos mais diluídos.

O estudo da condutividade iónica dos electrólitos dos vários sistemas deu origem à obtenção de valores usuais neste tipo de materiais e que vão desde  $1.05 \times 10^{-8} \text{Scm}^{-1}$  para o  $\text{PEO}_8\text{ZnI}_2$  a  $32^\circ\text{C}$ , até  $4.81 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$  para o  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  a  $144^\circ\text{C}$ . De um modo geral, os valores de  $\sigma$  encontraram-se todos dentro da mesma ordem de grandeza, não havendo diferenças significativas entre os quatro sistemas estudados. Saliente-se apenas o maior nível de condução iónica obtido, abaixo da temperatura de transição, para os electrólitos  $\text{PEO}_n\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com  $n=4-15$ , relativamente aos electrólitos do sistema  $\text{PEO-NiCl}_2$ , e do electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  relativamente ao electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ . Concluiu-se que o efeito da polarizabilidade do anião, que influencia a estabilidade dos agregados iónicos  $\text{ZnX}_n^{2-n}$  e  $\text{NiX}_n^{2-n}$ , era o principal responsável por este facto. O maior número de transportadores iónicos simples  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$ ) e  $\text{X}^-$ , nos sistemas com o sal contendo o ião iodeto ( $\text{X}=\text{I}$ ), relativamente a este número nos sistemas com o sal contendo o ião cloreto ( $\text{X}=\text{Cl}$ ), provocou esta diferença nos valores de condutividade iónica, devido à acção preponderante deste factor (maior concentração de transportadores de carga mais móveis que os agregados), relativamente ao aumento da viscosidade local que tem o efeito contrário na condutividade dos electrólitos.

De um modo geral, o efeito do anião também se fez sentir nos sistemas com sais de níquel após a temperatura de transição (fusão do PEO não complexado), tendo-se obtido valores de condutividade superiores para o sistema  $\text{PEO-NiI}_2$ , relativamente aos obtidos para o sistema  $\text{PEO-NiCl}_2$ .



Estes resultados mostram que a condutividade iónica é mais afectada pelo anião que pelo catião, o que se pode traduzir na inexistência de interacção entre os aniões salinos e a molécula de PEO, sendo provável que sejam espécies que contribuem significativamente para os valores de condutividade observada.

O polímero PEO, através dos átomos de oxigénio etéreo constituintes da sua estrutura, é um solvatante de catiões. Nas transições entre os vários estados conformacionais ligados à mobilidade das cadeias, as ligações catião-oxigénio etéreo são quebradas e restabelecidas novamente para um novo estado conformacional. É deste modo que os movimentos dos catiões e os movimentos segmentais poliméricos estão grandemente acoplados. A existência de agregação iónica nestes sistemas implica, para além do movimento dos próprios agregados, um segundo processo para o transporte iónico que consiste nos “saltos” de cada ião, de agregado para agregado.

As técnicas utilizadas para a obtenção do parâmetro que mede o transporte de carga pelos iões, têm em conta a contribuição das espécies carregadas para o transporte, sob a influência de um campo eléctrico. Se há associação iónica, é o número de transferência do constituinte catiónico ou aniónico, o parâmetro que é realmente obtido e não o número de transporte dos iões. Para além disso, nos métodos que são afectados por espécies neutras, o valor obtido não é sequer o número de transferência. No entanto, qualquer que seja o estado do electrólito, o valor obtido é de importância significativa para a caracterização do transporte iónico.

Os números de transferência catiónica ( $T_+$ ), estimados no presente trabalho para cada sistema, resultaram da aplicação do método de Sørensen e Jacobsen [436], obtendo-se os parâmetros necessários para o cálculo de  $T_+$ , através da realização de ensaios de impedância ac, com ajuste de circuitos equivalentes pelo método “Non Linear Least Squares” aos espectros de impedância obtidos.

Os valores de número de transferência catiónica obtidos para os sistemas de níquel apresentaram-se muito baixos, com valores médios de 0.11 para o sistema PEO-NiCl<sub>2</sub> e de 0.07 para o sistema PEO-NiI<sub>2</sub>. Para os sistemas de zinco foram estimados valores consideravelmente mais elevados, entre 0.14 e 0.69, com valores médios de 0.36 para o sistema PEO-ZnCl<sub>2</sub> e de 0.37 para o sistema PEO-ZnI<sub>2</sub>.

Concluiu-se que nos sistemas PEO-NiX<sub>2</sub> são as espécies aniónicas as principais responsáveis pelo processo de condução e que os sistemas PEO-ZnX<sub>2</sub> são condutores iónicos mistos, embora, de um modo geral, também maioritariamente condutores aniónicos pois os valores de  $T_+$  encontram-se na sua maioria abaixo de 0.5 em ambos os sistemas de zinco.

A relação entre a mobilidade catiónica e a labilidade da ligação catião-PEO concordou com os resultados obtidos. A coordenação forte do ião Ni<sup>2+</sup> às moléculas de H<sub>2</sub>O

e aos átomos de oxigénio etéreo do PEO, implica a baixa labilidade destas ligações e consequentemente a baixa mobilidade dos catiões. Os aniões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{I}^-$  ficaram deste modo mais libertos para o transporte de carga. No caso dos electrólitos baseados nos sais de zinco, a ligação mais fraca do catião  $\text{Zn}^{2+}$  e dos agregados ao polímero, permite maior contribuição para a condutividade iónica dos catiões em relação ao que acontece nos sistemas com sais de níquel, considerando-se que existe uma condução mista nos sistemas  $\text{PEO-ZnCl}_2$  e  $\text{PEO-ZnI}_2$ .

Dadas as limitações de cada método de medição do número de transferência iónica, pois cada um baseia-se em considerações diferentes e não têm em conta certas situações que poderão existir, como p.e. a formação de camadas de passivação, foi utilizada outra técnica de medição de  $T_+$  para confirmação dos resultados do método ac utilizado antes, nomeadamente uma técnica combinada com medidas de impedância ac e de polarização potencioestática dc. O método de Watanabe [443] permitiu estimar valores de 0.50 a 20°C e de 0.42 a 55°C para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e de 0.007 a 56°C para o electrólito  $\text{PEO}_{10}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , confirmando-se os resultados anteriores.

Ao electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  foi ainda aplicado o método ac/dc desenvolvido por Evans e colaboradores [444], que tem em conta a alteração da resistência interfacial após o estabelecimento do estado estacionário, tendo-se chegado à mesma conclusão de condução iónica mista por parte deste electrólito com zinco. O valor de número de transferência catiónica estimado caiu na gama 0.39-0.41, dependendo do valor da tensão aplicada nos ensaios de polarização dc.

A inexistência de idealidade dos electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_{10}\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou a existência de agregação iónica nos mesmos, ficou provada, dado o alargamento da gama linear encontrado na relação entre os valores de corrente de estado estacionário e da tensão aplicada, nos ensaios de polarização potencioestática. Concluiu-se que a teoria das soluções concentradas, onde os parâmetros de transporte têm uma dependência muito forte com a concentração, poderá ser a teoria mais adequada para descrever estes sistemas poliméricos.

A estabilidade electroquímica de um determinado electrólito é outro dos parâmetros importantes para a sua caracterização. A sua aplicação numa bateria implica que deverá ser estável, quer à redução, quer à oxidação.

Foram determinados os valores das tensões de decomposição ( $V_D$ ) dos electrólitos  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  e  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , a quatro temperaturas de trabalho entre 20 e 150°C, concluindo-se que a janela de estabilidade electroquímica de ambos os sistemas é muito semelhante e diminui com a temperatura. Os valores de  $V_D$  variaram entre 1.05V a 150°C para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  e 3.19V a 20°C para o electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ .

Os ensaios de voltametria cíclica efectuados, permitiram afirmar que os electrólitos contendo cloreto de zinco e iodeto de zinco são catodicamente limitados pela deposição do zinco e anodicamente pela oxidação do ião halogeneto respectivo, tendo-se verificado em ambos os sistemas, a reversibilidade parcial desses processos. A obtenção de verdadeiros muros de oxidação e de redução mostraram que a mobilidade dos aniões e dos catiões não é desprezável, confirmando a conclusão anteriormente retirada pela determinação dos números de transferência catiónica, de que a condução iónica nestes sistemas de zinco é efectuada quer pelos catiões, quer pelos aniões.

Em ambos os sistemas, os valores de potencial de descarga anódica e de potencial de descarga catódica diminuíram com o aumento da temperatura e revelaram a maior estabilidade do  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  do lado anódico, devido à maior facilidade de oxidação do ião I<sup>-</sup> relativamente à do ião Cl<sup>-</sup>, mais resistente à oxidação e a maior estabilidade do  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$  do lado catódico, devido à menor estabilidade dos agregados iónicos com o ião iodeto do que com o ião cloreto, o que torna no electrólito  $\text{PEO}_4\text{ZnI}_2$ , o mecanismo veicular menos utilizado para o transporte dos iões  $\text{Zn}^{2+}$  e a necessidade de uma sobretensão mais elevada para a sua redução, pois a mobilidade daqueles iões (coordenados ao PEO) será menor.

Do conjunto de electrólitos poliméricos estudados, as propriedades do  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$  mostraram que seria o mais adequado para os testes a 55°C a efectuar à célula electroquímica, construída com o metal zinco como ânodo e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  compósito como cátodo. A esta temperatura, este electrólito apresentou um valor da condutividade iónica de  $3.27 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ , um número de transferência catiónica de  $0.44 \pm 0.05$  e um valor de tensão de decomposição de 2.60V.

O resultado da descarga da bateria mostrou a formação de apenas uma fase  $\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$  no cátodo de inserção, sem alteração estrutural do material activo, o óxido de nióbio puro.

No presente sistema, os estudos de difracção de raios X indicaram uma alteração mínima na estrutura da rede cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Este facto pode relacionar-se com a existência de interacções fracas entre o ião  $\text{Zn}^{2+}$  inserido e a vizinhança atómica, possivelmente devido a uma grande dispersão das espécies  $\text{Zn}^{2+}$  na rede de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para níveis de intercalação baixos que é o que acontece neste sistema.

As limitações do transporte de massa na matriz sólida do eléctrodo de inserção em função do grau de avanço da reacção parecem estar mais ligados a problemas de transporte iónico tanto no electrólito polimérico como no interior das partículas de óxido.

Valores baixos de número de transferência catiónica do electrólito polimérico provocam gradientes de concentração na interface electrólito/óxido e a sobretensão devida à

queda óhmica que aumenta ao longo da descarga e que está relacionada com as condutividades do electrólito e do cátodo, contribuem para a diminuição da utilização do material activo, obtendo-se níveis de inserção do ião  $Zn^{2+}$  no  $Nb_2O_5$  numa descarga a  $10\mu Acm^{-2}$ , de apenas 0.14 para um nível de inserção máximo teórico de  $x=1$ .

Tal como se observou noutro trabalho para o sistema de  $Zn/V_6O_{13}$  [573], o coeficiente de difusão química do zinco no  $Nb_2O_5$  deverá ser também muito baixo no presente sistema.

Embora a principal sobretensão provenha do cátodo, concluiu-se que o eléctrodo de zinco contribui igualmente para o desempenho da bateria. A formação à superfície deste eléctrodo, de compostos como o  $Zn(OH)_2$  ou  $ZnO$ , por reacção do zinco com as moléculas de água residual existentes no electrólito é uma hipótese.

A capacidade de descarga teórica da bateria descarregada galvanostaticamente a  $10\mu Acm^{-2}$ , à temperatura de  $55^\circ C$ , foi de  $3.0mAh$  ( $198.7mAh/g_{\text{óxido}}^{-1}$ ) e a eficiência coulômbica foi de 14%, valor comparável a outros sistemas com ânodos de zinco, estudados por diversos autores [683, 684].

A eficiência energética desta mesma descarga foi estimada através da relação entre as energias prática e teórica disponíveis, tendo-se encontrado um valor de 6.2%, o que se considera baixo.

A energia específica estimada foi de aproximadamente  $13.2Whkg_{\text{óxido}}^{-1}$  e obteve-se um valor de  $2130Whdm^{-3}$ , para a densidade energética relativamente ao volume do eléctrodo de inserção.

Os ensaios de recarga galvanostática da bateria em estudo revelaram a reversibilidade da reacção de inserção do ião  $Zn^{2+}$  no eléctrodo positivo, para densidades de corrente até  $50\mu Acm^{-2}$ . Para  $100\mu Acm^{-2}$ , o valor da tensão de decomposição do electrólito era atingido, dando-se esta reacção paralelamente à carga da bateria.

O desvio entre a tensão média de descarga e a tensão média de carga, existente independentemente da densidade de corrente utilizada, indica que a energia de extracção dos iões  $Zn^{2+}$  do óxido de nióbio, é mais elevada que a necessária para a sua inserção.

É ao grande aumento da resistência interna da célula que se deve uma diminuição drástica da capacidade de descarga após recarga galvanostática da bateria.

Nos ensaios de carga potenciostática demonstrou-se o efeito da profundidade de descarga, tendo-se obtido um maior ciclo de vida da bateria para descargas menos profundas. Conseguiram-se 11 ciclos de descarga/carga para uma profundidade de descarga a  $50\mu Acm^{-2}$  de 7.5%, verificando-se uma grande estabilização do valor de capacidade de descarga ( $Q_{\text{desc.}}$ ) a partir do 3º ciclo. O valor estimado para a ciclabilidade desta bateria,

colocando a hipótese que a variação de  $Q_{desc.}$  seria análoga para os ciclos seguintes, foi de 57 ciclos, o que se considerou relativamente elevado.

As causas para a diminuição da capacidade da bateria ao longo dos ciclos de descarga/carga podem basear-se numa combinação de vários factores:

- (a) deterioração do contacto interfacial do eléctrodo negativo com o electrólito, devido à formação de  $ZnO$  ou  $Zn(OH)_2$  e possível isolamento eléctrico de partículas de zinco.
- (b) deterioração do contacto interfacial do eléctrodo positivo com o electrólito, devido à produção de descontinuidades nesta região provocada pelas variações de volume que acompanham os ciclos de inserção/desinserção do catião  $Zn^{2+}$  no  $Nb_2O_5$ .
- (c) diminuição da qualidade do contacto entre as partículas do eléctrodo compósito, nomeadamente entre as partículas de grafite e do material activo,  $Nb_2O_5$ , devido igualmente às distensões e contracções provocadas pelos ciclos de descarga/carga, podendo chegar ao isolamento electrónico de uma grande quantidade de partículas do óxido de nióbio puro no interior do eléctrodo de inserção, tornando-se inactivas electroquimicamente.
- (d) cargas com capacidades inferiores às descargas, dando origem a modificações morfológicas locais no óxido de nióbio.

A bateria estudada de  $Zn/Nb_2O_5$  com electrólito de  $PEO_4ZnCl_2$  teve no período de 160 dias, uma velocidade inicial de autodescarga de 1.9mV/dia e de 0.3mV/dia durante mais 179 dias, estimando-se um tempo de vida útil de 4.9 anos, para a armazenagem a 55°C.

A armazenagem da mesma célula à temperatura ambiente, provocou o aumento do seu tempo de vida útil para 6.8 anos, devido à diminuição da condutividade electrónica do  $PEO_4ZnCl_2$ , relativamente à mesma propriedade a 55°C.

Embora com resultados pouco satisfatórios em termos energéticos e de ciclabilidade, os testes efectuados à célula electroquímica construída, utilizando-se o  $PEO_4ZnCl_2$  como electrólito polimérico, o metal zinco como ânodo e o óxido de nióbio,  $Nb_2O_5$ , compósito, possibilitaram a verificação da viabilidade do conceito de gerador polimérico totalmente sólido.

De modo a melhorar o comportamento da bateria, nomeadamente na retenção de carga, torna-se necessário proceder à optimização da relação entre os componentes do cátodo de inserção e do tamanho das partículas do óxido de nióbio e da grafite. Os

gradientes de concentração que existem no interior das partículas do material activo, são aliviadas por acção desta redução de tamanho.

O fabrico de eléctrodos de inserção com menor espessura provocaria também o aumento da utilização dos mesmos (logo maior capacidade) devido à diminuição da sobretensão de concentração por uniformização facilitada da concentração no interior das partículas. Para não existir diminuição da densidade energética tornar-se-ia necessário, no entanto, aumentar a área da mesma. Sem alterar esta última dimensão do eléctrodo, haveria que otimizar a sua espessura para um valor de compromisso, de modo a aumentar a capacidade sem aumentar muito a resistência interna associada à condução iónica através da massa porosa do eléctrodo.

A ciclabilidade da bateria seria também melhorada se as condições do processo de carga fossem modificadas, aproximando mais a capacidade de carga da capacidade de descarga.

Para além dos requisitos necessários ao nível do eléctrodo compósito, para um melhor desempenho da célula electroquímica como fonte de energia, o número de transferência catiónica a 55°C do electrólito usado, o  $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$ , deverá ter sido um outro factor decisivo para a prestação da bateria estudada. Mais que a condutividade iónica, que também é importante que seja o mais elevada possível, é aquela propriedade de transporte que interessa otimizar num electrólito a usar numa bateria. Para além de boas propriedades mecânicas, físico-químicas e electroquímicas como sejam, elevado domínio de estabilidade redox e elevada condutividade iónica, o uso de electrólitos de condução aniónica minoritária ou nula, deverá ser uma escolha para trabalhos futuros na área de investigação de novas baterias recarregáveis.

A obtenção de electrólitos poliméricos com estas características a temperaturas baixas e à temperatura ambiente deverá ser igualmente uma opção preferida.

Outra possibilidade de trabalho futuro poderá ser a aplicação da célula electroquímica estudada, como sistema primário para alimentação de circuitos electrónicos e pequenos dispositivos portáteis.



# Bibliografia

---

- [1] M.B. Armand, J.M. Chabagno and M.J. Duclot, "Fast Ion Transport in Solids", P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy eds., p.131, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [2] K.C. Andrews, M. Cole, R.J. Latham, R.G. Linford, H.M. Williams and B.R. Dobson, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 929.
- [3] G.P. Bierwagen, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1471.
- [4] Panel Discussion - Future Prospects of Lithium Batteries, *J. Power Sources* 68 (1997) 173.
- [5] V. Di Noto, S. Lavina, D. Longo and M. Vidali, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1225.
- [6] P.V. Wright, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1137.
- [7] D. Baril, C. Michot and M. Armand, *Solid State Ionics* 94 (1997) 35.
- [8] P. Georén and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 577.
- [9] K.L. Heitner, *J. Power Sources* 89 (2000) 128.
- [10] B.B. Owens, *J. Power Sources* 90 (2000) 2.
- [11] D.-W. Kim, *J. Power Sources* 87 (2000) 78.
- [12] R.D. Lundberg, F.E. Bailey and R.W. Callard, *J. Polym. Sci.: Part A1* 4 (1966) 1563.
- [13] D.E. Fenton, J.M. Parker and P.V. Wright, *Polymer* 14 (1973) 589.
- [14] P.V. Wright, *Br. Polym. J.* 7 (1975) 319.
- [15] B.L. Papke, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 129 (8) (1982) 1694.



- [16] C. Berthier, Y. Chabre, W. Gorecki, P. Segransan and M.B. Armand, *Electrochem. Soc. Ext. Abstracts* #620 Denver (1981).
- [17] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics* 11 (1983) 91.
- [18] “Electrochemical Science and Technology of Polymers-2”, R.G. Linford ed., Elsevier, New York, 1990.
- [19] Y. Tominaga, K. Ito and H. Ohno, *Polymer* 38 (8) (1997) 1949.
- [20] C.S. Kim and S.M. Oh, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2101.
- [21] C.A. Vincent, *Prog. Solid State Chem.* 17 (1987) 145.
- [22] R. Huq and G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 990.
- [23] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall and P.G. Bruce, *Nature* 412 (2001) 520.
- [24] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (15) (2003) 4619.
- [25] E. Staunton, Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *Faraday Discuss.* 134 (2007) 143.
- [26] M. Doyle, T.F. Fuller and J. Newman, *Electrochim. Acta* 39 (13) (1994) 2073.
- [27] M.M. Doeff, L. Edman, S.E. Sloop, J. Kerr and L.C. De Jonghe, *J. Power Sources* 89 (2000) 227.
- [28] D.W. Dees, V.S. Battaglia, L. Redey, G.L. Henriksen, R. Atanasoski and A. Belanger, *J. Power Sources* 89 (2000) 249.
- [29] M.M. Doeff, P. Géoren, J.Qiao, J. Kerr and L.C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* 146 (6) (1999) 2024.
- [30] L. Edman, M.M. Doeff, A. Ferry, J. Kerr and L.C. De Jonghe, *J. Phys. Chem. B* 104 (15) (2000) 3476.
- [31] F.B. Dias, L. Plomp and J.B.J. Veldhuis, *J. Power Sources* 88 (2000) 169.

- [32] M.C. Lonergan, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (8) (1995) 2344.
- [33] R.E.A. Dillon, C.L. Stern and D.F. Shriver, *Chem. Mater.* **13** (8) (2001) 2516.
- [34] H.S. Lee, X.Q. Yang, C. Xiang, J. McBreen, J.H. Callahan and L.S. Choi, *J. Electrochem. Soc.* **146** (3) (1999) 941.
- [35] J. McBreen, H.S. Lee, X.Q. Yang and X. Sun, *J. Power Sources* **89** (2000) 163.
- [36] K. Tasaki and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **148** (9) (2001) A984.
- [37] P. Johansson, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2291.
- [38] H.S. Lee, X. Sun, X.Q. Yang, J. McBreen, J.H. Callahan and L.S. Choi, *J. Electrochem. Soc.* **147** (1) (2000) 9.
- [39] H.S. Lee, X.Q. Yang, C.L. Xiang, J. McBreen and L.S. Choi, *J. Electrochem. Soc.* **145** (8) (1998) 2813.
- [40] H.S. Lee, X.Q. Yang, X. Sun and J. McBreen, *J. Power Sources* **97-98** (2001) 566.
- [41] S. Tabata, T. Hirakimoto, M. Nishiura and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2105.
- [42] M.A. Mehta, T. Fujinami and T. Inoue, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 724.
- [43] X. Sun, H.S. Lee, S. Lee, X.Q. Yang and J. McBreen, *Electrochem. Solid State Lett.* **1** (6) (1998) 239.
- [44] M.A. Mehta, T. Fujinami, S. Inoue, K. Matsushita, T. Miwa and T. Inoue, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1175.
- [45] M. Watanabe, Y. Suzuki and A. Nishimoto, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1187.
- [46] W. Ogihara, J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Yoshizawa and H. Ohno, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1797.
- [47] M. Watanabe, H. Tokuda and S. Muto, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1487.

- [48] H. Tokuda, S. Muto, N. Hoshi, T. Minakata, M. Ikeda, F. Yamamoto and M. Watanabe, *Macromolecules* 35 (4) (2002) 1403.
- [49] H. Markusson, H. Tokuda, M. Watanabe, P. Johansson and P. Jacobsson, *Polymer* 45 (2004) 9057.
- [50] J. Ennari, L.O. Pietila, V. Virkkunen and F. Sundholm, *Polymer* 43 (2002) 5427.
- [51] W. Xu, X.G. Sun and C.A. Angell, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2255.
- [52] X. Sun and C.A. Angell, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1467.
- [53] M. Forsyth, J. Sun, F. Zhou and D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2129.
- [54] C. Chauvin, F. Alloin, P. Judeinstein, C.P. del Valle and J.-Y. Sanchez, *ChemPhysChem* 7 (2006) 1921.
- [55] C. Chauvin, F. Alloin, P. Judeinstein, D. Foscallo and J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1240.
- [56] J.M.G. Cowie and G.H. Spence, *Solid State Ionics* 123 (1999) 233.
- [57] J. Ennari, Academic Dissertation-PDF version, Helsinki (2000).
- [58] K. Murata, S. Izuchi and Y. Yoshihisa, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1501.
- [59] D.F. Shriver, B.L. Papke, M.A. Ratner, R. Dupon, T. Wong and M. Brodwin, *Solid State Ionics* 5 (1981) 83.
- [60] M.J. Hannon and K.F. Wissbrun, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 13 (1975) 113.
- [61] J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 7 (1982) 81.
- [62] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (22) (1963) 3533.
- [63] M. Armand, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 745.
- [64] H.R. Allcock, M.E. Napierala, D.L. Olmeijer, C.G. Cameron, S.E. Kuharcik, C.S. Reed and S.J.M. O'Connor, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1145.

- 
- [65] "Modern Aspects of Electrochemistry", J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy eds., vol.1, Plenum Press, New York, 1970.
- [66] J.R. MacCallum, A.S. Tomlin and C.A. Vincent, *Eur. Polymer J.* 22 (10) (1986) 787.
- [67] G. Nazri, R. Blint and D. MacArthur, *Electrochem. Soc. Ext. Abstracts #69* Hollywood (1989).
- [68] G.G. Cameron, M.D. Ingram and G.A. Sorrie, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 83 (11) (1987) 3345.
- [69] B.L. Papke, R. Dupon, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Solid State Ionics* 5 (1981) 685.
- [70] R. Dupon, B.L. Papke, M.A. Ratner, D.H. Whitmore and D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (23) (1982) 6247.
- [71] B.L. Papke, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 129 (7) (1982) 1434.
- [72] D. Teeters and R. Frech, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 271.
- [73] C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L.M. Moroney and M.R. Worboys, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1107.
- [74] P. Johansson and P. Jacobsson, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1545.
- [75] P. Johansson and P. Jacobsson, *J. Phys. Chem. A* 105 (37) (2001) 8504.
- [76] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (26) (1967) 7017.
- [77] H.K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (19) (1971) 4684.
- [78] B. Dietrich, J.M. Lehn and J.P. Sauvage, *Tetrahedron* 29 (1973) 1647.
- [79] J.M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 857.
- [80] "Polyethers-Part I: Polyalkylene Oxides and Other Polyethers", N.G. Gaylord ed., vol. XIII, Interscience Pub., New York, 1963.
- [81] J.P. Arlie, P. Spegt and A. Skoulios, *Makromol. Chem.* 104 (1967) 212.

- [82] F.M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes-Fundamentals and Technological Applications", VCH, New York, 1991.
- [83] "Polymer Electrolyte Reviews-2", J.R. MacCallum and C.A. Vincent eds., Elsevier, London, 1989.
- [84] R. Dupon, D.H. Whitmore and D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* **128** (3) (1981) 715.
- [85] T. Wong, M. Brodwin, B.L. Papke and D.F. Shriver, *Solid State Ionics* **5** (1981) 689.
- [86] L. Song, Y. Chen and J.W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **144** (11) (1997) 3797.
- [87] M. Armand, W. Gorecki and R. Andréani, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.91, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [88] I.W. Cheung, K.B. Chin, E.R. Greene, M.C. Smart, S. Abbrent, S.G. Greenbaum, G.K.S. Prakash and S. Surampudi, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2149.
- [89] C. Capiglia, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi and A. Magistris, *Solid State Ionics* **118** (1999) 73.
- [90] H.Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto and H.J. Sohn, *J. Electrochem. Soc.* **147** (7) (2000) 2462.
- [91] P. Johansson, S.P. Gejji, J. Tegenfeldt and J. Lindgren, *Electrochim. Acta* **43** (10-11) (1998) 1375.
- [92] G. Nagasubramanian, D.H. Shen, S. Surampudi, Q. Wang and G.K.S. Prakash, *Electrochim. Acta* **40** (13-14) (1995) 2277.
- [93] A.A. Blumberg, S.S. Pollack and C.A.J. Hoeve, *J. Polym. Sci.: Part A* **2** (1964) 2499.
- [94] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.P. Calame and C.G. Andeen, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **23** (1985) 113.
- [95] R. Huq, G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* **134** (2) (1987) 364.
- [96] L.L. Yang, A.R. McGhie and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* **133** (7) (1986) 1380.

- [97] T.M.A. Abrantes, L.J. Alcácer and C.A.C. Sequeira, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 315.
- [98] A.J. Patrick, M.D. Glasse, R.J. Latham and R.G. Linford, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 1063.
- [99] R. Huq and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 135 (2) (1988) 524.
- [100] F. Bonino, S. Pantaloni, S. Passerini and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 135 (8) (1988) 1961.
- [101] Å. Wendsjö, J. Lindgren and C. Paluszkiwicz, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1689.
- [102] M. Cole, M.H. Sheldon, M.D. Glasse, R.J. Latham and R.G. Linford, *Appl. Phys. A* 49 (1989) 249.
- [103] P.G. Bruce, F. Krok and C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 27 (1988) 81.
- [104] S. Atchia, W. Gorecki, M. Armand and D. Deroo, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1743.
- [105] A. Bartolotta, G. Di Marco, M. Lanza and G. Carini, *J. Polym. Sci.: Part B* 33 (1995) 93.
- [106] F.M. Gray, C.A. Vincent, P.G. Bruce and J. Nowinski, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.299, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [107] E. Falcão, M.M. Silva and M.J. Smith, *Port. Electrochim. Acta* 15 (1997) 233.
- [108] C.J.R. Silva and M.J. Smith, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2389.
- [109] R. Huq e G.C. Farrington, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.273, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [110] L.D. Carlos and A.L.L. Videira, *Chem. Phys. Lett.* 264 (1997) 57.
- [111] A.L.L. Videira and L.D. Carlos, *J. Chem. Phys.* 105 (19) (1996) 8878.
- [112] A.S.R. Machado and L. Alcácer, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.283, Elsevier, Amsterdam, 1990.

## Bibliografia

---

- [113] M.M. Silva, N. Gonçalves, M.J. Smith and P. Lightfoot, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1511.
- [114] S. Atchia, J.-P. Petit, J.-Y. Sanchez, M. Armand and D. Deroo, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1599.
- [115] P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defendini, C. Poinignon and M.B. Armand, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 969.
- [116] P. Johansson, *Polymer* 42 (2001) 4367.
- [117] C.S. Harris, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Macromolecules* 20 (8) (1987) 1778.
- [118] C.K. Chiang, G.T. Davis, C.A. Harding and T. Takahashi, *Macromolecules* 18 (4) (1985) 825.
- [119] P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin and H.R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6854.
- [120] P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin and H.R. Allcock, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 258.
- [121] S.G. Greenbaum, K.J. Adamic, Y.S. Pak, M.C. Wintersgill and J.J. Fontanella, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1042.
- [122] H.R. Allcock, S.E. Kuharcik, C.S. Reed and M.E. Napierala, *Macromolecules* 29 (10) (1996) 3384.
- [123] R.D. Armstrong and M.D. Clarke, *Electrochim. Acta* 29 (10) (1984) 1443.
- [124] M.M. Silva, S.C. Barros, M.J. Smith and J.R. MacCallum, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1887.
- [125] M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Macromolecules* 17 (12) (1984) 2908.
- [126] F. Defendini, Ph.D. thesis, Grenoble (1987).
- [127] A. Siu, J. Schmeisser and S. Holdcroft, *J. Phys. Chem. B* 110 (12) (2006) 6072.
- [128] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* 244 (1995) 456.

- [129] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.M. Kuznetsov, J. Ulstrup and S. Walbran, *J. Phys. Chem. B* 105 (17) (2001) 3646.
- [130] K.D. Kreuer, *Chem Mater.* 8 (3) (1996) 610.
- [131] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* 97 (1997) 1.
- [132] M. Forsyth, D.R. MacFarlane and A.J. Hill, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1243.
- [133] J. Saunier, F. Alloin and J.Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1255.
- [134] H.S. Choe, J. Giaccal, M. Alamgir and K.M. Abraham, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2289.
- [135] J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi and P.C. Warren, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 49.
- [136] Z. Jiang, B. Carroll and K.M. Abraham, *Electrochim. Acta* 42 (17) (1997) 2667.
- [137] J.P. Southall, H.V.St.A. Hubbard, S.F. Johnston, V. Rogers, G.R. Davies, J.E. McIntyre and I.M. Ward, *Solid State Ionics* 85 (1996) 51.
- [138] D. Ostrovskii, L.M. Torell, G.B. Appetecchi and B. Scrosati, *Solid State Ionics* 106 (1998) 19.
- [139] D. Ostrovskii, A. Brodin, L.M. Torell, G.B. Appetecchi and B. Scrosati, *J. Chem. Phys.* 109 (17) (1998) 7618.
- [140] J. Adebahr, P. Gavelin, P. Jannasch, D. Ostrovskii, B. Wesslen and P. Jacobsson, *Solid State Ionics* 135 (2000) 149.
- [141] G. Pistoia, A. Antonini and G. Wang, *J. Power Sources* 58 (1996) 139.
- [142] A.M. Suresh, A. Nishimoto and M. Watanabe, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 385.
- [143] H.Y. Sung, Y.Y. Wang and C.C. Wan, *J. Electrochem. Soc.* 145 (4) (1998) 1207.
- [144] C.V.S. Reddy, Q.-Y. Zhu, L.-Q. Mai and W. Chen, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1051.



## Bibliografia

---

- [145] X. Andrieu, J.F. Fauvarque, A. Goux, T. Hamaide, R. M'Hamdi and T. Vicedo, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2295.
- [146] F. Alloin and J.Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2269.
- [147] M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, F. Inoue, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Polymer J.* 17 (4) (1985) 549.
- [148] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 338.
- [149] W.H. Meyer, *Adv. Mater.* 10 (6) (1998) 439.
- [150] J.R.M. Giles, *Solid State Ionics* 24 (1987) 155.
- [151] M.C. Borghini, M. Mastragostino and A. Zanelli, *Electrochim. Acta* 41 (15) (1996) 2369.
- [152] J.F. LeNest, S. Callens, A. Gandini and M. Armand, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1585.
- [153] S.-M. Lee, W.-L. Yeh, C.-C. Wang and C.-Y. Chen, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2667.
- [154] Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1167.
- [155] J.B. Kerr, G. Liu, L.A. Curtiss and P.C. Redfern, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2305.
- [156] N. Ogata, *J. Macromol. Sci., Part C-Polymer Reviews* C42 (3) (2002) 399.
- [157] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *J. Power Sources* 20 (1987) 327.
- [158] P.C. Redfern and L.A. Curtiss, *J. Power Sources* 110 (2002) 401.
- [159] A.G. Baboul, P.C. Redfern, A. Sutjianto and L.A. Curtiss, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (31) (1999) 7220.
- [160] A. Sutjianto and L.A. Curtiss, *J. Phys. Chem. A* 102 (6) (1998) 968.

- [161] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce and C.A. Vincent, *Macromolecules* **32** (3) (1999) 808.
- [162] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce and C.A. Vincent, *Chem. Commun.* (1997) 157.
- [163] B.L. Papke, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 493.
- [164] T. Yoshihara, H. Tadokoro and S. Murahashi, *J. Chem. Phys.* **41** (9) (1964) 2902.
- [165] R. Frech and W. Huang, *Macromolecules* **28** (4) (1995) 1246.
- [166] P. Johansson, J. Tegenfeldt and J. Lindgren, *Polymer* **40** (1999) 4399.
- [167] Y.G. Andreev, P. Lightfoot and P.G. Bruce, *Chem. Commun.* (1996) 2169.
- [168] P. Lightfoot, M.A. Mehta and P.G. Bruce, *Science* **262** (5135) (1993) 883.
- [169] J.M. Parker, P.V. Wright and C.C. Lee, *Polymer* **22** (1981) 1305.
- [170] T. Hibma, *Solid State Ionics* **9-10** (1983) 1101.
- [171] R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci.: Part A2* **6** (1968) 1509.
- [172] P.G. Bruce, *Electrochim. Acta* **40** (13-14) (1995) 2077.
- [173] Y.G. Andreev, G.S. MacGlashan and P.G. Bruce, *Phys. Rev. B* **55** (18) (1997) 12011.
- [174] G.S. MacGlashan, Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *Nature* **398** (1999) 792.
- [175] Z. Gadjourova, D. Martín y Marero, K.H. Andersen, Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *Chem. Mater.* **13** (4) (2001) 1282.
- [176] H. Cai, R. Hu, T. Egami, G.C. Farrington, W.S. Schlindwein, R.J. Latham, R.G. Linford and R. Pynenburg, *Electrochim. Acta* **37** (9) (1992) 1663.
- [177] B. Lin, P.T. Boinske and J.W. Halley, *J. Chem. Phys.* **105** (4) (1996) 1668.
- [178] J.A. Johnson, M.L. Saboungi, D.L. Price, S. Ansell, T.P. Russell, J.W. Halley and B. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **109** (16) (1998) 7005.

- [179] A. Aabloo and J.O. Thomas, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1361.
- [180] R. Bergman, A. Brodin, D. Engberg, Q. Lu, C.A. Angell and L.M. Torell, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2049.
- [181] P. Carlsson, B. Mattson, J. Swenson, L. Börjesson, L.M. Torell, R.L. McGreevy and W.S. Howells, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1545.
- [182] C.C. Lee and P.V. Wright, *Polymer* 23 (1982) 681.
- [183] "Electrochemical Science and Technology of Polymers", R.G. Linford ed., Elsevier, London, 1987.
- [184] B.K. Choi and Y.W. Kim, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2307.
- [185] H.-W. Chen, C.-Y. Chiu, H.-D. Wu, I-W. Shen and F.-C. Chang, *Polymer* 43 (2002) 5011.
- [186] R.J. Neat, A. Hooper, M.D. Glasse and R.G. Linford, 6<sup>th</sup> Risø Intern. Symp. on Metallurgy and Materials Science, F.W. Poulsen, N.H. Andersen, K. Clausen, S. Skaarup and O.T. Sørensen eds., p.341, Denmark, 1985.
- [187] R. Neat, M. Glasse, R. Linford and A. Hooper, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 1088.
- [188] L. Yang, A. Zhang, B. Qiu, J. Yin and Q. Liu, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1029.
- [189] M. Mastragostino, F. Soavi and A. Zanelli, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 729.
- [190] B. Kumar and L.G. Scanlon, *Solid State Ionics* 124 (1999) 239.
- [191] M.D. Glasse, R.G. Linford and W.S. Schlindwein, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.203, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [192] Å. Wendsjö and H. Yang, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.225, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [193] D.R. Payne and P.V. Wright, *Polymer* 23 (1982) 690.
- [194] Å. Lauenstein, A. Johansson and T. Tegenfeldt, *J. Electrochem. Soc.* 141 (7) (1994) 1819.

- [195] G. Casalbore-Miceli, M.J. Yang, N. Camaioni, C.M. Mari, Y. Li, H. Sun and M. Ling, *Solid State Ionics* 131 (2000) 311.
- [196] R.M. Hodge, G.H. Edward and G.P. Simon, *Polymer* 37 (8) (1996) 1371.
- [197] F.L. Tanzella, W. Bailey, D. Frydrych and H.S. Story, *Solid State Ionics* 5 (1981) 681.
- [198] S. Chandra, S.A. Hashmi and G. Prasad, *Solid State Ionics* 40-41 (1990) 651.
- [199] Å. Wendsjö, J. Lindgren, J.O. Thomas and G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1077.
- [200] S.A. Hashmi, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 989.
- [201] E.A. Rietman, M.L. Kaplan and R.J. Cava, *Solid State Ionics* 17 (1985) 67.
- [202] R. Huq, M.A. Saltzberg and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 136 (5) (1989) 1260.
- [203] J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 7 (1982) 75.
- [204] F. Capuano, F. Croce and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 138 (7) (1991) 1918.
- [205] F. Croce and B. Scrosati, *J. Power Sources* 43-44 (1993) 9.
- [206] G.B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci and B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1481.
- [207] G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, M. Carewska, T. Caruso, P.P. Prosini, S. Scaccia and S. Passerini, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 790.
- [208] F. Croce, L. Persi, F. Ronci and B. Scrosati, *Solid State Ionics* 135 (2000) 47.
- [209] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nature* 394 (1998) 456.
- [210] J.Y. Song, Y.Y. Wang and C.C. Wan, *J. Power Sources* 77 (1999) 183.
- [211] F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati and R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B* 103 (48) (1999) 10632.

- [212] Z. Li, G. Su, D. Gao, X. Wang and X. Li, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4633.
- [213] W. Wieczorek, K. Such, J. Plochanski and J. Przyluski, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.339, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [214] F. Croce, S. Panero, S. Passerini and B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 39 (2) (1994) 255.
- [215] C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 7.
- [216] J. Xi, X. Qiu, W. Zhu and X. Tang, *Microporous Mesoporous Mat.* 88 (2006) 1.
- [217] A.M. Stephan, K.S. Nahm, M.A. Kulandainathan, G. Ravi and J. Wilson, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1091.
- [218] A.M. Stephan and K.S. Nahm, *Polymer* 47 (2006) 5952.
- [219] F. Croce, L. Settini and B. Scrosati, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 364.
- [220] X.-L. Wang, A. Mei, M. Li, Y. Lin and C.-W. Nan, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1287.
- [221] G. Brusatin, M. Guglielmi, R. De Jaeger, G. Facchin, M. Gleria and M. Musiani, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 4415.
- [222] J. Cho and M. Liu, *Electrochim. Acta* 42 (10) (1997) 1481.
- [223] D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, Y. Lareah and Y. Rosenberg, *J. Electrochem. Soc.* 144 (10) (1997) 3484.
- [224] B. Kumar, S.J. Rodrigues and S. Koka, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4125.
- [225] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta and M.A. Hendrickson, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2457.
- [226] W. Wieczorek, P. Lipka, G. Zukowska and H. Wycislik, *J. Phys. Chem. B* 102 (36) (1998) 6968.
- [227] S.H. Chung, Y. Wang, S.G. Greenbaum, M. Marcinek, L. Persi, F. Croce, W. Wieczorek and B. Scrosati, *J. Phys.: Condens. Matter.* 13 (2001) 11763.

- [228] S.H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S.G. Greenbaum, B. Scrosati and E. Plichta, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 644.
- [229] P.A.R.D. Jayathilaka, M.A.K.L. Dissanayake, I. Albinsson and B.E. Mellander, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3257.
- [230] B. Scrosati, F. Croce and L. Persi, *J. Electrochem. Soc.* 147 (5) (2000) 1718.
- [231] W. Wieczorek, Z. Florjanczyk and J.R. Stevens, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2251.
- [232] W. Krawiec, L.G. Scanlon Jr., J.P. Fellner, R.A. Vaia, S. Vasudevan and E.P. Giannelis, *J. Power Sources* 54 (1995) 310.
- [233] Y. Dai, S. Greenbaum, D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, and Yu. Rosenberg, *Solid State Ionics* 106 (1998) 25.
- [234] H. Tokuda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2085.
- [235] A.S. Best, J. Adebahr, P. Jacobsson, D.R. MacFarlane and M. Forsyth, *Macromolecules* 34 (13) (2001) 4549.
- [236] A.S. Best, A. Ferry, D.R. MacFarlane and M. Forsyth, *Solid State Ionics* 126 (1999) 269.
- [237] B. Singh, R. Kumar and S.S. Sekhon, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1577.
- [238] A. D'Epifanio, F.S. Fiory, S. Licoccia, E. Traversa, B. Scrosati and F. Croce, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 403.
- [239] B. Kumar, L. Scanlon, R. Marsh, R. Mason, R. Higgins and R. Baldwin, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1515.
- [240] M.A.S.A. Samir, A.M. Mateos, F. Alloin, J.Y. Sanchez and A. Dufresne, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4667.
- [241] V. Favier, H. Chanzy and J.Y. Cavaille, *Macromolecules* 28 (18) (1995) 6365.
- [242] Q. Li, H.Y. Sun, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Yang and O. Yamamoto, *J. Power Sources* 94 (2001) 201.

## Bibliografia

---

- [243] J.H. Shin and S. Passerini, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1605.
- [244] D.-W. Kim, J.-K. Park, J.-S. Bae and S.-I. Pyun, *J. Polym. Sci.: Part B* 34 (1996) 2127.
- [245] J.L. Acosta and E. Morales, *Electrochim. Acta* 43 (7) (1998) 791.
- [246] A.M. Rocco, C.P. Fonseca and R.P. Pereira, *Polymer* 43 (2002) 3601.
- [247] E. Quartarone, P. Mustarelli and A. Magistris, *Solid State Ionics* 110 (1998) 1.
- [248] V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartarone and P. Mustarelli, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 790.
- [249] O. Buriez, Y.B. Han, J. Hou, J.B. Kerr, J. Qiao, S.E. Sloop, M. Tian and S. Wang, *J. Power Sources* 89 (2000) 149.
- [250] K. Cosaert, E. Eeckhout, E. Goethals, F. Du Prez, P. Guégan and H. Cheradame, *Polymer Int.* 51 (2002) 1231.
- [251] W. Wieczorek and J.R. Stevens, *J. Phys. Chem. B* 101 (9) (1997) 1529.
- [252] S.M.G. Correia, V. De Zea Bermudez, M.M. Silva, S. Barros, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, A.P.P. Almeida and M.J. Smith, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2421.
- [253] S.M.G. Correia, V. De Zea Bermudez, M.M. Silva, S. Barros, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, A.P.P. Almeida and M.J. Smith, *Solid State Ionics* 156 (2003) 85.
- [254] R. Hooper, L.J. Lyons, M.K. Mapes, D. Schumacher, D.A. Moline and R. West, *Macromolecules* 34 (4) (2001) 931.
- [255] J.S. Gnanaraj, R.N. Karekar, S. Skaria, C.R. Rajan and S. Ponrathnam, *Polymer* 38 (14) (1997) 3709.
- [256] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1177.
- [257] M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura and M. Yanagida, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 786.

- [258] J. Kang, W. Li, X. Wang, Y. Lin, X. Xiao and S. Fang, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2487.
- [259] W.H. Hou and C.Y. Chen, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2105.
- [260] G.-H. Kwak, Y. Tominaga, S. Asai and M. Sumita, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4069.
- [261] M.M. Nasef and H. Saidi, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 361.
- [262] A. Killis, J.-F. LeNest and H. Cheradame, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1 (1980) 595.
- [263] P. Santhosh, A. Gopalan, T. Vasudevan and K.-P. Lee, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1023.
- [264] P. Lightfoot, J.L. Nowinski and P.G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (16) (1994) 7469.
- [265] D. Jia, L. Chen, B. Wu and M. Wang, "Advances in Interpenetrating Polymer Networks", vol.1, D. Klemperer and K.C. Frisch eds., Lancaster, U.S.A., 1989.
- [266] M.M. Silva, V.Z. Bermudez, L.D. Carlos and M.J. Smith, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1467.
- [267] H.-S. Kim, J.-H. Shin, S.-I. Moon and S.-P. Kim, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1573.
- [268] B. Oh, Y.E. Hyung, D.R. Vissers and K. Amine, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2215.
- [269] M. Watanabe and A. Nishimoto, *Solid State Ionics* 79 (1995) 306.
- [270] D.B. James, R.E. Wetton and D.S. Brown, *Polymer* 20 (1979) 187.
- [271] C. Svanberg, R. Bergman, L. Börjesson and P. Jacobsson, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1447.
- [272] P. Gavelin, R. Ljungbäck, P. Jannasch and B. Wesslén, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1439.
- [273] G.G. Silva, B.E. Marzana and R.E. Bruns, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4721.



## Bibliografia

---

- [274] R. Larsson and O. Andersson, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3481.
- [275] G.B. Appetecchi, G. Dautzenberg and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1) (1996) 6.
- [276] G.B. Appetecchi, F. Croce and B. Scrosati, *J. Power Sources* 66 (1997) 77.
- [277] S. Rajendran, R. Kannan and O. Mahendran, *Mater. Lett.* 48 (2001) 331.
- [278] M. Forsyth, J. Sun, D.R. MacFarlane and A.J. Hill, *J. Polym. Sci.: Part B* 38 (2000) 341.
- [279] A. Ferry, L. Edman, M. Forsyth, D. MacFarlane and J. Sun, *J. Appl. Phys.* 86 (4) (1999) 2346.
- [280] A. Ferry, L. Edman, M. Forsyth, D.R. MacFarlane and J. Sun, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1237.
- [281] Z. Wang, B. Huang, R. Xue, X. Huang and L. Chen, *Solid State Ionics* 121 (1999) 141.
- [282] J. Adebahr, N. Byrne, M. Forsyth, D.R. MacFarlane and P. Jacobsson, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2099.
- [283] Y.K. Yarovoy, H.P. Wang and S.L. Wunder, *Solid State Ionics* 118 (1999) 301.
- [284] J. Adebahr, P. Gavelin, D. Ostrovskii, L.M. Torell and B. Wesslen, *J. Mol. Struct.* 482-483 (1999) 487.
- [285] Y.F. Zhou, S. Xie and C.H. Chen, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7492.
- [286] Y. Saito, C. Capiglia, H. Kataoka, H. Yamamoto, H. Ishikawa and P. Mustarelli, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1161.
- [287] S. Rajendran, R. Kannan and O. Mahendran, *Mater. Lett.* 49 (2001) 172.
- [288] C. Capiglia, Y. Saito, H. Kataoka, T. Kodama, E. Quartarone and P. Mustarelli, *Solid State Ionics* 131 (2000) 291.
- [289] H. Wang, H. Huang and S.L. Wunder, *J. Electrochem. Soc.* 147 (8) (2000) 2853.

- [290] P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Capiglia, C. Tomasi and A. Magistris, *Solid State Ionics* 122 (1999) 285.
- [291] G.G. Kumar and N. Munichandraiah, *J. Power Sources* 102 (2001) 46.
- [292] I.M. Ward, M.J. Williamson, H.V.St.A. Hubbard, J.P. Southall and G.R. Davies, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 700.
- [293] I. Kelly, J.R. Owen and B.C.H. Steele, *J. Electroanal. Chem.* 168 (1984) 467.
- [294] H. Yang and G.C. Farrington, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.265, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [295] S. Chintapalli and R. Frech, *Macromolecules* 29 (10) (1996) 3499.
- [296] F. Huang, *Polymer Plast. Tech. Eng.* 36 (5) (1997) 777.
- [297] I. Nicotera, G.A. Ranieri, M. Terenzi, A.V. Chadwick and M.I. Webster, *Solid State Ionics* 146 (2002) 143.
- [298] H.J. Rhoo, H.T. Kim, J.K. Park and T.S. Hwang, *Electrochim. Acta* 42 (10) (1997) 1571.
- [299] P. Periasamy, K. Tatsumi, M. Shikano, T. Fujieda, Y. Saito, T. Sakai, M. Mizuhata, A. Kajinami and S. Deki, *J. Power Sources* 88 (2000) 269.
- [300] Z.L. Wang and Z.Y. Tang, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1063.
- [301] P. Georén and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3497.
- [302] A.S. Gozdz, C.N. Schmutz and J.-M. Tarascon, US Patent 5296318 (1994).
- [303] A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon and P.C. Warren, US Patent 5418091 (1995).
- [304] A.S. Gozdz, C.N. Schmutz and J.-M. Tarascon, US Patent 5460904 (1995).
- [305] H. Huang and S.L. Wunder, *J. Electrochem. Soc.* 148 (3) (2001) A279.
- [306] H. Huang and S.L. Wunder, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 649.

- [307] A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon and P.C. Warren, US Patent 5456000 (1995).
- [308] M. Forsyth, M. Garcia, D.R. MacFarlane, P. Meakin, S. Ng and M.E. Smith, *Solid State Ionics* 85 (1996) 209.
- [309] J. Adebahr, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P. Gavelin and P. Jacobsson, *Solid State Ionics* 147 (2002) 303.
- [310] T. Winie and A.K. Arof, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 4474.
- [311] Y.-B. Fu, X.-H. Ma, Q.-H. Yang and X.-F. Zong, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 13 (2002) 491.
- [312] N.-S. Choi and J.-K. Park, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1453.
- [313] N. Yoshimoto, S. Yakushiji, M. Ishikawa and M. Morita, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2317.
- [314] C. Labrèche and J. Prud'homme, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 130.
- [315] M.M. Silva, S.C. Barros, M.J. Smith and J.R. MacCallum, *J. Power Sources* 111 (2002) 52.
- [316] T. Wang, F. Xu, Y. Cheng and Z. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 303.
- [317] G.G. Kumar and S. Sampath, *Solid State Ionics* 160 (2003) 289.
- [318] Y. Cheng, G. Wang, M. Yan and Z. Jiang, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 310.
- [319] F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G.B. Appetecchi and B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 39 (14) (1994) 2187.
- [320] F.B. Dias, S.V. Batty, A. Gupta, G. Ungar, J.P. Voss and P.V. Wright, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1217.
- [321] S.H. Chung, Y. Wang, S.G. Greenbaum, D. Golodnitsky and E. Peled, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (11) (1999) 553.
- [322] Y.G. Andreev and P.G. Bruce, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1417.

- [323] D. Golodnitsky and E. Peled, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1431.
- [324] D. Golodnitsky, E. Livshits, Y. Rosenberg, E. Peled, S.H. Chung, Y. Wang, S. Bajue and S.G. Greenbaum, *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 203.
- [325] D. Golodnitsky, E. Livshits, A. Ulus, Z. Barkay, I. Lapidés, E. Peled, S.H. Chung and S. Greenbaum, *J. Phys. Chem. A* 105 (44) (2001) 10098.
- [326] D. Golodnitsky, E. Livshits, A. Ulus and E. Peled, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 683.
- [327] J.B. Thomson, P. Lightfoot and P.G. Bruce, *Solid State Ionics* 85 (1996) 203.
- [328] D. Golodnitsky, E. Livshits, Y. Rosenberg, I. Lapidés and E. Peled, *Solid State Ionics* 147 (2002) 265.
- [329] P.V. Wright, Y. Zheng, D. Bhatt, T. Richardson and G. Ungar, *Polymer Int.* 47 (1998) 34.
- [330] D. Brandell, A. Liivat, H. Kasemägi, A. Aabloo and J.O. Thomas, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1422.
- [331] S. Vorrey and D. Teeters, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2137.
- [332] P.R. Sørensen and T. Jacobsen, *Polymer Bull.* 9 (1983) 47.
- [333] C.D. Robitaille and D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* 133 (2) (1986) 315.
- [334] D. Fauteux, M.D. Lupien and C.D. Robitaille, *J. Electrochem. Soc.* 134 (11) (1987) 2761.
- [335] M. Minier, C. Berthier and W. Gorecki, *J. Phys.* 45 (1984) 739.
- [336] M. Stainer, L.C. Hardy, D.H. Whitmore and D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 131 (4) (1984) 784.
- [337] P. Ferloni, G. Chiodelli, A. Magistris and M. Sanesi, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 265.
- [338] J.E. Weston and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 2 (1981) 347.

## Bibliografia

---

- [339] M. Minier, C. Berthier and W. Gorecki, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1125.
- [340] C.K. Chiang, G.T. Davis, C.A. Harding and J. Harons, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1121.
- [341] S.G. Greenbaum, Y.S. Pak, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, J.W. Schultz and C.G. Andeen, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1) (1988) 235.
- [342] A. Vallée, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1579.
- [343] W. Gorecki, P. Donoso, C. Berthier, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann and M.B. Armand, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1018.
- [344] V.C.Z. Bermudez, J. Morgado, T.M.A. Abrantes and L. Alcácer, *2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes*, B. Scrosati ed., p.251, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [345] H. Yang and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 139 (6) (1992) 1646.
- [346] J.Y. Kim and Y.C. Bae, *Polymer* 40 (1999) 1979.
- [347] K. Singh, G. Chiodelli, A. Magistris and P. Ferloni, *2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes*, B. Scrosati ed., p.291, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [348] S. Passerini, R. Curini and B. Scrosati, *Appl. Phys. A.* 49 (1989) 425.
- [349] L. Costa, A.M. Gad, G. Camino, G.G. Cameron, M.D. Ingram and M.Y. Qureshi, *2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes*, B. Scrosati ed., p.49, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [350] S. Rajendran, O. Mahendran and T. Mahalingam, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 49.
- [351] R. Tanaka, M. Sakurai, H. Sekiguchi and M. Inoue, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2311.
- [352] M.H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* 31 (5) (1959) 1164.
- [353] J.-L. Souquet, M. Duclot and M. Levy, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149.
- [354] M.L. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3701.

- [355] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.P. Calame, F.P. Pursel and D.R. Figueroa, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1139.
- [356] A. Killis, J.F. LeNest, H. Cheradame and A. Gandini, *Makromol. Chem.* 183 (1982) 2835.
- [357] L.J.A. Siqueira and M.C.C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 214903.
- [358] H. Vogel, *Phys. Z.* 22 (1921) 645.
- [359] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (6) (1925) 339.
- [360] A. Ferry, *J. Phys. Chem. B* 101 (2) (1997) 150.
- [361] Y.C. Lee, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Solid State Ionics* 138 (2001) 273.
- [362] C.A. Furtado, G.G. Silva, J.C. Machado, M.A. Pimenta and R.A. Silva, *J. Phys. Chem. B* 103 (34) (1999) 7102.
- [363] T. Miyamoto and K. Shibamaya, *J. Appl. Phys.* 44 (12) (1973) 5372.
- [364] A. Killis, J.F. LeNest, A. Gandini and H. Cheradame, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1073.
- [365] M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *J. Appl. Phys.* 57 (1) (1985) 123.
- [366] M. Watanabe, S.-I. Oohashi, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki, *Macromolecules* 18 (10) (1985) 1945.
- [367] M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, *Macromolecules* 19 (3) (1986) 815.
- [368] S. Arumugam, J. Shi, D.P. Tunstall and C.A. Vincent, *J. Phys.: Condens. Matter.* 5 (1993) 153.
- [369] F. Müller-Plathe and W.F. Van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* 103 (11) (1995) 4745.
- [370] G. Adam and J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43 (1) (1965) 139.
- [371] R. Böhmer and C.A. Angell, *Phys. Rev. B* 45 (17) (1992) 10091.

## Bibliografia

---

- [372] D.F. Shriver, R. Dupon and M. Stainer, *J. Power Sources* 9 (1983) 383.
- [373] C.A. Angell, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 3.
- [374] J.M.G. Cowie, A.C.S. Martin and A.-M. Firth, *Br. Polym. J.* 20 (3) (1988) 247.
- [375] C.A. Angell and R.D. Bressel, *J. Phys. Chem.* 76 (22) (1972) 3244.
- [376] N. Kobayashi, M. Uchiyama, K. Shigehara and E. Tsuchida, *J. Phys. Chem.* 89 (6) (1985) 987.
- [377] S.D. Druger, M.A. Ratner and A. Nitzan, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1115.
- [378] S.D. Druger, M.A. Ratner and A. Nitzan, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 106.
- [379] C.S. Harris, A. Nitzan, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 151.
- [380] J.F. Snyder, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *Solid State Ionics* 147 (2002) 249.
- [381] T. Furukawa, K. Yoneya, Y. Takahashi, K. Ito and H. Ohno, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1443.
- [382] A. Nitzan and M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* 98 (7) (1994) 1765.
- [383] J.F. Snyder, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* 148 (8) (2001) A858.
- [384] M.J. Reddy and U.V.S. Rao, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 1613.
- [385] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, M.K. Smith, S.G. Greenbaum, K.J. Adamic and C.G. Andeen, *Polymer* 28 (1987) 633.
- [386] G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris and M. Sanesi, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1009.
- [387] L.M. Carvalho, P. Guégan, H. Cheradame and A.S. Gomes, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 401.
- [387a] L. Edman, A. Ferry and M.M. Doeff, *J. Mater. Res.* 15 (9) (2000) 1950.

- [388] L.-L. Yang, R. Huq, G.C. Farrington and G. Chiodelli, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 291.
- [389] F. Huang, X. Wang and S. Li, *J. Macromol. Sci.-Chem.* A28 (2) (1991) 175.
- [390] S. Lascaud, M. Perrier, M. Armand, J. Prud'homme, B. Kapfler, A. Vallée and M. Gauthier, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1407.
- [391] R.A. Sanders, A.G. Snow, R. Frech and D.T. Glatzhofer, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2247.
- [392] A. Hayashi, L. Wang and C.A. Angell, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2003.
- [393] W.-J. Liang, Y.-P. Chen, C.-P. Wu and P.-L. Kuo, *J. Phys. Chem. B* 109 (51) (2005) 24311.
- [394] V. Di Noto and M. Vittadello, *Solid State Ionics* 147 (2002) 309.
- [395] M. Erickson, R. Frech and D.T. Glatzhofer, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2059.
- [396] S. York, R. Frech, A. Snow and D. Glatzhofer, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1533.
- [397] S. York, E.C. Kellam III, H.R. Allcock and R. Frech, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1553.
- [398] N.A. Stolwijk, M. Wiencierz and Sh. Obeidi, *Faraday Discuss.* 134 (2007) 157.
- [399] J.F. LeNest, H. Cheradame and A. Gandini, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1032.
- [400] F.M. Gray, *Solid State Ionics* 40-41 (1990) 637.
- [401] M.J. Reddy and P.P. Chu, *J. Power Sources* 109 (2002) 340.
- [402] S.-M. Lee, C.-Y. Chen and C.-C. Wang, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3699.
- [403] S.F. Johnston, I.M. Ward, J. Cruickshank and G.R. Davies, *Solid State Ionics* 90 (1996) 39.
- [404] A. Ferry, G. Oradd and P. Jacobsson, *J. Chem. Phys.* 108 (17) (1998) 7426.
- [405] C.A.C. Sequeira and A. Hooper, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1131.



## Bibliografia

---

- [406] W.I. Archer and R.D. Armstrong, *Electrochim. Acta* 25 (12) (1980) 1689.
- [407] A.V. Chadwick, J.H. Strange and M.R. Worboys, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 1155.
- [408] C. Bridges and A.V. Chadwick, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 965.
- [409] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.P. Calame, M.K. Smith and C.G. Andeen, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 253.
- [410] J.J. Fontanella, *J. Chem. Phys.* 111 (15) (1999) 7103.
- [411] M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, P.E. Stallworth, S.A. Newman, S.H. Chung and S.G. Greenbaum, *Solid State Ionics* 135 (2000) 155.
- [412] M. Duclot, F. Alloin, O. Brylev, J.Y. Sanchez and J.L. Souquet, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 1153.
- [413] A. Reiche, G. Dlubek, A. Weinkauff, B. Sandner, H.M. Fretwell, A.A. Alam, G. Fleischer, F. Rittig, J. Karger and W. Meyer, *J. Phys. Chem. B* 104 (31) (2000) 6397.
- [414] H. Pu, W.H. Meyer and G. Wegner, *Solid State Ionics* 140 (2001) 233.
- [415] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, M.K. Smith, J. Semancik and C.G. Andeen, *J. Appl. Phys.* 60 (8) (1986) 2665.
- [416] J.T. Blender, J.J. Fontanella, M.F. Shlesinger and M.C. Wintersgill, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1615.
- [417] J.T. Bendler, J.J. Fontanella, M.F. Shlesinger and M.C. Wintersgill, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2267.
- [418] J.T. Bendler, J.J. Fontanella and M.F. Shlesinger, *J. Chem. Phys.* 118 (5) (2003) 6713.
- [419] M. Spiro, "Techniques of Chemistry", vol.1, A. Weissberger and B.W. Rossiter eds., Wiley, New York, 1970.
- [420] Y. Ma, M. Doyle, T.F. Fuller, M.M. Doeff, L.C. De Jonghe and J.J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 142 (6) (1995) 1859.

- [421] B. Scrosati, "Solid State Microbatteries", J.R. Akridge and M. Balkanski eds., p.103, New York, 1990 (NATO ASI SERIES).
- [422] P.G. Bruce and C.A. Vincent, Faraday Discuss. Chem. Soc. 88 (1989) 43.
- [423] C. Bridges, A.V. Chadwick and M.R. Worboys, Br. Polym. J. 20 (3) (1988) 207.
- [424] S. Bhattacharja, S.W. Smoot and D.H. Whitmore, Solid State Ionics 18-19 (1986) 306.
- [425] W. Gorecki, E. Belorizky, C. Berthier, P. Donoso and M. Armand, Electrochim. Acta 37 (9) (1992) 1685.
- [426] P.G. Bruce, J. Evans and C.A. Vincent, Solid State Ionics 28-30 (1988) 918.
- [427] J. Xu and G.C. Farrington, J. Electrochem. Soc. 143 (2) (1996) L44.
- [428] H. Zhou, Z. Shi and S. Dong, J. Electroanal. Chem. 443 (1998) 1.
- [429] L. Christie, A.M. Christie and C.A. Vincent, Electrochim. Acta 44 (1999) 2909.
- [430] P.R. Sørensen and T. Jacobsen, Solid State Ionics 9-10 (1983) 1147.
- [431] H. Dai and T.A. Zawodzinski, J. Electroanal. Chem. 459 (1998) 111.
- [432] M. Leveque, J.F. LeNest, A. Gandini and H. Cheradame, J. Power Sources 14 (1985) 27.
- [433] C.J.R. Silva, M.J. Smith and S. Viana, Port. Electrochim. Acta 15 (1997) 227.
- [434] A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo and M.B. Armand, J. Appl. Electrochem. 17 (1987) 625.
- [435] A. Bouridah, F. Dalard and M. Armand, Solid State Ionics 28-30 (1988) 950.
- [436] P.R. Sørensen and T. Jacobsen, Electrochim. Acta 27 (12) (1982) 1671.
- [437] J.R. MacDonald, J. Chem. Phys. 58 (11) (1973) 4982.
- [438] J.R. MacDonald, J. Chem. Phys. 61 (10) (1974) 3977.

## Bibliografia

---

- [439] D. Fauteux, *Solid State Ionics* 17 (1985) 133.
- [440] J.W. Lorimer, *J. Power Sources* 26 (1989) 491.
- [441] R. Pollard and T. Comte, *J. Electrochem. Soc.* 136 (12) (1989) 3734.
- [442] P.G. Bruce and C.A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.* 225 (1987) 1.
- [443] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 911.
- [444] J. Evans, C.A. Vincent and P.G. Bruce, *Polymer* 28 (1987) 2324.
- [445] P.G. Bruce, M.T. Hardgrave and C.A. Vincent, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1517.
- [446] P.G. Bruce and C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 40-41 (1990) 607.
- [447] P.G. Bruce, M.T. Hardgrave and C.A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.* 271 (1989) 27.
- [448] G.G. Cameron, M.D. Ingram and J.L. Harvie, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 55.
- [449] G.G. Cameron, J.L. Harvie and M.D. Ingram, *Solid State Ionics* 34 (1989) 65.
- [450] J. Shi, P.G. Bruce and C.A. Vincent, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1707.
- [451] N.A. Stolkwijk and Sh. Obeidi, *Phys. Rev. Lett.* 93 (12) (2004) 125901-1.
- [452] M.M. Doeff, L. Edman, S.E. Sloop, J. Kerr and L.C. De Jonghe, *J. Power Sources* 89 (2000) 227.
- [453] M. Doyle, T.F. Fuller and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (6) (1993) 1526.
- [454] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 143 (6) (1996) 1890.
- [455] M. Doyle and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 142 (10) (1995) 3465.
- [456] I. Rey, J.L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant and J.C. Lassegues, *J. Electrochem. Soc.* 145 (9) (1998) 3034.

- [457] M. Gauthier, D. Fauteux, G. Vassort, A. Bélanger, M. Duval, P. Ricoux, J.-M. Chabagno, D. Muller, P. Rigaud, M.B. Armand and D. Deroo, *J. Electrochem. Soc.* **132** (6) (1985) 1333.
- [458] T. Koyamada and H. Ishihara, *Electrochim. Acta* **40** (13-14) (1995) 2173.
- [459] K. Murata, *Electrochim. Acta* **40** (13-14) (1995) 2177.
- [460] D. Fauteux, A. Massuco, M. McLin, M.V. Buren and J. Shi, *Electrochim. Acta* **40** (13-14) (1995) 2185.
- [461] T. Osaka, *Interface* **8** (3) (1999) 9.
- [462] M.M. Doeff, S.J. Visco, Y. Ma, M. Peng, L. Ding and L.C. De Jonghe, *Electrochim. Acta* **40** (13-14) (1995) 2205.
- [463] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich and D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **466** (1999) 203.
- [464] D. Aurbach, M. Moshkovich, A. Schechter and R. Turgeman, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (1) (2000) 31.
- [465] S.C. Nunes, V. de Zea Bermudez, M.M. Silva, S. Barros, M.J. Smith, E. Morales, L.D. Carlos and J. Rocha, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1591.
- [466] G.G. Kumar and N. Munichandraiah, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2663.
- [467] P. Novák, R. Imhof and O. Haas, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 351.
- [468] V. Shklover and T. Haibach, *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 317.
- [469] C. Liebenow, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 221.
- [470] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich and E. Levi, *Nature* **407** (2000) 724.
- [471] M. Morita, M. Ishikawa and Y. Matsuda, *J. Alloys Compd.* **250** (1997) 524.
- [472] N. Yoshimoto, Y. Tomonaga, M. Ishikawa and M. Morita, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1195.

## Bibliografia

---

- [473] M. Morita, N. Yoshimoto, S. Yakushiji and M. Ishikawa, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (11) (2001) A177.
- [474] N. Yoshimoto, S. Yakushiji, M. Ishikawa and M. Morita, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 259.
- [475] S.A. Agnihotry, Pradeep and S.S. Sekhon, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3121.
- [476] C.A.C. Sequeira, M.J.C. Plancha and C.M. Rangel, *Proc. Seminar on Modern Applications of Polymeric Materials*, p.197, ed. University of Napier, Scotland, 1995.
- [477] M.A.B. Gomes, D. Gonçalves, E.C. Pereira de Souza, B. Valla, M.A. Aegerter and L.O.S. Bulhões, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1653.
- [478] D. Deroo, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.433, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [479] H. Ohno, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1649.
- [480] F. Bonino, S. Panero, P. Prospero and B. Scrosati, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1711.
- [481] S. Pantaloni, S. Passerini and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 134 (3) (1987) 753.
- [482] S. Pantaloni, S. Passerini and B. Scrosati, *Electrochem. Soc. Ext. Abstracts #1256 Honolulu* (1987).
- [483] O. Inganäs, C. Calberg and T. Yohannes, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1615.
- [484] N. Kobayashi, H. Chinone and A. Miyazaki, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2323.
- [485] T.A. Skotheim and I. Lundstrom, *J. Electrochem. Soc.* 129 (4) (1982) 894.
- [486] A.F. Nogueira, N. Alonso-Vante and M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* 105 (1999) 23.
- [487] Y. Ren, Z. Zhang, E. Gao, S. Fang and S. Cai, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 445.
- [488] A. Brodin, B. Mattsson, A. Torell and L.M. Torell, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2393.

- [489] P. Fabry, C. Montero-Ocampo and M. Armand, *Sens. Actuator* 15 (1988) 1.
- [490] G. Che and S. Dong, *Electrochim. Acta* 38 (15) (1993) 2315.
- [491] Y. Li, M.J. Yang, N. Camaioni and G. Casalbore-Miceli, *Sens. Actuator B-Chem.* 77 (2001) 625.
- [492] B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* 138 (6) (1991) 1539.
- [493] M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.* 141 (7) (1994) 1730.
- [494] H. Satoh, H. Ohno, K. Tokuda and T. Ohsaka, *Electrochim. Acta* 39 (15) (1994) 2261.
- [495] V. Mehta and J.S. Cooper, *J. Power Sources* 114 (2003) 32.
- [496] J.A. Kerres, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 3.
- [497] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, R.S. Chen, Y. Wu and S.G. Greenbaum, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2321.
- [498] C.A. Edmondson, P.E. Stallworth, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, Y. Dai and S.G. Greenbaum, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1295.
- [499] S.-Y. Cha, J.-M. Song and W.-M. Lee, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1413.
- [500] G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli and B. Bauer, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 73.
- [501] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph and F.C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* 149 (12) (2002) A1556.
- [502] R.C. McDonald, C.K. Mittelsteadt and E.L. Thompson, *Fuel Cells* 4 (3) (2004) 208.
- [503] Y. Yin, S. Hayashi, O. Yamada, H. Kita and K.-I. Okamoto, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 696.
- [504] T. Ramos, J.C. Rodrigues, C.M. Rangel and R.A. Silva, 2<sup>nd</sup> European Energy Conference-EHEC 2005, 2<sup>nd</sup> Professional Meeting on Hydrogen and Fuel Cells, p.1, Zaragoza, 2005.

## Bibliografia

---

- [505] C.M. Rangel e R.A. Silva, *Energia-I&D* nº1 (2006) 2.
- [506] U. Beuscher, S.J.C. Cleghorn and W.B. Johnson, *Int. J. Energy Res.* 29 (2005) 1103.
- [507] “Células de Combustível para Aplicações na Indústria Automóvel”, C.M. Rangel, R.A. Silva e P.P. Luz, *Jornadas de Encerramento do PROTAP, INETI*, 2000.
- [508] S. Haufe and U. Stimming, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 95.
- [509] F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mechem, T.A. Zawodzinski and J.E. McGrath, *Macromol. Symp.* 175 (2001) 387.
- [510] K. Miyatake, Y. Chikasshige and M. Watanabe, *Macromolecules* 36 (26) (2003) 9691.
- [511] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *Solid State Ionics* 106 (1998) 219.
- [512] O. Yamada, Y. Yin, K. Tanaka, H. Kita and K.-i. Okamoto, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2655.
- [513] K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida and M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003) 368.
- [514] M. Wakizoe, O.A. Velev and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta* 40 (3) (1995) 335.
- [515] S.H. Glarum and J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* 127 (7) (1980) 1467.
- [516] “Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems”, J.R. MacDonald ed., Wiley, New York, 1987.
- [517] G.W. Walter, *Corrosion Sci.* 26 (9) (1986) 681.
- [518] D.D. MacDonald, “Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion”, M.G.S. Ferreira and C.A. Melendres eds., p.31, Netherlands, 1991 (NATO ASI SERIES).
- [519] I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin and D. Warin, *J. Electrochem. Soc.* 127 (10) (1980) 2100.
- [520] A. Magistris, *Scuola-Convegno Sull'Impedanza Elettrochimica*, p.93, Padova, 1991.

- [521] J.R. MacDonald and J.A. Garber, *J. Electrochem. Soc.* **124** (7) (1977) 1022.
- [522] G. Chiodelli and P. Lupotto, *J. Electrochem. Soc.* **138** (9) (1991) 2703.
- [523] S.H. Glarum and J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **132** (12) (1985) 2939.
- [524] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.* **210** (1986) 1.
- [525] S.J. Felin, R. Barajas, J.M. Bastidas, M. Morcillo and S. Felin, "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation", ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman and M.W. Kendig, eds., p.438, American Society For Testing and Materials, Philadelphia, 1993.
- [526] A. Honders and G.H.J. Broers, *Solid State Ionics* **15** (1985) 173.
- [527] A.M.O. Brett e C.M.A. Brett, "Electroquímica-Princípios, Métodos e Aplicações", Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, 1993.
- [528] A.J. Bard and L.S. Faulkner, "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [529] J.E.B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.* **1** (1947) 11.
- [530] J.R. MacDonald, *J. Chem. Phys.* **54** (5) (1971) 2026.
- [531] J.R. MacDonald, *J. Electroanal. Chem.* **223** (1987) 25.
- [532] J.R. MacDonald, *J. Appl. Phys.* **58** (5) (1985) 1955.
- [533] J.R. MacDonald, *J. Appl. Phys.* **58** (5) (1985) 1971.
- [534] K.S. Cole and R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341.
- [535] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta* **35** (10) (1990) 1493.
- [536] T. Pajkossy and L. Nyikos, *Electrochim. Acta* **34** (2) (1989) 171.
- [537] M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard ed., p.3, vol.4, New York, 1970.
- [538] J.R. MacDonald and D.R. Franceschetti, *J. Chem. Phys.* **68** (4) (1978) 1614.



## Bibliografia

---

- [539] J.R. MacDonald, *Phys. Rev.* 92 (1) (1953) 4.
- [540] W.I. Archer and R.D. Armstrong, *Electrochemistry, Chemical Society Specialist Periodical Reports* 7 (1980) 157.
- [541] C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis", Instrumentation Group, 1980, Solartron, Farnborough, Hampshire, U.K..
- [542] A.D. Franklin, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (11-12) (1975) 465.
- [543] K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson, *Br. Corros. J.* 15 (1) (1980) 20.
- [544] L. Lemaitre, M. Moors and A.P. Van Peteghem, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 803.
- [545] J.R. MacDonald and R.L. Hurt, *J. Electroanal. Chem.* 200 (1986) 69.
- [546] R. De Levie, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 1231.
- [547] E.D. Bidóia, L.O.S. Bulhões and R.C. Rocha-Filho, *Electrochim. Acta* 39 (5) (1994) 763.
- [548] W.H. Mulder and J.H. Sluyters, *Electrochim. Acta* 33 (3) (1988) 303.
- [549] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* 30 (11) (1985) 1533.
- [550] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275.
- [551] R.J. Friauf, *J. Chem. Phys.* 22 (8) (1954) 1329.
- [552] R.D. Armstrong, "Electrode Processes in Solid State Ionics-Theory and Application to Energy Conversion and Storage", M. Kleitz and J. Dupuy eds., Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Corsica 1975, Holland, 1976 (IST).
- [553] B.A. Boukamp, "Equivalent Circuit (Equivcrt.pas)-Users Manual", 2<sup>nd</sup>ed., University of Twente, The Netherlands, 1989.
- [554] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood, Chichester, 1985.

- [555] P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 1190.
- [556] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry-An Experimental Approach", Addison-Wesley, U.S.A., 1975.
- [557] P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", R.E. Krieger ed., New York, 1980.
- [558] "Introduction to Thermal Analysis-Techniques and Applications", Michael E. Brown ed., Chapman and Hall, 1988.
- [559] W.W. Wendlandt, "Thermal Analysis", 3<sup>rd</sup>ed., Wiley, New York, 1986.
- [560] B.V.R. Chowdari, R. Huq and G.C. Farrington, *Electrochim. Acta* **37** (9) (1992) 1667.
- [561] C.J. Twomey, S.H. Chen, T.N. Blanton, A. Schmid and K.L.Marshall, *J. Polym. Sci.: Part B* **32** (1994) 1573.
- [562] B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2<sup>nd</sup>ed., Addison-Wesley, USA, 1978.
- [563] H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures-For Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley, New York, 1954.
- [564] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Micro-analysis", Plenum Press, New York, 1981.
- [565] C.M. Sá, "Análise de Superfícies de Materiais Industriais", TAC/LEM/01/94, INETI, 1994.
- [566] E. Vicario, "Microanalyse Microscopie Electronique a Balayage", F. Maurice, L. Meny, R. Tixier eds., Les Éditions de Physique, France, 1978.
- [567] C. Sá e A.B. Magalhães, *Tecnom.* n<sup>o</sup> 21 (1982) 3.
- [568] C.A.C. Sequeira, "Solid State Batteries", C.A.C. Sequeira and A. Hooper eds., Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1985.
- [569] R.J. Latham, R.G. Linford, R.A.J. Pynenburg, W.S. Schlindwein and G.C. Farrington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** (29) (1993) 349.

## Bibliografia

---

- [570] C.A.C. Sequeira and A. Hooper, *Electrochem. Soc. Electrochem. Soc. Ext. Abstracts #712 San Francisco* (1983).
- [571] C.A.C. Sequeira, J.M. North and A. Hooper, *Solid State Ionics* 13 (1984) 175.
- [572] W.P.Hagan, R.J. Latham, R.G. Linford and S.L. Vickers, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 666.
- [573] K.H. Xue, H. Yang, Y.M. Zhou, G. Li, T.A. Skotheim, H.S. Lee, X.Q. Yang and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 140 (12) (1993) 3413.
- [574] S. Ikeda, Y. Mori, Y. Furuhashi, H. Masuda and O. Yamamoto, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 720.
- [575] S. Ikeda, Y. Mori, Y. Furuhashi and H. Masuda, *Solid State Ionics* 121 (1999) 329.
- [576] G.G. Kumar and S. Sampath, *J. Electrochem. Soc.* 150 (5) (2003) A608.
- [577] A. Turković, D. Šokčević and Z. Šipuš, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 642.
- [578] A.G. Einset, W.S. Schlindwein, R.J. Latham, R.G. Linford and R. Pynenburg, *J. Electrochem. Soc.* 138 (6) (1991) 1569.
- [579] G.G. Kumar and S. Sampath, *Solid State Ionics* 176 (2005) 773.
- [580] G.G. Kumar and S. Sampath, *Polymer* 45 (2004) 2889.
- [581] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *Solid State Ionics* 58 (1992) 3.
- [582] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *Second International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Santa Barbara, California, U.S.A., 1992.*
- [583] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *8<sup>a</sup> Conferência Nacional de Física-Física 92, IIP, 275, UTAD, Vila Real, 1992.*
- [584] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel, C.A.C. Sequeira and M.J. Hudson, *Electrochem. Soc. Ext. Abstracts #1799 Honolulu* (1993).
- [585] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel, C.A.C. Sequeira and M.J. Hudson, *Journées d'Électrochimie 93, Grenoble, St. Martin D'Herès, CA1.9, 1993.*

- [586] C.A.C. Sequeira, M.J.C. Plancha and L.P.S. Araújo, Abstracts of the 7<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries, I-B-28, Boston, MA USA, 1994.
- [587] C.A.C. Sequeira, M.J.C. Plancha and L.P.S. Araújo, *J. Phys. IV C1* 4 (1994) 17.
- [588] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel, C.A.C. Sequeira and M.J. Hudson, Extended Abstracts, 45<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, vol. 2, V-63, Porto, Portugal, 1994.
- [589] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, Proc. Seminar on Modern Applications of Polymeric Materials, p.113, ed. University of Napier, Scotland, 1995.
- [590] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *Port. Electrochim. Acta* 15 (1997) 121.
- [591] M.J. Plancha, C.M. Rangel, C.A.C. Sequeira and M.J. Hudson, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1290.
- [592] M.J. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *J. Electroanal. Chem.* 442 (1998) 91.
- [593] M.J.C. Plancha, C.M. Rangel and C.A.C. Sequeira, *Solid State Ionics* 116 (1999) 293.
- [594] M.J. Reddy and P.P. Chu, *Solid State Ionics* 149 (2002) 115.
- [595] M.M.S. Puga, L.D. Carlos, T.M.A. Abrantes and L. Alcácer, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2383.
- [596] M.M.S. Puga, L.D. Carlos, T.M.A. Abrantes and L. Alcácer, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2316.
- [597] H. Yang, R. Huq and G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 40-41 (1990) 663.
- [598] J. McBreen, X.Q. Yang, H.S. Lee and Y. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* 143 (10) (1996) 3198.
- [599] M.J. Line, R.G. Pritchard, R. Pynenburg, R.J. Latham and R.G. Linford, *Surf. Interface Anal.* 23 (1995) 565.

## Bibliografia

---

- [600] C.J. Twomey, S.H. Chen, T.N. Blanton, A. Schmid and K.L. Marshall, *J. Polym. Sci.: Part B* 32 (1994) 551.
- [601] Å. Wendsjö, J. Lindgren and B.E. Mellander, *Solid State Ionics* 59 (1993) 271.
- [602] S.J. Pai and Y.C. Bae, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 259.
- [603] M.A. Mehta, P. Lightfoot and P.G. Bruce, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1338.
- [604] B.V.R. Chowdari, R. Huq and G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 57 (1992) 49.
- [605] M.J. Smith and C.J.R. Silva, *Solid State Ionics* 58 (1992) 269.
- [606] M.J. Smith, C.J. Silva and M.M. Silva, *Solid State Ionics* 60 (1993) 73.
- [607] P.G. Bruce, J. Nowinski, F.M. Gray and C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 38 (1990) 231.
- [608] G.K. Jones, G.C. Farrington and A.R. McGhie, 2<sup>nd</sup> Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, B. Scrosati ed., p.239, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [609] M.J. Smith, M.M. Silva, S. Cerqueira and J.R. MacCallum, *Solid State Ionics* 140 (2001) 345.
- [610] M.E. Fernández, I. Delgado, J.E. Diosa and R.A. Vargas, *phys. stat. sol. (c)* 2 (10) (2005) 3738.
- [611] S.M. Zahurak, M.L. Kaplan, E.A. Rietman, D.W. Murphy and R.J. Cava, *Macromolecules* 21 (14) (1988) 654.
- [612] P.G. Bruce and C.A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (17) (1993) 3187.
- [613] S.J. Pai, Y.C. Bae and Y.K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* 152 (5) (2005) A864.
- [614] J.Y. Kim, S.T. Noh and Y.C. Bae, *Polymer* 39 (15) (1998) 3473.
- [615] C. Casagrande, S. Panero, S. Prospero and B. Scrosati, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 195.
- [616] M. Le Granvelet-Mancini, L. Honeycutt and D. Teeters, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1491.

- [617] D. Baril, Y. Chabre and M.B. Armand, *J. Electrochem. Soc.* 140 (9) (1993) 2687.
- [618] R.J. Latham, R.G. Linford, R. Pynenburg and W.S. Schlindwein, *Electrochim. Acta* 37 (9) (1992) 1529.
- [619] R.J. Latham, R.G. Linford and R.A.J. Pynenburg, *Solid State Ionics* 60 (1993) 105.
- [620] S. Chintapalli and R. Frech, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2093.
- [621] J.Y. Kim and Y.C. Bae, *Fluid Phase Equilibria* 163 (1999) 291.
- [622] I. Pucić and A. Turković, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1797.
- [623] S.D. Druger, A. Nitzan and M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 79 (6) (1983) 3133.
- [624] M. Kakihana, S. Schantz and L.M. Torell, *J. Chem. Phys.* 92 (10) (1990) 6271.
- [625] M.A. Ratner, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 355.
- [626] C. Liebenow, *Electrochim. Acta* 43 (10-11) (1998) 1253.
- [627] S.S. Rao, M.J. Reddy, E.L. Narsaiah and U.V. Subba Rao, *Mater. Sci. Eng.* B33 (1995) 173.
- [628] T. Sreekanth, M.J. Reddy, S. Subramanyam and U.V. Subba Rao, *Mater. Sci. Eng.* B64 (1999) 107.
- [629] W. Xu, K.S. Siow, Z. Gao and S.Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 146 (12) (1999) 4410.
- [630] M.J. Reddy and P.P. Chu, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1189.
- [631] M.L. Barreira and F. Barreira, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 491.
- [631] J.-M. Philiat and B. Marsan, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2351.
- [632] J. Vondrák, M. Sedlaríková, J. Velická, B. Klápšte, V. Novák and J. Reiter, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2047.
- [633] S. Schantz, *J. Chem. Phys.* 94 (9) (1991) 6296.

## Bibliografia

---

- [634] I. Albinsson, B.E. Mellander and J.R. Stevens, *Solid State Ionics* 60 (1993) 63.
- [635] G.G. Cameron, J. L. Harvie, M. D. Ingram and G. A. Sorrie, *Brit. Polym. J.* 20 (1988) 199.
- [636] J. Ludwig, K. Duppen and J. Kommandeur, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 80 (1984) 2943.
- [637] P.G. Hall, G.R. Davies, M. Ward and J.E. McIntyre, *Polym. Comm.* 27 (1986) 100.
- [638] F.M. Gray, *J. Polym. Sci.: Part B* 29 (1991) 1441.
- [639] S. Chintapalli, R. Frech and B. Grady, *Polymer* 38 (25) (1997) 6189.
- [640] V.A. Payne, J.H. Xu, M. Forsyth, M.A. Ratner, D.F. Shriver and S.W. De Leeuw, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2087.
- [641] A. Ferry, P. Jacobsson and J.R. Stevens, *J. Phys. Chem.* 100 (30) (1996) 12574.
- [642] A. Ferry, P. Jacobsson and L.M. Torres, *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2369.
- [643] A. Brodin, B. Mattson and L.M. Torell, *J. Chem. Phys.* 101 (6) (1994) 4621.
- [644] M. Delsignore, H. Farber and S. Petrucci, *J. Phys. Chem.* 89 (23) (1985) 4968.
- [645] I. Albinsson, B.E. Mellander and J.R. Stevens, *J. Chem. Phys.* 96 (1) (1992) 681.
- [646] S. Schantz, L.M. Torell and J.R. Stevens, *J. Chem. Phys.* 94 (10) (1991) 6862.
- [647] P.A. Bergstrom and R. Frech, *J. Phys. Chem.* 99 (33) (1995) 12603.
- [648] G. Petersen, L.M. Torell, S. Panero, B. Scrosati, C.J. da Silva and M. Smith, *Solid State Ionics* 60 (1993) 55.
- [649] C.P. Rhodes, B. Kiassen, R. Frech, Y. Dai and S.G. Greenbaum, *Solid State Ionics* 126 (1999) 251.
- [650] L. Xie and G.C. Farrington, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1054.
- [651] A. Bernson and J. Lindgren, *Solid State Ionics* 60 (1993) 31.

- [651a] I. Delgado, M. Chacón and R.A. Vargas, *phys. stat. sol. (c)* 2 (10) (2005) 3802.
- [652] G.B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* 148 (10) (2001) 1171.
- [653] J.P. Lemmon and M.M. Lerner, *Macromolecules* 25 (11) (1992) 2907.
- [654] M.A. Ratner and A. Nitzan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 19.
- [655] W.I. Archer and R.D. Armstrong, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 167.
- [656] M. Gina, S. Panero, B. Scrosati, X. Cao and S.G. Greenbaum, *Solid State Ionics* 83 (1996) 73.
- [657] M. Eigen, *Pure Appl. Chem.* 6 (1963) 97.
- [658] “Advanced Inorganic Chemistry”, F.A. Cotton and G. Wilkinson eds., Wiley-Interscience Pub., New-York, 1988.
- [659] M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, *J. Appl. Phys.* 58 (12) (1985) 736.
- [660] C.A. Vincent, P.G. Bruce, M.T. Hardgrave and J. Shi, *Polym. Adv. Technol.* 4 (1993) 144.
- [661] A.D. McElroy and J.S. Hashman, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1798.
- [662] D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 297 (1991) 225.
- [663] M. Moshkovich, Y. Gofer and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* 148 (4) (2001) E155.
- [663a] P Rigaud, Ph.D. thesis, Grenoble (1980).
- [664] Lewandowski and I. Majchrzak, *J. New. Mat. Electrochem. Syst.* 4 (2001) 135
- [665] S.J. Ko, Y.C. Bae, S.-H. Kong and S.-O. Ryu, *J. Polym. Sci.: Part B* 42 (2004) 2254
- [666] R. Caminiti, M. Carbone, S. Panero and C. Sadun, *J. Phys. Chem. B* 103 (47) (1999) 10348.



## Bibliografia

---

- [667] M.D. Glasse, R.J. Latham, R.G. Linford and R.A.J. Pynenburg, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1111.
- [668] G.C. Farrington, H. Yang and R. Huq, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 135 (1989) 319.
- [669] H. Yang and G.C. Farrington, *Electrochem. Soc. Ext. Abstracts #728 Chicago* (1988).
- [670] S.-I. Ishiguro, M. Miyauchi and K. Ozutumi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 2035.
- [671] S. Ikeda, Y. Mori, Y. Furuhashi and H. Masuda, *Denki Kagaku* 65 (9) (1997) 780.
- [672] M.B. Armand, M.J. Duclot and Ph. Rigaud, *Solid State Ionics* 3-4 (12) (1981) 429.
- [673] G. Dautzenberg, F. Croce, S. Passerini and B. Scrosati, *Chem. Mater.* 6 (4) (1994) 538.
- [674] E. Salmon, S. Guinot, M. Godet and J.F. Fauvarque, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 601.
- [675] K.S. Sidhu, S.S. Sekhon, S.A.Hashmi and S. Chandra, *Eur. Polym. J.* 29 (6) (1993) 779.
- [676] Å. Wendsjö, J.O. Thomas and J. Lindgren, *Polymer* 34 (11) (1993) 2243.
- [677] H. Cai and G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 139 (3) (1992) 744.
- [678] O. Brylev, F. Alloin, M. Duclot, J.L. Souquet and J.Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1953
- [679] M.A. Aegerter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 401.
- [680] R.J. Cava, D.W. Murphy and S.M. Zahurak, *J. Electrochem. Soc.* 130 (12) (1983) 2345.
- [681] A.J. Patrick, M.D. Glasse, R.J. Latham, R.G. Linford and C.A.C. Sequeira, *First Intern. Symp. on Polymer Electrolytes, Abstracts, 28.1, St. Andrews, Scotland, 1987.*
- [682] L.P.S. Araújo, M.J.C. Plancha and C.A.C Sequeira, *Técnica* 1/95 (1995) 35.

- 
- [683] W. Yuan and J.R. Günter, *Solid State Ionics* 1 (1995) 253.
- [684] S. Ikeda, Y. Mori, Y. Furuhashi, H. Masuda and O. Yamamoto, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 720.
- [685] J.R. Owen, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 259.
- [686] J.R. Upton, J.R. Owen, P.J. Tufton, J.D. Benjamin, B.C.H. Steele and R.A. Rudkin, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1486.
- [687] K. Makino, Y. Katayama, T. Miura and T. Kishi, *J. Power Sources* 99 (2001) 66.
- [688] R. Selim and P. Bro, *J. Electrochem. Soc.* 121 (11) (1974) 1457.
- [689] R. Borkowska, J. Laskowski, J. Pocharski, J. Przyuski and W. Wieczorek, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 991.
- [690] C.V.S. Reddy, X. Han, Q.-Y. Zhu, L.-Q. Mai and W. Chen, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 3114.
- [691] J.Y. Cherng, M.Z.A. Munshi, B.B. Owens and W.H. Smyrl, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 857.
- [692] B.L. Papke, M.A. Ratner and D.F. Shriver, *J. Phys. Chem. Solids* 42 (1981) 493.
- [693] W. Weppner, "Solid State Microbatteries", J.R. Akridge and M. Balkanski eds., p.407, New York, 1990 (NATO ASI SERIES).
- [694] N. Kumagai, K. Tanno, T. Nakajima, N. Watanabe, *Electrochim. Acta* 28 (1) (1983) 17.
- [695] J.-C. Badot and N. Baffier, *J. Mater. Chem.* 2 (11) (1992) 1167.
- [696] E. Lancry, E. Levi, Y. Gofer, M.D. Levi and D. Aurbach, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 259.
- [697] J.P. Pereira-Ramos, R. Messina and J. Perichon, *J. Electroanal. Chem.* 218 (1987) 241.
- [698] P.G. Bruce, F. Krok, J. Nowinski, V.C. Gibson and K. Tavakkli, *J. Mater. Chem.* 1 (4) (1991) 705.

## Bibliografia

---

- [699] T.D. Gregory, R.J. Hoffman and R.C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* 137 (3) (1990) 775.
- [700] L.- Sánchez and J.-P. Pereira-Ramos, *J. Mater. Chem.* 7 (3) (1997) 471.
- [701] G.G. Kumar and N. Munichandraiah, *J. Power Sources* 91 (2000) 157.
- [702] C.A.C. Sequeira and F.D.S. Marques, *Chemtronics* 1 (1986) 137.
- [703] N. Kumagai, Y. Koishikawa, S. Komaba and N. Koshiba, *J. Electrochem. Soc.* 146 (9) (1999) 3203.
- [704] B. Reichman and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 128 (2) (1981) 344.
- [705] S. Patoux, M. Dolle, G. Rousse and C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* 149 (4) (2002) 391.
- [706] B.C.H. Steele, "Solid State Batteries", C.A.C. Sequeira and A. Hooper eds., Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1985.
- [707] Y. Sasaki, S. Sekyia, M. Handa and K. Usami, *J. Power Sources* 79 (1999) 91.
- [708] K.M. Abraham, J.L. Goldman and M.D. Dempsey, *J. Electrochem. Soc.* 128 (12) (1981) 2493.
- [709] K. West, B. Zachau-Christiansen, M.J.L. Ostergard and T. Jacobsen, *J. Power Sources* 20 (1987) 165.
- [710] M. Shaolin, Y. Jinhai and W. Yuhua, *J. Power Sources* 45 (1993) 153.
- [711] "CRC Handbook of Chemistry and Physics", David R. Lide ed., CRC Press, Boston, 1991-1992.
- [712] M.A.B. Gomes and S. Bulhões, *Electrochim. Acta* 35 (4) (1990) 765.
- [713] J. Livage, A. Pasturel, C. Sanchez and J. Vedel, *Solid State Ionics* 1 (1980) 491.
- [714] E. Lancry, E. Levi, Y. Gofer, M. Levi, G. Salitra and D. Aurbach, *Chem. Mater.* 16 (14) (2004) 2832.

- [715] J. Jensen, S. Yde-Andersen, J.S. Lundsgaard and S. Atlung, "Solid State Batteries", C.A.C. Sequeira and A. Hooper eds., Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1985.
- [716] B. Kapfer, Ph.D. thesis, Grenoble (1982).
- [717] M.S. Rahmanifar, M.F. Mousavi, M. Shamsipur and M. Ghaemi, *J. Power Sources* 132 (2004) 296.
- [718] P.R. Bueno, R.C. Faria and L.O.S. Bulhões, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1175.
- [719] P.R. Bueno, C.O. Avellaneda, R.C. Faria and L.O.S. Bulhões, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2113.
- [720] P.R. Bueno, R.C. Faria, C.O. Avellaneda and L.O.S. Bulhões, *Solid State Ionics* 158 (2003) 415.
- [721] M.A.B. Gomes, L.O.S. Bulhões, S.C. de Castro and A.J. Damião, *J. Electrochem. Soc.* 137 (10) (1990) 3067.
- [722] C.A.C. Sequeira and F.D.S. Marques, *Chemtronics* 3 (1988) 236.
- [723] H. Schafer, R. Gruehn and F. Schulte, *Angew. Chem. Int. Ed.* 5 (1966) 40.
- [724] A.V. Rosario and E.C. Pereira, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 665.
- [725] <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Nb/Nb2O5-1313968.html>.
- [726] J.C.P.D.S. Card nº32-711 (Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA).
- [727] J.C.P.D.S. Card nº37-1468 (Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA).
- [728] J.C.P.D.S. Card nº27-1003 (Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA).
- [729] J.C.P.D.S. Card nº01-71-336 (Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA).
- [730] J.G. Weissman, E.I. Ko, P. Wynblatt and J.M. Howe, *Chem. Mater.* 1 (2) (1989) 187.

## **Bibliografia**

---

- [731] E.H. Greener, D.H. Whitmore and M.E. Fine, *J. Chem. Phys.* 34 (3) (1961) 1017.
- [732] Y. Narendar and G.L. Messing, *Chem. Mater.* 9 (2) (1997) 580.
- [733] F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry and M. Berkenblit, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2039.
- [734] T. Mayer-Uhma and H. Langbein, *Thermochim. Acta* 447 (2006) 178.

# Anexo I

---

Neste anexo apresentam-se os espectros de impedância no plano complexo obtidos para o sistema  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ , às várias temperaturas assinaladas. Os dados simulados através do método NLLS, associados com os circuitos equivalentes usados em cada célula, são também representados (linha contínua). Os elementos puros de capacitância geométrica e capacitância de dupla camada,  $C_g$  e  $C_{dl}$  respectivamente, foram substituídos pelo elemento de capacitância não ideal, CPE, conhecido por elemento de fase constante (e referido no capítulo II deste trabalho), o qual dá conta das depressões dos arcos de circunferência respectivos, provocadas por existência de heterogeneidades no electrólito (fases não condutoras) e geometria do eléctrodo não ideal (rugosidades ou porosidades).

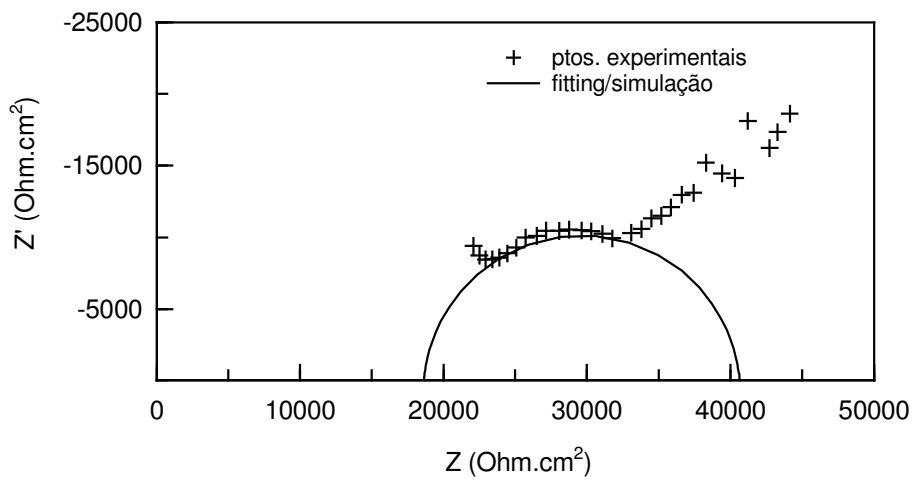
Este anexo divide-se em 4 sub-anexos, cada um com a representação dos resultados obtidos para uma composição  $n$  do sistema de electrólito polimérico  $\text{PEO}_n\text{ZnCl}_2$ .

- **Sub-anexo I.1** - Resultados para  $n=4$
- **Sub-anexo I.2** - Resultados para  $n=8$
- **Sub-anexo I.3** - Resultados para  $n=12$
- **Sub-anexo I.4** - Resultados para  $n=16$

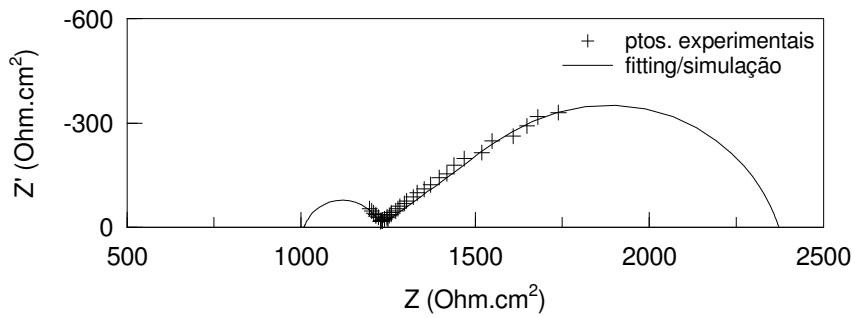


# Sub-anexo I.1

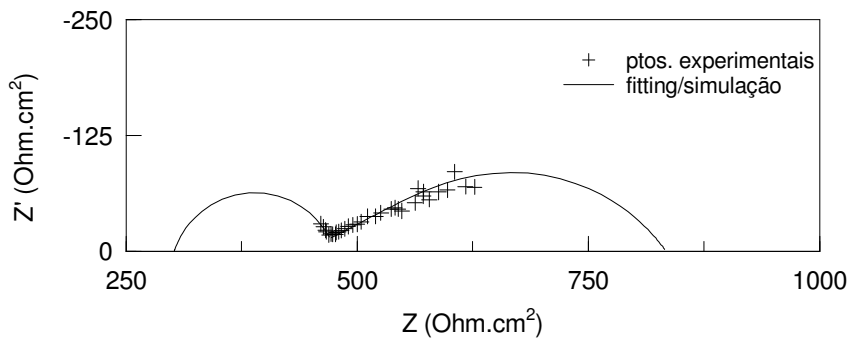
## Electrólito $\text{PEO}_4\text{ZnCl}_2$



$T=24^\circ\text{C}$

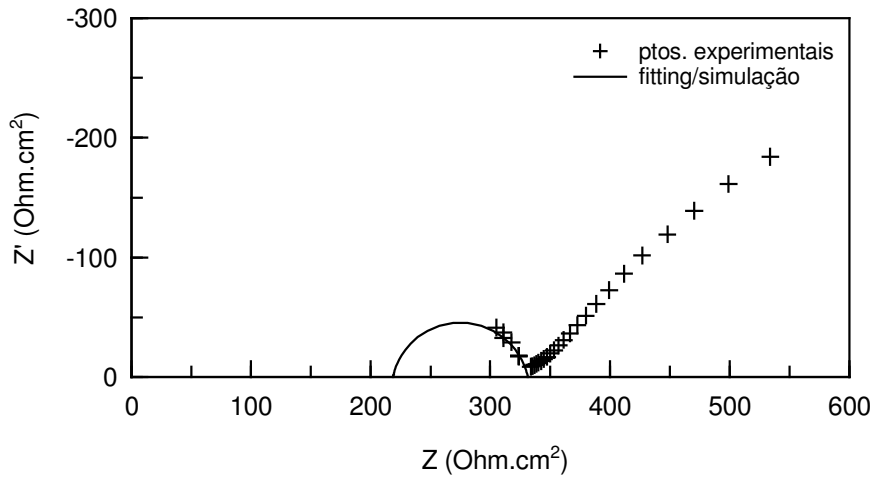


$T=45^\circ\text{C}$

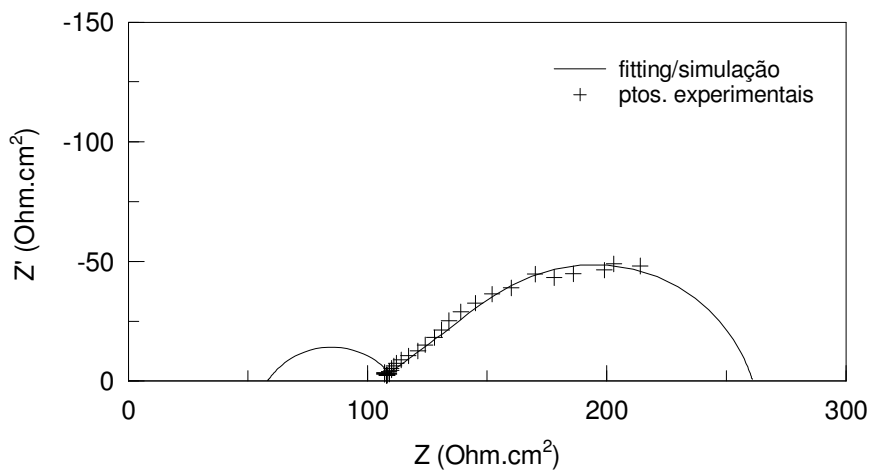


$T=55^\circ\text{C}$

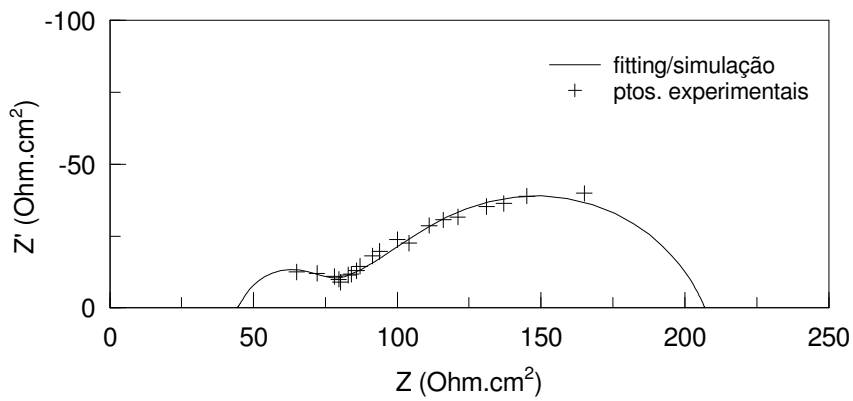




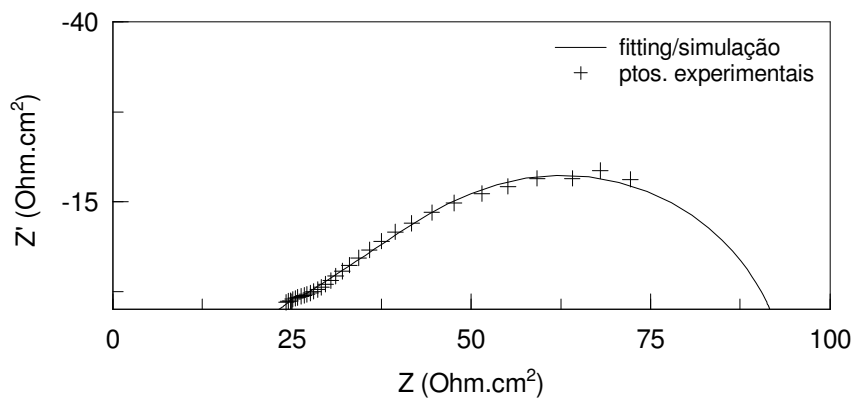
**T=62°C**



**T=76°C**

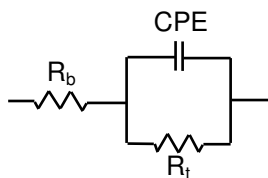


**T=92°C**

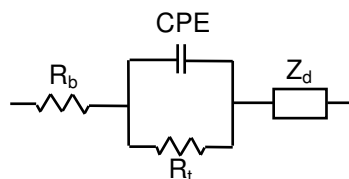


Os circuitos equivalentes que foram adaptados em cada dispersão de frequências obtidas foram:

(a) Para  $T=24^\circ\text{C}$  e  $T=62^\circ\text{C}$ :



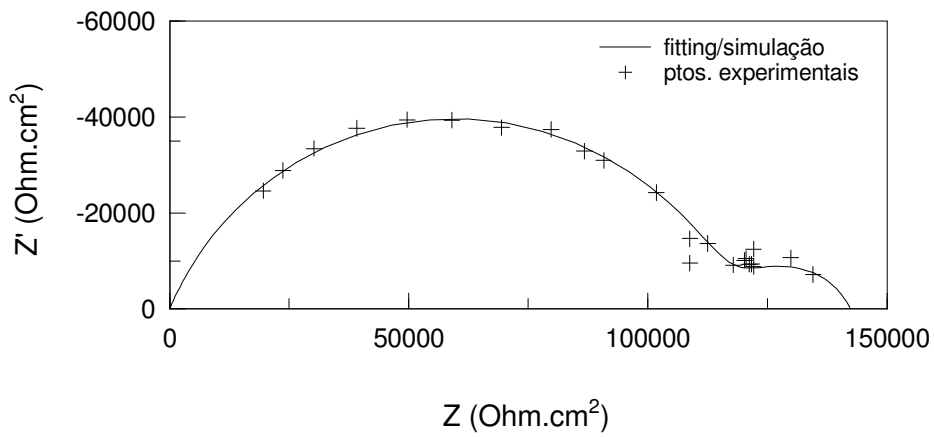
(b) Para  $T=45^\circ\text{C}$ ,  $55^\circ\text{C}$ ,  $76^\circ\text{C}$ ,  $92^\circ\text{C}$  e  $144^\circ\text{C}$ :



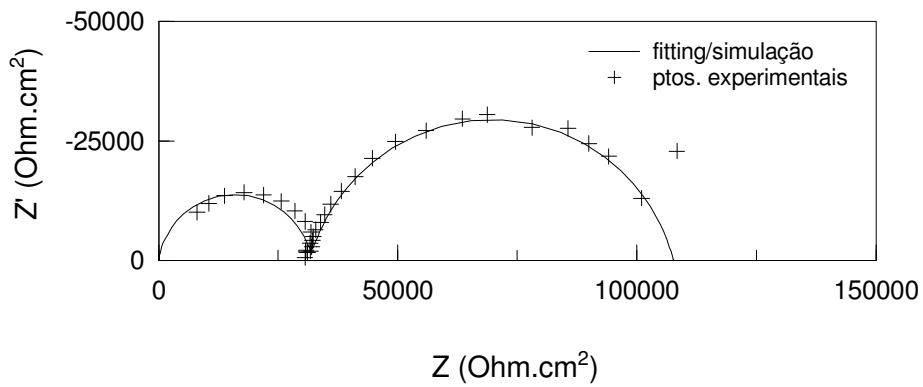


# Sub-anexo I.2

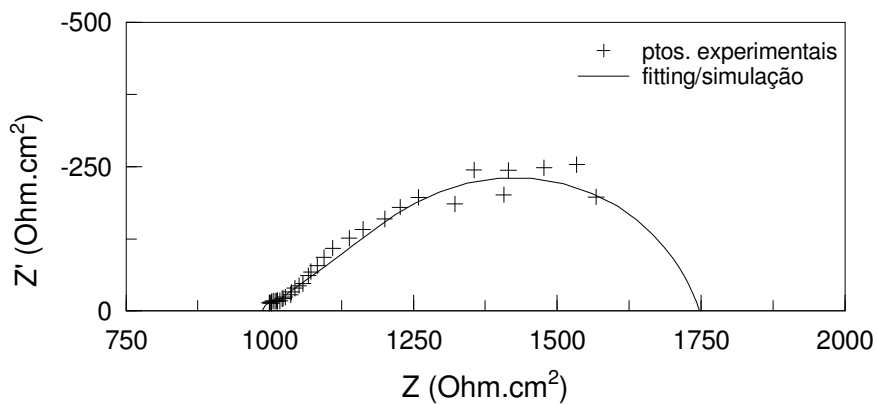
## Electrólito $\text{PEO}_8\text{ZnCl}_2$



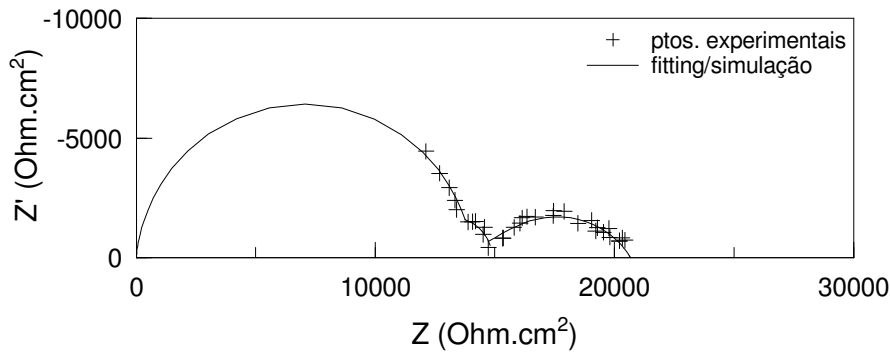
$T=20^\circ\text{C}$



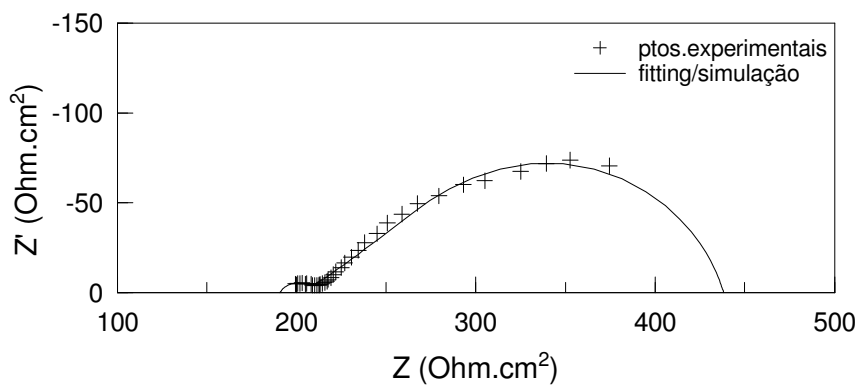
$T=45^\circ\text{C}$



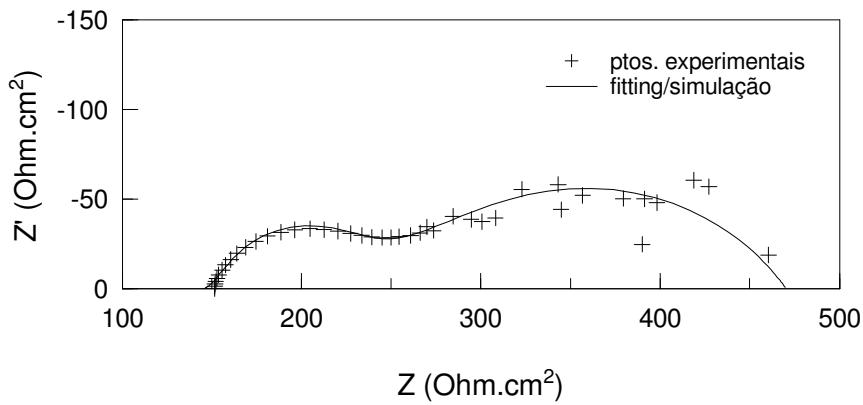
$T=47^\circ\text{C}$



**T=65°C**



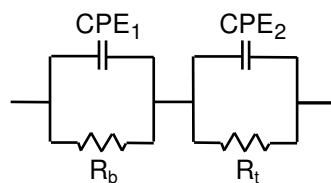
**T=98°C**



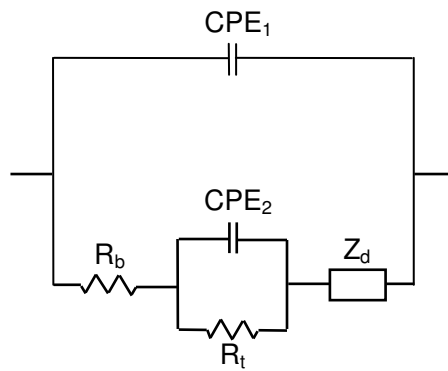
**T=148°C**

Os circuitos equivalentes adaptados foram:

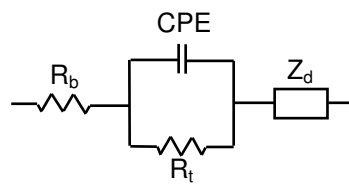
(a) Para T=20°C e T=45°C:



(b) Para  $T=65^\circ\text{C}$ :



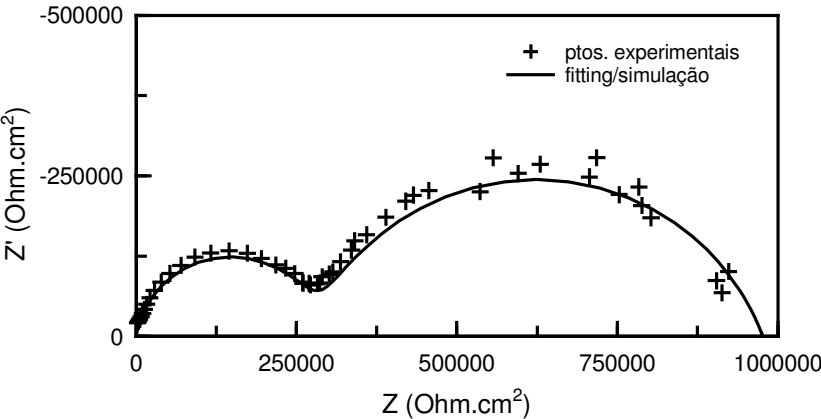
(c) Para  $T=47^\circ\text{C}$ ,  $98^\circ\text{C}$  e  $148^\circ\text{C}$ :



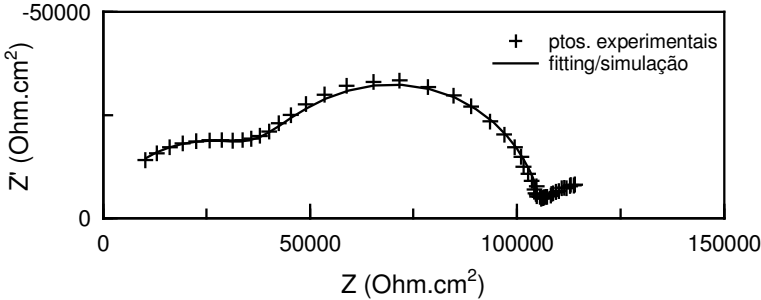


# Sub-anexo I.3

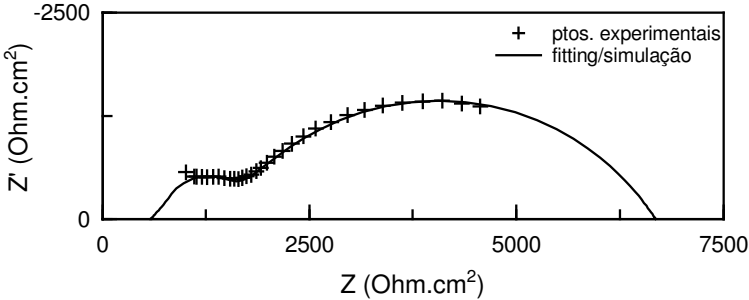
## Electrólito $\text{PEO}_{12}\text{ZnCl}_2$



$T=26^\circ\text{C}$

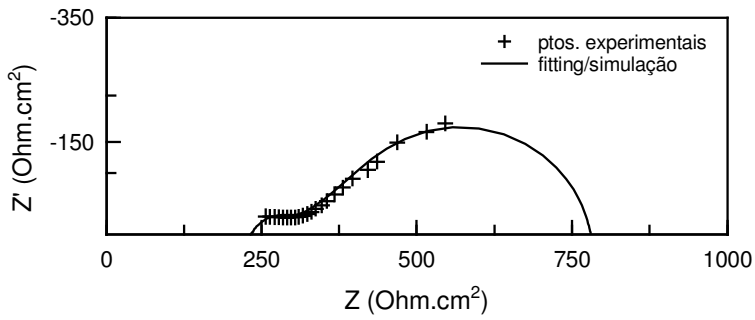


$T=45^\circ\text{C}$

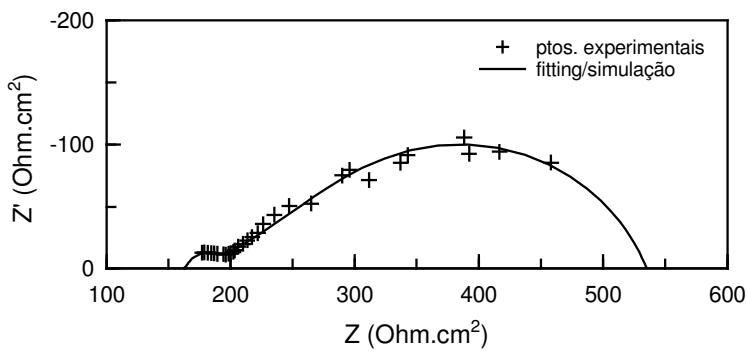


$T=64^\circ\text{C}$

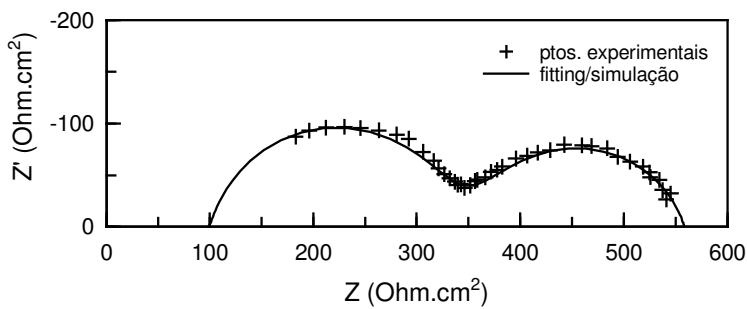




**T=76°C**



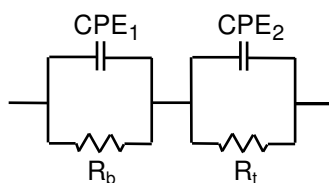
**T=100°C**



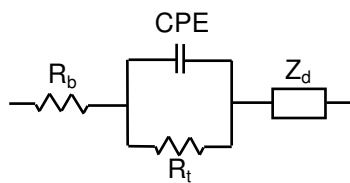
**T=151°C**

Os circuitos equivalentes adaptados foram:

(a) Para  $T=26^\circ\text{C}$  e  $T=45^\circ\text{C}$ :



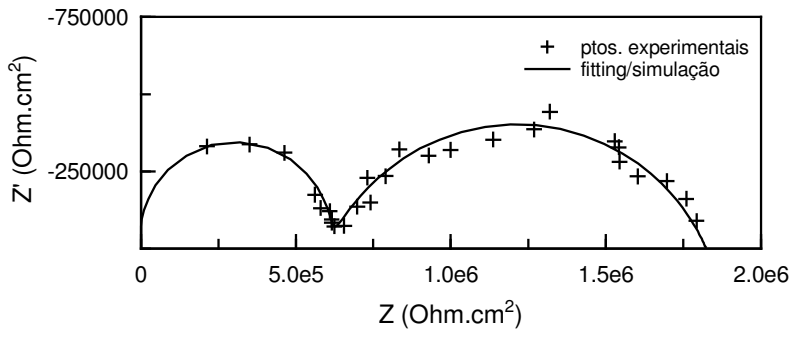
(b) Para  $T=64^\circ\text{C}$ ,  $76^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  e  $151^\circ\text{C}$ :



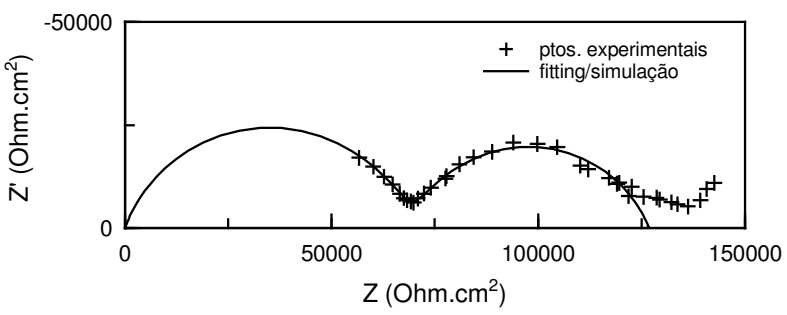


# Sub-anexo I.4

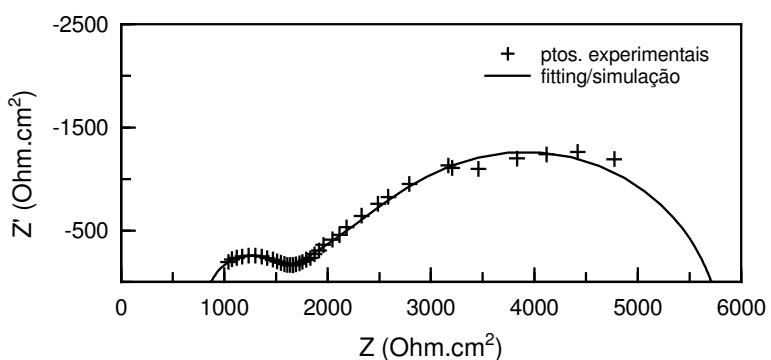
## Electrólito PEO<sub>16</sub>ZnCl<sub>2</sub>



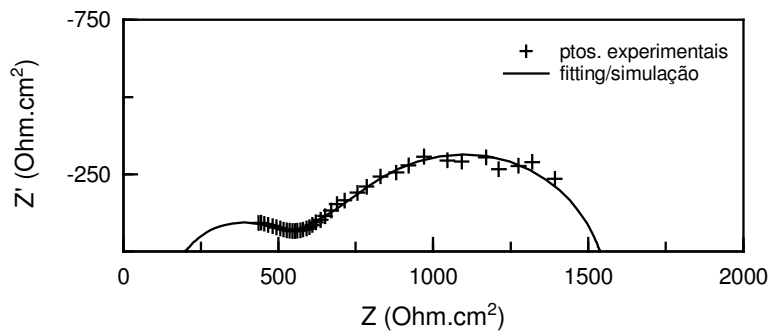
T=22°C



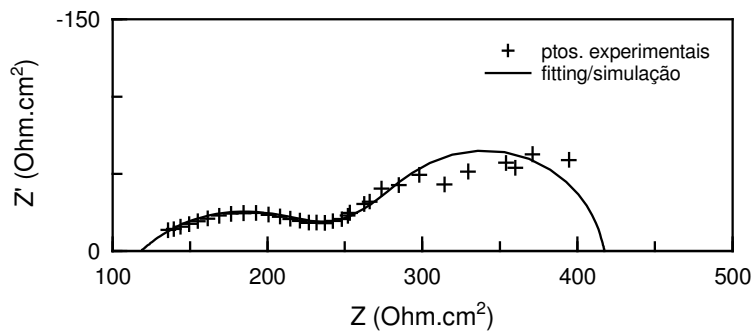
T=45°C



T=64°C



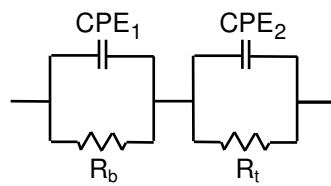
**T=84°C**



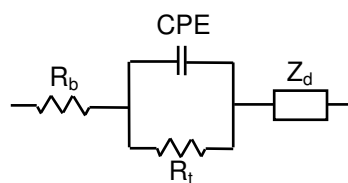
**T=147°C**

Os circuitos equivalentes adaptados foram:

(a) Para  $T=22^{\circ}\text{C}$  e  $T=45^{\circ}\text{C}$ :



(b) Para  $T=64^{\circ}\text{C}$ ,  $84^{\circ}\text{C}$  e  $147^{\circ}\text{C}$ :

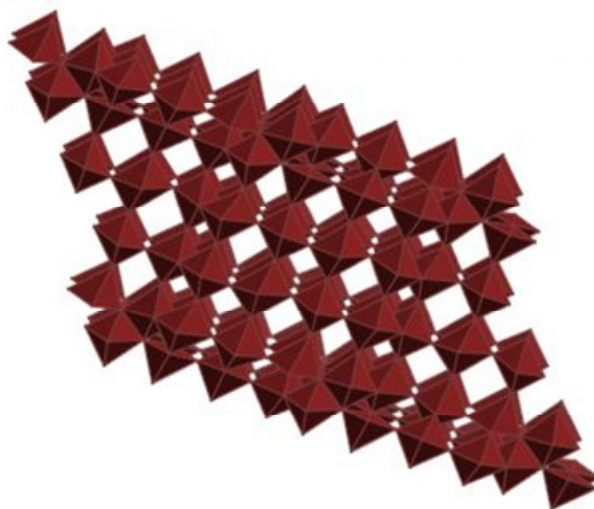


### Estrutura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O pentóxido de nióbio, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, possui uma estrutura cristalina bastante complexa, tendo sido identificados 12 isómeros estruturais [679, 723]. As formas mais frequentemente encontradas são as T-, TT-, B-, M- e H-, dependendo a sua formação do método de preparação do composto, nomeadamente do tempo e temperatura utilizados, do material inicial, da velocidade de aquecimento e do conteúdo em impurezas [724]. Muitas destas formas são metaestáveis e algumas são estruturalmente muito similares.

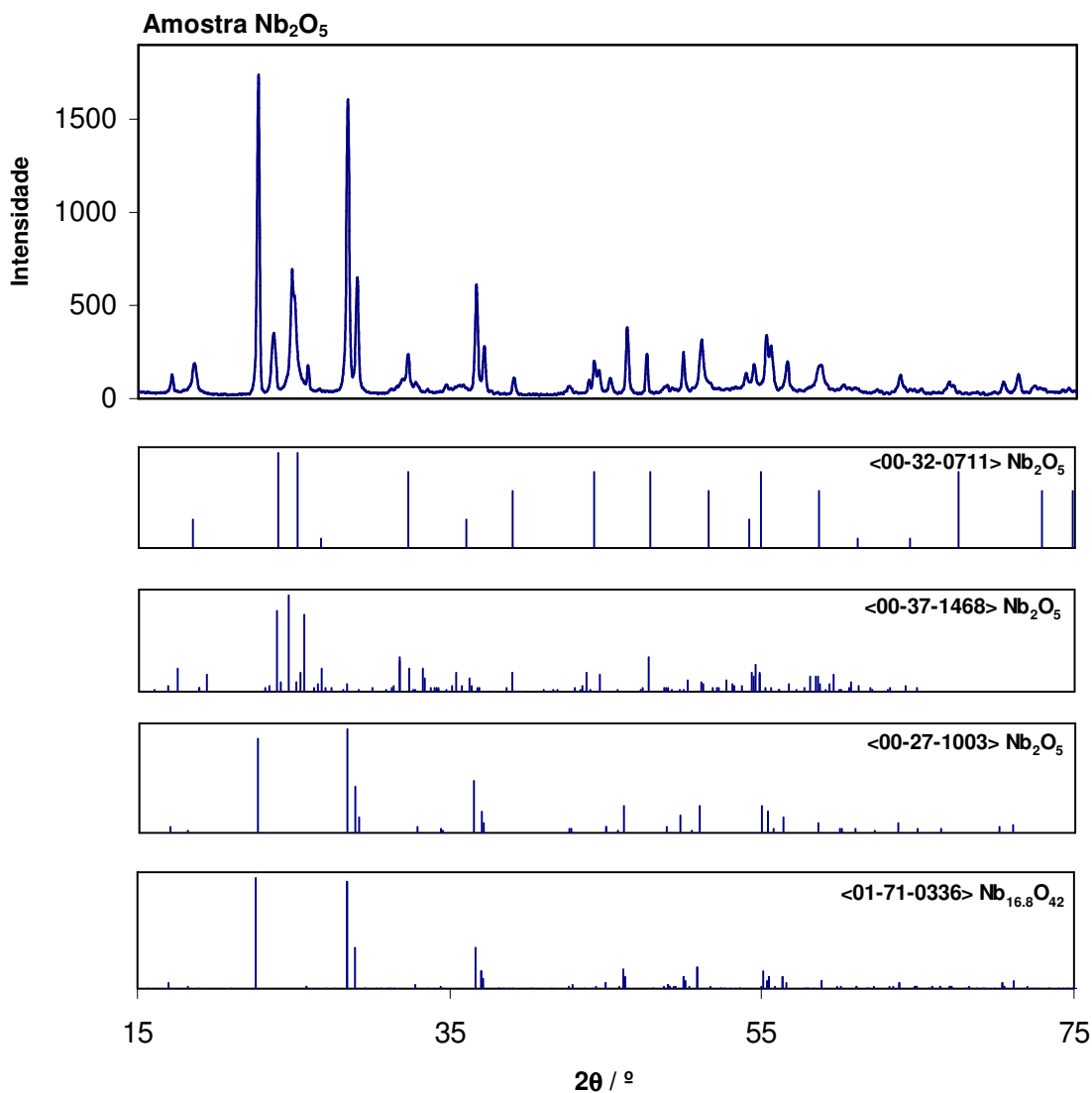
O elemento base da estrutura das várias modificações do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é o octaedro. A relação de estequiometria O/Nb de 2.5 pode ser alcançada pela combinação de várias ligações octaédricas, sendo esta a razão para a multiplicidade de estruturas do pentóxido de nióbio. Para além das estruturas cristalinas onde todos os iões de nióbio estão coordenados de modo similar, existem também aquelas em que os catiões metálicos estão diferentemente coordenados, p.e. octaedricamente e tetraedricamente com as partículas O<sup>2-</sup>. No caso da coordenação octaédrica, a rede do composto ReO<sub>3</sub> é a unidade estrutural, em que existe um empacotamento tridimensional de Nb<sup>5+</sup> e O<sup>2-</sup> [694].

Na figura 116, apresenta-se uma das estruturas possíveis para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, onde se observa a ligação entre os vários octaedros NbO<sub>6</sub> pelos vértices.



**Fig.116:** Representação de uma estrutura cristalina do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [725].

O óxido utilizado no presente estudo foi analisado por difracção de raios X, tendo-se identificado três formas estruturais e o composto  $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$ . Este resultado apresenta-se na figura 117, onde se encontram também as riscas de difracção de raios X “standard” de cada um dos constituintes identificados [726-729].



**Fig.117:** Diffractograma do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na forma de pó, utilizado no cátodo compósito para o estudo das baterias de  $\text{Zn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e riscas das fichas de difracção de raios X “standard” [726-729] de três modificações estruturais do óxido e do  $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$ . Ficha n<sup>o</sup>32-711: M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Ficha n<sup>o</sup>37-1468: H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Ficha n<sup>o</sup>27-1003: T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Ficha n<sup>o</sup>01-71-336:  $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$ .

Encontrou-se uma mistura das formas M-, H-, e T- de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o composto Nb<sub>16.8</sub>O<sub>42</sub>, no pentóxido de nióbio utilizado no cátodo de inserção dos testes efectuados à bateria em estudo. Outros autores têm obtido misturas de várias formas estruturais em amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analisadas [723, 730, 731]. O composto estequiométrico, Nb<sub>16.8</sub>O<sub>42</sub>, presente na amostra analisada, foi também identificado na célula unitária da forma T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, num estudo de óxidos de nióbio por Microscopia Electrónica de Alta Resolução e Simulação de Imagem [730].

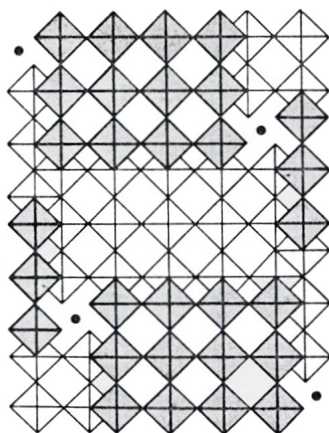
A observação e comparação entre as intensidades relativas das riscas de difracção de raios X correspondentes às várias fases do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e as intensidades relativas dos picos no difractograma da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analisada, fazem supor que a fase T- é a mais predominante. Foi referido por Weissman e colaboradores que a estrutura desta fase consiste em domínios de subcélulas dentro de uma super-rede [729]. Enquanto que a simetria da subcélula é monoclinica, cada domínio pode ser ordenado de maneira diferente, resultando numa simetria ortorrômbica para a super-rede. Enquanto no T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, os átomos de nióbio estão coordenados a seis ou sete de átomos de oxigénio, nas formas M- e H- do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apenas existe nióbio octaedricamente coordenado [732]. Estas duas formas têm diagramas de difracção de raios X muito semelhantes, com um elevado número de reflexões coincidentes em ambos, sendo a forma M- de estrutura tetragonal, considerada um precursor [723] menos ordenado que a forma H-, de estrutura monoclinica.

No trabalho de Holtzberg e colaboradores, onde foi estudado o polimorfismo do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a modificação M- do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aí chamada de β-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, existia como uma variante ordenada em duas dimensões do α-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ou H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [733]. Na 3<sup>a</sup> dimensão existia uma estrutura desordenada, responsável pelos picos mais largos, não agudos, dos resultados da difracção de raios X. No trabalho recente de Mayer-Uhma e Langbein é igualmente referida a cristalização do M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> numa estrutura de blocos irregular [734].

A estrutura cristalina do H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, modificação monoclinica relativamente aberta, contém 28 átomos de nióbio na célula unitária e é caracterizada por conter grupos estruturais relacionados com o ReO<sub>3</sub> [723]. Secções da rede de ReO<sub>3</sub> de diferentes tamanhos [ $n \times m \times \infty$ ], onde  $\underline{n}$  e  $\underline{m}$  são o comprimento e a largura dos “blocos de ReO<sub>3</sub>” respectivamente, em número de octaedros, são ligadas a blocos adjacentes pela partilha de arestas e também por átomos metálicos tetraedricamente coordenados nos vértices dos blocos. A estrutura do H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contém blocos que alternam, [ $3 \times 4 \times \infty$ ] e [ $3 \times 5 \times \infty$ ], continuando ininterruptamente ( $\infty$ ) a ligação pelos vértices dos octaedros NbO<sub>6</sub> na direcção do eixo b [723].

Na figura 118 representa-se esquematicamente a estrutura cristalográfica em corte do H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

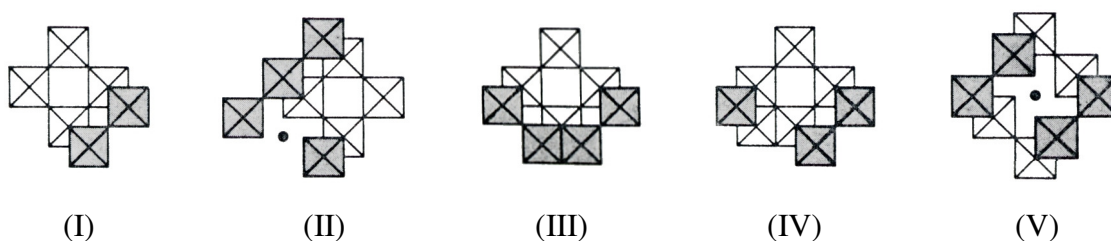




**Fig.118:** Estrutura cristalográfica em corte do  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ . Os octaedros sombreados estão ao mesmo nível. Os círculos a cheio representam átomos de nióbio tetraedricamente coordenados [680].

Devido à partilha das arestas dos octaedros de blocos adjacentes, alguns octaedros possuem uma relação O/M formal menor que 2.5. A estequiometria  $\text{M}_2\text{O}_5$  é formada pela combinação de um total de seis tipos de octaedros diferindo nas suas relações O/M [723].

No  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  existem cinco tipos de cavidades onde outros iões podem ser inseridos [680]. Na figura 119 ilustram-se os diferentes tipos e assinala-se o número de cada um, existente em cada célula unitária desta modificação do pentóxido de nióbio.



**Fig.119:** Representação dos cinco tipos de cavidades existentes no  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (I a V) e número de cada um por célula unitária do  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ . Adaptado da referência [680].

É natural que cada tipo de cavidade não possa acomodar o mesmo número de iões. Por exemplo, para o ião Li<sup>+</sup>, enquanto a cavidade do tipo I pode conter pelo menos um ião, as de tipo II, III e IV podem conter dois. Na cavidade V, por outro lado, não pode existir qualquer ião de lítio, pois a sua dimensão relativamente à cavidade não o permite [680].

Não só a redutibilidade química dos iões do óxido, como a natureza das cavidades cristalográficas, são factores importantes na boa qualidade das reacções de inserção. No caso presente, dado o tamanho do ião Zn<sup>2+</sup> (0.74 nm [711]) não ser muito diferente do ião Li<sup>+</sup> (0.68 nm [711]), o número de iões Zn<sup>2+</sup> que podem ser inseridos em cada tipo de cavidade do H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> poderá ser similar. Para as outras formas estruturais do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o tipo de cavidade deverá ser semelhante, com inserções do ião Zn<sup>2+</sup> também possíveis.

Em resumo, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado nos ensaios da bateria construída, é constituído por fases estruturais algo diferentes mas com redes cristalinas tridimensionais relativamente abertas, com cavidades susceptíveis de acolher iões com dimensão equivalente ao ião Li<sup>+</sup>, como é o caso do ião Zn<sup>2+</sup>.