

**Estudo de Eletrólitos Poliméricos a base  
de Poliéter por Espectroscopia Raman,  
Análise Térmica e Condutividade Iônica**

*Raigna Augusta da Silva Zadra Armond*

**Universidade Federal de Minas Gerais**

ICEx – Departamento de Física

**TESE**

apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais

para obtenção do título de Doutor em Física

por

*Raigna Augusta da Silva Zadra Armond*

---

**Estudo de Eletrólitos Poliméricos a base de Poliéter por Espectroscopia Raman, Análise Térmica e Condutividade Iônica**

---

Orientador: Dr. Marcos Assunção Pimenta

Co-orientadora: Dra. Glaura Goulart Silva

Outubro/1999

## **AGRADECIMENTOS**

Durante a realização deste trabalho, muitas pessoas de uma maneira ou de outra estiveram envolvidas para que tudo desse certo. Assim, gostaria de agradecer:

Aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu marido, por estarem sempre comigo em todos os momentos;

À minha mais preciosa obra, minha filha Bárbara, pois sem ela não teria tido forças para chegar ao final;

Ao meu orientador Prof. Marcos Assunção Pimenta, pela oportunidade de trabalhar com um tema promissor, e pela sua dedicação na orientação deste trabalho;

À minha co-orientadora Profa. Glaura Goulart Silva, pelo seu exemplo de profissionalismo e orientação neste trabalho;

Ao meu colaborador Prof. Roberto Luiz Moreira, pela sua dedicação e apoio em todas as horas de dificuldades por mim encontradas, e pela nossa amizade;

Ao meu amigo Marcelo, pela sua amizade e carinho;

À minha amiga Clascídia, pela enorme amizade por nós cultivada;

Aos meus amigos da pós-graduação, Ismael, Tales, Tião, Sílvia, Eduardo Jorge, Von Braun, Kassílio, Alcides, Andréa Quintão, Cláudio, Waguinho e todos os demais, por nossa longa convivência;

Aos meus companheiros de gabinete Ado e Mário Sérgio, por nossa cumplicidade amiga;

Aos amigos do Laboratório de Materiais do Depto. de Química, Patterson, Roberto, Hallén e demais, por sua ajuda nos trabalhos feitos por mim nesse Depto.;

À Ariete, por sua ajuda na minha próxima etapa como profissional;

Aos professores do Depto. de Física, Franklin, Maria Sílvia, Bismarck, Paulo Sérgio, Márcio Quintão e demais, pelo seu apoio;

Ao Alexandre e ao Ademir do Laboratório de Cristalografia, pela ajuda nas medidas de difração de raios X;

À Cristina e à Kellen da biblioteca de pós-graduação, pela paciência e presteza na obtenção dos meus COMUT's;

À oficina mecânica e à criogenia, pelo suporte material;

À Marluce, à Beth, à Perpétua, ao Júlio, à Vera, à Tia Maria e demais funcionários do Depto. pelos serviços prestados;

A todas as pessoas do Depto. de Física, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho;

Aos meus amigos Jaqueline e Adriano, pelo apoio mesmo estando distante;

Ao CNPq, a CAPES e a FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

*À minha filha Bárbara.*

## RESUMO

Eletrólitos poliméricos são compostos formados pela dissolução de sais em macromoléculas que contém heteroátomos (*-O*, *-S*, *-N*, *-P*) que interagem fortemente com os cátions. Os polímeros condutores iônicos apresentam interesse especial por causa de suas aplicações eletroquímicas.

Neste trabalho, estudamos os eletrólitos poliméricos formados pela dissolução de sais percloratos ( $\text{LiClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$ ) em polietileno glicol (PEG) e trifluorometanosulfonato de lítio ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ou LiTf) em polidioxolano (PDXL) e no tribloco (PEG-PPG-PEG). Esses sistemas foram investigados por espectroscopia Raman, análise térmica, difração de raios X e medidas de condutividade iônica.

Ao aumentarmos a concentração de sal nos sistemas complexados com o sal perclorato ou triflato, observamos nos espectros Raman ao analisarmos os modos internos de simetria  $A_1$  dos ânions  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  um aumento no número de espécies associadas com o aumento da concentração de sal. Para os sistemas PEG/ $\text{MClO}_4$  observamos a presença de espécies livres, associadas e micro-segregação de sal, cuja ocorrência é dependente da concentração de sal, do tamanho da cadeia polimérica e do tipo de cátion. Um aumento da concentração de sal nos sistemas complexados com o triflato produz uma diminuição na temperatura de degradação do sistema e um aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) observados pelas técnicas de análise térmica (TG e DSC). Para os sistemas PDXL/LiTf e Tribl./LiTf observamos das medidas de difração de raios X que o sistema PDXL/LiTf apresenta variação na sua cristalinidade com a variação da concentração de sal. Já o Tribl./LiTf apresenta-se completamente amorfo em toda a faixa de concentração estudada. Estudos Raman dos sistemas complexados com o sal triflato mostram um aumento na associação iônica com o aumento da temperatura para todas as concentrações estudadas.

O aumento na concentração de sal nos eletrólitos PDXL e Tribl. complexados com LiTf produz um aumento na condutividade iônica dos sistemas para baixas concentrações de sal ( $x < 12\%$  m/m), um valor praticamente constante na faixa intermediária ( $\sim 10 < x < 40\%$  m/m) e um decréscimo em seu valor para altas concentrações ( $x > 50\%$  m/m) vista no sistema PDXL/LiTf.

## ABSTRACT

Polymer electrolytes are compounds formed by the dissolution of salts in polar medium molar mass macromolecules, which strong interactions with cations. The ion conduction polymers have been investigated due to their potential application in numerous electrochemical devices.

In this work, we focused on the polymer electrolytes formed by the dissolution of perchlorate salts ( $\text{LiClO}_4$  and  $\text{NaClO}_4$ ) in polyethylene glycol (PEG) and lithium trifluoromethanesulfonate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) or lithium triflate (LiTf) in polydioxolan (PDXL) and triblock (PEG-PPG-PEG). These systems were investigated by Raman spectroscopy, thermal analysis, X-ray diffraction and ionic conductivity measurements.

The analysis of the Raman band associated with the  $\nu_1$  anion mode shows an increase of the associated species with salt concentration. The results of the PEG/ $\text{MClO}_4$  systems show the presence of free-ions (or solvent separated ion pairs), contact pairs and higher aggregates whose relative concentrations depend on the salt concentration, chain length and cation type. The increase of the salt concentration decreases the degradation temperature and increases of the glass temperature, as evidenced by the thermal analysis (TG and DSC) of PDXL and tribl. complexed with the lithium triflate salt. The results of the X-ray diffraction show exchanges in the cristalinity of the PDXL/LiTf systems with the salt concentration. The Raman spectroscopy study with temperature shows the enhancement of the associated species with increasing temperature.

The conductivity measurements show an increase in the ionic conductivity for the low concentration samples ( $x < 12\%$  w/w), constant values for  $\sigma$  in the range  $10 < x < 40\%$  w/w concentrations and a decrease in the conductivity for the PDXL/LiTf system in higher concentration samples ( $x > 50\%$  w/w).

# Índice

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
2.1 – Eletrólitos Poliméricos.....	5
2.2 – Espectroscopia Raman.....	6
2.3 – Condutividade Iônica.....	9
2.4 – Análise Térmica.....	12
2.5 – Difração de Raios X.....	14
Referências.....	16
<b>Capítulo 3 – Técnicas Experimentais</b> .....	<b>19</b>
3.1 – Preparação de Amostras.....	19
3.2 – Análise Térmica (AT).....	20
3.2.1 – Termogravimetria (TG).....	20
3.2.2 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	21
3.3 – Difração de Raios X.....	23
3.4 – Espectroscopia de Impedância.....	23
3.5 – Espectroscopia Micro-Raman.....	26
3.5.1 – Abordagem Clássica do Efeito Raman.....	26
3.5.2 – Abordagem Quântica do Efeito Raman.....	27
3.5.3 – O Tensor Raman.....	29
3.5.4 – Os Espectros Raman.....	29
3.5.5 – O Espectrômetro Raman.....	30
Referências.....	32
<b>Capítulo 4 – Sistema PEG/MC1O<sub>4</sub></b> .....	<b>33</b>
Micro-Raman Study of Poly(ethylene glycol) electrolytes near phase segregation compositions.....	34
<b>Capítulo 5 – Sistema PDXL/LiTf</b> .....	<b>54</b>
5.1 – Apresentação.....	54
5.2 – Análise Térmica.....	54
5.2.1 – Estabilidade Térmica das Amostras.....	54
5.2.2 – Transições de Fase.....	56
5.3 – Difração de Raios X.....	59
5.4 – Espectroscopia Raman.....	61
5.4.1 – Estudo Raman à Temperatura Ambiente.....	61
5.4.2 – Interação íon-íon .....	64
5.4.3 – Estudo Raman com Variação de Temperatura.....	67
5.4.4 – Evolução no tempo dos espectros Raman .....	70
5.5 – Condutividade Iônica em Função da Temperatura.....	71
5.6 – Comparação dos Resultados.....	76
Referências.....	79

<b>Capítulo 6 – Sistema Tribloco/LiTf.....</b>	<b>81</b>
6.1 – Introdução.....	81
6.2 – Análise Térmica.....	81
6.2.1 – Estabilidade Térmica das Amostras.....	81
6.2.2 – Transições de Fase.....	82
6.3 – Difração de Raios X.....	84
6.4 – Espectroscopia Raman.....	85
6.4.1 – Estudo Raman à Temperatura Ambiente.....	85
6.4.2 – Interação íon-íon .....	86
6.4.3 – Estudo Raman com Variação de Temperatura.....	89
6.4.4 – Evolução no tempo dos espectros Raman .....	92
6.5 – Condutividade Iônica em Função da Temperatura.....	93
6.6 – Comparação dos Resultados.....	96
Referências.....	99
<b>Capítulo 7 – Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>100</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>103</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O trabalho pioneiro de Armand *et al.* [1.1] em 1979 marcou o início de uma área situada na fronteira entre a ciência de macromoléculas e a eletroquímica. Os eletrólitos poliméricos constituem uma classe de materiais onde são dissolvidos sais em matrizes poliméricas, geralmente contendo heteroátomos (-O, -S, -N, -P), sendo que os íons no interior da matriz apresentam mobilidade sob a ação de um campo elétrico externo. O mais conhecido deste sistema é o Poli(óxido de etileno)/LiClO<sub>4</sub> [1.2] em uma concentração de sal definida através da relação  $n = [O] / [Li] = 8$ .

Entre as motivações para se trabalhar com eletrólitos poliméricos podemos citar a ampla gama de dispositivos aplicados, cujos "design" e performance são substancialmente aperfeiçoados pela utilização de eletrólitos em forma de filmes finos (20µm) e flexíveis, com grande estabilidade química e eletroquímica [1.3]. Entre as aplicações possíveis desses materiais encontramos dispositivos em diferentes estágios de pesquisa e desenvolvimento, como por exemplo:

- Baterias com anodo de lítio - em estágio de desenvolvimento industrial e de comercialização no caso de pequenas baterias para relógios, calculadoras, etc;
- Células eletrocromáticas (para janelas com controle de passagem de UV-visível) em estágio de pesquisa em laboratório e pré-desenvolvimento industrial;
- Supercapacitores - em estágio de pesquisa em laboratório e pré-desenvolvimento industrial;
- Sensores (de íons e de gases) - em estágio de pesquisa em laboratório.

Outra grande motivação para o trabalho com os eletrólitos poliméricos diz respeito aos intrigantes aspectos fundamentais relacionados aos mecanismos de dissolução de sais no interior do polímero e da condutividade iônica conseqüente. Diversos aspectos estruturais e mecânicos têm sido estudados nesses materiais tais como:

- Comportamento da condutividade iônica em função da concentração de sal, temperatura e pressão, caracterizada por Espectroscopia de Impedância Complexa;
- Relação cristalinidade versus amorficidade associada à condutividade iônica; um resultado de grande relevância, obtido por Ressonância Magnética Nuclear

- (RMN) de sólidos, tem demonstrado que somente a fase amorfa conduz significativamente nesses materiais [1.4];
- Construção de diagramas de fases dos sistemas binários, desenvolvida através de difração de Raios X e Calorimetria Diferencial à Varredura (DSC);
  - Estudo das interações cátion-matriz polimérica e cátion-ânion, monitoradas por espectroscopia Infravermelho (IV) e Raman;
  - Contribuição da estrutura da fase amorfa (distribuição de volumes livres) ao comportamento da condutividade, estudos que vêm sendo realizados através do monitoramento da transição vítrea ( $T_g$ ) pela DSC e utilizando-se técnicas de análise microestrutural como Aniquilação de Pósitrons e EXAFS;
  - Relação da estrutura química de macromoléculas e sais e sua estabilidade térmica (caracterizada por Termogravimetria, TG), dimensional (caracterizada por análise dimensional e mecânica, DMA) e eletroquímica (caracterizada por Voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância).

Os estudos eletroquímicos e espectroscópicos têm norteado a pesquisa na área, sempre com o objetivo de obter-se sistemas com elevadas condutividade iônica e estabilidade eletroquímica. Além disso, estes estudos têm servido ao desenvolvimento de conceitos e análises úteis, tanto no campo da ciência de polímeros clássica quanto no da eletroquímica de soluções e sólidos.

Neste trabalho, pretendemos abordar aspectos relacionados às interações íon-íon e íon-cadeia macromolecular nos eletrólitos, utilizando, entre outras, a espectroscopia vibracional Raman [1.5]. O primeiro tipo de interação, ou seja, cátion-ânion pode produzir a formação de pares iônicos neutros ou agregados múltiplos, o que afeta o número de íons livres disponíveis para a condução. A interação íon-cadeia macromolecular, também pode produzir efeitos significativos na condutividade, como resultado do aumento da estabilidade mecânica devido à redução da flexibilidade das cadeias, e portanto, da mobilidade iônica que é assistida pelos movimentos da cadeia polimérica.

Existe na literatura resultados de estudos Raman em sistemas baseados em polióxido de etileno (POE), ou seu equivalente de baixa massa molecular, polietileno glicol (PEG), e em polióxido de propileno (POP) e seu equivalente polipropileno glicol (PPG). Os sais utilizados nos sistemas já estudados são principalmente:  $NaBH_4$  [1.6],  $NaCF_3SO_3$  [1.7],  $NaSCN$  [1.8],  $LiClO_4$  [1.9],  $NaClO_4$  [1.10] e  $LiCF_3SO_3$  [1.11,1.12].

Nos trabalhos citados, as variáveis de estudo são, além do tipo de polímero e sal utilizados, a massa molar do polímero, a concentração de sal e a temperatura. Os estudos têm permitido distinguir a natureza das interações nos diversos sistemas e quantificar o número de íons livres, pares iônicos e agregados superiores.

Em trabalhos prévios, nós contribuímos à compreensão desses sistemas, demonstrando a formação de pares iônicos e agregados em eletrólitos formados por polidioxolano (PDXL) com sais de perclorato [1.13,1.14]. Além disso, fizemos uma investigação do comportamento de sistemas poli(etileno glicóis) de várias massas moleculares [1.15-1.17].

O objetivo deste trabalho reside na investigação de diferentes eletrólitos poliméricos por espectroscopia vibracional Raman, aprofundando-se a exploração de três parâmetros como, a escolha da matriz (tipo e massa molecular) e sal, a variação da concentração do sal na matriz e a variação da temperatura. O desenvolvimento deste projeto visará aliar as informações sobre as interações íon-íon e íon-cadeia polimérica, com os resultados de medidas de condutividade iônica dos sistemas. De maneira pragmática, o objetivo fundamental é estabelecer quais parâmetros estruturais são indicadores de obtenção de "bons" níveis de condutividade, essenciais à utilização destes materiais.

Este trabalho será apresentado da seguinte forma: o Capítulo 2, apresenta uma revisão bibliográfica a respeito dos eletrólitos poliméricos e dos conceitos associados às técnicas experimentais usadas para caracterizar os nossos eletrólitos poliméricos; o Capítulo 3, faz uma breve descrição das técnicas experimentais empregadas na realização deste trabalho, ou seja, análise térmica, difração de raios X, espectroscopia Raman e de medidas de condutividade iônica; o Capítulo 4, apresenta um artigo contendo o estudo micro-Raman de eletrólitos poliméricos polietileno glicol PEG/MClO<sub>4</sub> (M = Li e Na); o Capítulo 5, apresenta os resultados dos eletrólitos poliméricos PDXL/LiTf caracterizados por análise térmica, difração de raios X, espectroscopia Raman e medidas de condutividade iônica; o Capítulo 6, apresenta um outro eletrólito Tribloco (PEG-PPG-PEG)/LiTf caracterizado pelas mesmas técnicas empregadas no capítulo 5; as conclusões gerais sobre os sistemas estudados e as perspectivas de futuros trabalhos estão apresentados no Capítulo 7.

## REFERÊNCIAS

- [1.1] M. B. Armand, J. M. Chabagno e M. J. Duclot, "*Fast-Ion Transport in Solids*", Ed. P. Vashishta, J. N. Mundy e G. Shenoy, North-Holland, Amsterdam, 131 (1979).
- [1.2] M. B. Armand, "*Polymer Electrolyte Reviews-1*", Eds. J. R. Mac Callum e C. A. Vincent, Elsevier, London, 1 (1987).
- [1.3] M. Gauthier, A. Bélanger, B. Kapfer, G. Vassort e M. Armand, "*Polymer Electrolyte Reviews-2*", Eds. J. R. Mac Callum e C. A. Vincent, Elsevier, London, 285 (1989).
- [1.4] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J.M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics* **11**, 91 (1983).
- [1.5] L. M. Torell e S. Schantz, "*Polymer Electrolyte Reviews-2*", Eds. J. R. Mac Callum e C. A. Vincent, Elsevier, London, 1 (1989).
- [1.6] R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore e D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6247 (1982).
- [1.7] A. Brodin, B. Mattsson, K. Nilsson, L. M. Torell, J. Hamara, *Solid State Ionics* **85**, 111 (1996).
- [1.8] B. Teeters e R. Frech, *Solid State Ionics* **18/19**, 271 (1986).
- [1.9] S. Schantz, L. M. Torell e J. R. Stevens, *J. Appl. Phys.* **64**, 2038 (1988).
- [1.10] K. Kasatani e H. Sato, *Chem. Letters*, 991 (1986).
- [1.11] B. Sandner, J. Tübke, S. Wartewig e S. Shashkoo, *Solid State Ionics* **83**, 87 (1996).
- [1.12] R. Frech et al., *Chem. Commun.*, 157 (1997).
- [1.13] R. A. da Silva, "Tese de Mestrado", UFMG, Belo Horizonte, 1995.
- [1.14] R.A. Silva, G. Goulart Silva e M.A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **67**(22), 3352 (1995).
- [1.15] R.A. Silva, G. Goulart Silva e M.A. Pimenta, "*Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros*", Rio de Janeiro/Brasil, nov. 1995, p.1251.
- [1.16] C. L. Sangiorgio, G. Goulart Silva, A L. de Oliveira, M. A. Pimenta, O. de O Damasceno e R.A. Silva, *Solid State Ionics* **92**, 151 (1996).
- [1.17] R.A. Silva, G. Goulart Silva e M.A. Pimenta, "*Anais do XIX Encontro de Física da Matéria Condensada*", Caxambu/Brasil, junho 1997.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica suscinta acerca de sistemas eletrólitos poliméricos, tendo em vista sobretudo os estudos realizados com as técnicas de investigação utilizadas neste trabalho, ou seja, espectroscopia Raman, condutividade iônica, análise térmica e difração de raios X.

### 2.1 – ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Eletrólitos poliméricos são basicamente sistemas binários polímero/sal, onde o polímero atua como solvente para um sal, tornando-o parcialmente dissociado na matriz e levando o sistema a um comportamento de eletrólito. As interações polímero/sal devem ser energeticamente superiores à energia de rede do sal para que esse se dissocie, e também superiores à mudança em entropia conformacional, que é perdida quando a cadeia se orienta para formar uma estrutura complexada mais rígida.

A presença de heteroátomos (-O, -S, -N, -P) na cadeia principal e uma distância ideal entre os centros de coordenação é uma condição necessária para permitir a formação de ligações entre o metal e as unidades solvatantes da cadeia polimérica. Neste sentido, a seqüência carbono-carbono-heteroátomo é a mais favorável. Como a ordem de estabilidade para coordenação de um metal alcalino ou alcalino terroso em diferentes heteroátomos é  $-O > -NR > -NH > -S$ , o POE ( $-CH_2CH_2O-$ ) é o polímero mais adequado como matriz na preparação de eletrólitos [2.1]. Nos últimos anos, matrizes modificadas baseadas no POE têm sido estudadas com o intuito de diminuir o seu alto grau de cristalinidade, condição indispensável para a condução iônica [2.2,2.3], mantendo no entanto o seu alto poder solvatante.

O interesse no estudo dos eletrólitos poliméricos líquidos [2.1-2.3] consiste na tentativa de entender os mecanismos de condução iônica e a natureza das interações íon-íon e íon-polímero. A estrutura interna ou o movimento segmentacional do polímero no estado amorfo são essencialmente os mesmos, seja ele líquido ou um sólido viscoelástico.

Os polímeros semicristalinos têm uma tendência à recristalização, criando dificuldades na reprodutibilidade da preparação dos eletrólitos e na caracterização da fase amorfa condutora. Os sistemas líquidos ou amorfos são sistemas de fase única, fáceis de

preparar e manusear, e são convenientes para análises por técnicas eletroquímicas clássicas e espectroscópicas.

Duas propriedades bastante relevantes dos eletrólitos poliméricos líquidos (EPL) são a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a permissividade ( $\epsilon$ ) [2.4]. Um ótimo polímero deve ter alta permissividade (para promover a dissociação), baixa  $T_g$  e uma pequena dependência de  $T_g$  com a concentração. Este compromisso não é fácil de ser atingido, pois uma permissividade alta, em geral, aumenta o grau de dissociação do sal dissolvido, tendendo a aumentar a interação íon-polímero e conseqüentemente, produzindo um aumento em  $T_g$ . Além disso, o aumento da  $T_g$  com o aumento da concentração é relacionado ao aumento da viscosidade. A  $T_g$  também depende da composição do polímero, do peso molecular ( $M_w$ ) e da estrutura dos grupos terminais.

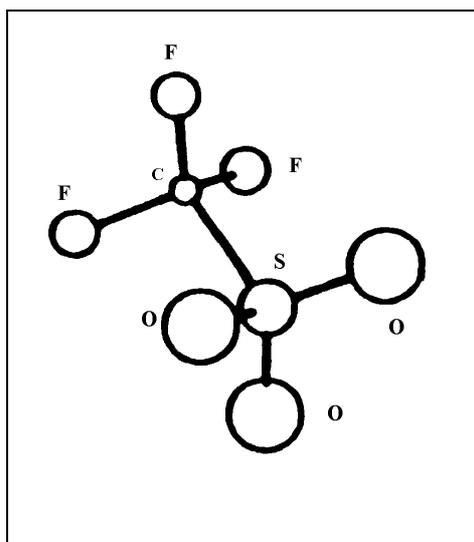
Vamos agora focalizar os resultados da literatura acerca de eletrólitos poliméricos obtidos através das técnicas espectroscopia micro-Raman, condutividade iônica, análise térmica (DSC, DTA) e difração de raios X.

## 2.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os sistemas mais estudados têm sido o POE, POP ou outros polímeros baseados neles, complexados com trifluorometanosulfonato (ou triflato) de lítio ( $LiCF_3SO_3$  ou LiTf) e o perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ). O interesse no estudo de sais de lítio é devido à grande aplicação de eletrólitos poliméricos a base de lítio para utilização em baterias [2.2,2.5].

Os estudos de sais triflato e perclorato em diversos tipos de solventes indicam a presença de cargas livres e espécies associadas neutras ou carregadas, que reduzem a mobilidade iônica total no sistema. Vários trabalhos têm sido dedicados à obtenção de informações a respeito das espécies carregadas responsáveis pela condução iônica [2.3,2.5]. Do ponto de vista da espectroscopia Raman, as frequências de vibração características dos ânions triflato ( $CF_3SO_3^-$ ) e perclorato ( $ClO_4^-$ ) são muito sensíveis às associações iônicas presentes nos sistemas. Técnicas espectroscópicas de infravermelho (I.V.) e Raman são usadas para monitorar a banda correspondente aos modos  $A_1$ , totalmente simétricos, dos ânions  $ClO_4^-$  e  $CF_3SO_3^-$ , a fim de quantificar o grau de associação iônica com o aumento da concentração de sal ou da temperatura [2.2,2.6-2.8]. O ânion perclorato tem simetria tetragonal e, quatro modos normais de

vibração,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ , que correspondem aos estiramentos e deformações simétricas ( $\nu_1$  e  $\nu_2$ ) e aos estiramentos e deformações anti-simétricos ( $\nu_3$  e  $\nu_4$ ). O modo de estiramento simétrico  $\nu_1$ , também conhecido por modo de respiração do tetraedro, é o mais usado como sonda das interações iônicas, uma vez que ele é não degenerado (simetria  $A_1$ ) e também o mais intenso nos espectros Raman. A frequência do modo  $\nu_1$  do ânion  $ClO_4^-$  está por volta de  $930\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.1** – Desenho esquemático do ânion triflato ( $CF_3SO_3^-$ ).

O ânion triflato ( $CF_3SO_3^-$ ) possui uma simetria trigonal ( $C_{3v}$ ), como pode ser visto no esquema da Figura 2.1. Os modos normais de vibração estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo  $C_{3v}$  da seguinte forma:  $\Gamma = 5A_1 + A_2 + 6E$ . Apenas os modos  $A_1$  e  $E$  são ativos em Raman [2.8,2.9].

O estudo da interação iônica é realizado através do ajuste das bandas Raman associadas aos diversos modos do ânion. Assim, o desdobramento de cada banda em diferentes componentes (picos) pode ser associado a diferentes espécies iônicas envolvendo o ânion  $CF_3SO_3^-$ .

A região espectral entre  $1000\text{-}1080\text{cm}^{-1}$  está associada ao modo respiratório simétrico da terminação  $SO_3$ ,  $\nu_s(SO_3)$ , de simetria  $A_1$ . Segundo diversos autores [2.2,2.8-2.15], três picos individuais podem ser identificados como compoendo a banda  $\nu_s(SO_3)$ , relativos à presença de ânions totalmente livres ou pares separados por solvente ( $\sim 1030\text{cm}^{-1}$ ), de pares iônicos ( $\sim 1040\text{cm}^{-1}$ ) e de agregados maiores ( $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ ), respectivamente. Alguns estudos mais aprofundados estão sendo feitos para determinar a natureza do pico de frequência mais alta ( $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ ). Ferry e seus colaboradores

[2.16,2.17] dizem que este pico está relacionado aos tripletos carregados positivamente, ou seja,  $(Li_2CF_3SO_3)^+$ . Além disso, estes autores sugerem que os tripletos negativos  $[Li(CF_3SO_3)_2]^-$  contribuem para o pico associado aos pares iônicos ( $\sim 1040\text{cm}^{-1}$ ).

Contrariamente aos autores acima, Frech [2.18] em estudo do eletrólito POE/LiTf (n=9), assume que o pico em  $1.055\text{cm}^{-1}$  deve estar relacionado à vibração  $\nu(COC) + r(CH_2)$  do POE puro ( $\sim 1.060\text{cm}^{-1}$ ), que é deslocada para uma frequência mais baixa quando o sal é dissolvido no polímero.

Uma outra região espectral que traz informações relevantes está entre  $700-780\text{cm}^{-1}$  e corresponde ao modo de deformação simétrico  $\delta_s(CF_3)$  do ânion triflato, também de simetria  $A_1$ . Uma vantagem em se estudar este modo em eletrólitos de poliéteres é que nenhuma banda do polímero puro ou do próprio sal está presente nesta região espectral.

Segundo as análises feitas para a banda  $\delta_s(CF_3)$ , temos o aparecimento de picos correspondentes a cargas livres ( $\sim 755\text{cm}^{-1}$ ), pares iônicos ( $\sim 758\text{cm}^{-1}$ ) e espécies associadas maiores ( $\sim 760\text{cm}^{-1}$ ) com o aumento da concentração de sal nos eletrólitos [2.9,2.11,2.15-2.19]. A discussão a respeito da atribuição dos segundo e terceiro picos é a mesma feita para o modo  $\nu_s(SO_3)$ . A grande desvantagem no uso da banda  $\delta_s(CF_3)$  como sonda das interações iônicas reside no fato da separação entre os diferentes picos ser muito pequena ( $2-3\text{cm}^{-1}$ ), o que leva a um grande erro na análise e interpretação dos resultados.

Outras regiões espectrais são também estudadas e contém o mesmo tipo de informação das duas regiões anteriores. Em uma delas, entre  $300$  e  $330\text{cm}^{-1}$ , aparece o modo de estiramento da ligação C-S ( $\nu(C-S)$ ), e entre  $1200$  e  $1300\text{cm}^{-1}$  aparecem o modo simétrico do grupo  $CF_3$  ( $\nu(CF_3)$ ) e o modo antisimétrico do grupo  $SO_3$  ( $\nu_a(SO_3)$ ) [2.9,2.16,2.19].

Além das bandas Raman específicas do ânion, as interações íon-polímero são manifestadas pelo aparecimento de um pico em torno de  $860\text{cm}^{-1}$  para os sistemas poliéteres complexados com sais percloratos. Em sistemas POE.LiX de alto peso molecular estudados por Papke *et al.* [2.20] este pico é atribuído ao modo de respiração dos oxigênios em torno do cátion. Kasatani e Sato [2.21] em estudos de PEG(200 a 600)/NaClO<sub>4</sub> exploraram a intensidade relativa desse pico em torno de  $860\text{cm}^{-1}$  em função da concentração de sal, a fim de monitorar a formação de complexo. Recentemente, R. Frech e W. Huang [2.22] estudando a região de deformação do grupo

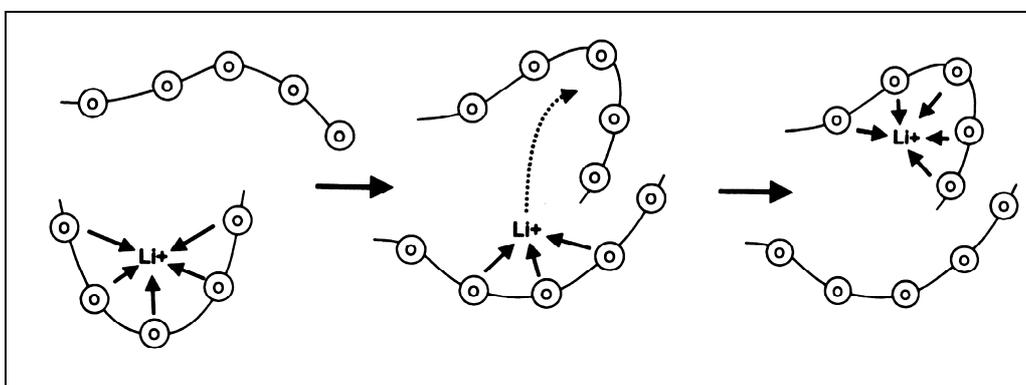
CH<sub>2</sub> entre 700-900cm<sup>-1</sup>, sugeriram que este pico de 860cm<sup>-1</sup> está associado à mudança de conformação local da cadeia polimérica devido à complexação. Além disso, Ferry *et al.*[2.23] atribui essas mudanças na conformação às vibrações da cadeia polimérica induzidas pela presença do cátion.

### 2.3 – CONDUTIVIDADE IÔNICA

No processo de dissolução de sais de lítio no polímero, dois fenômenos podem ocorrer, repercutindo negativamente no transporte dos íons através do polímero. O primeiro deles é o aumento da cristalinidade do sistema, e o segundo é o aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, causado pela coordenação do sal de lítio com o heteroátomo da cadeia polimérica. Ambos os processos têm um efeito limitante na migração do íon de lítio através do eletrólito e conseqüentemente, diminuem a condutividade iônica à temperatura ambiente.

O grau de dissociação dos sais dissolvidos na matriz polimérica depende da concentração de sal no polímero hospedeiro. Geralmente, o grau de dissociação decresce com o aumento da concentração de sal. Como conseqüência, a fração de íons "livres" tem um máximo em torno de uma concentração específica (para cada sistema sal/polímero) [2.24,2.25].

Em eletrólitos poliméricos, cátions e ânions podem contribuir para a condutividade iônica. Inicialmente, assumia-se que os íons de lítio moviam-se ao longo das hélices do POE; mas hoje, é bem estabelecido que a condução iônica se dá na fase amorfa do sistema [2.26,2.27]. O transporte catiônico é descrito pelo movimento das espécies  $Li^+$  entre sítios complexantes, assistido pelo movimento da matriz, como representado no desenho esquemático abaixo (Figura 2.2) [2.27].



**Figura 2.2** – Esquema do movimento segmentacional da matriz polimérica (ex.: POE) assistindo a mobilidade do  $Li^+$ . Os círculos são os átomos de oxigênios.

Em medidas de condutividade elétrica, podemos observar dois mecanismos de transporte [2.28,2.29]. Abaixo de  $T_g$ , o sistema comporta-se como um sólido e o mecanismo de transporte assemelha-se ao do vidro. O processo de condução iônica é "ativado" termicamente e a condutividade segue a lei de Arrhenius dada por:

$$\sigma = A_0 \exp \frac{-E_a}{k_B T} \quad (2.1)$$

onde:  $E_a$  é a energia de ativação para o salto iônico quando o movimento iônico é desacoplado da matriz polimérica e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Acima de  $T_g$ , o sistema comporta-se como um líquido do ponto de vista microscópico e a migração dos íons ocorre através de um mecanismo cooperativo envolvendo os átomos vizinhos. O movimento das cadeias facilita o transporte dos íons, que é tido como um processo "assistido" e a condutividade iônica obedece a relação empírica de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) dada por:

$$\sigma = A_0 \exp \frac{-B}{k_B (T - T_0)} \quad (2.2)$$

onde  $A$  está ligado ao número de portadores de carga,  $B$  é uma constante ligada ao movimento segmental da cadeia, sendo conhecida como pseudo energia de ativação e  $T_0$  é uma temperatura vítrea de equilíbrio, para o qual o sistema permanece em um estado configuracional de mais baixa energia (geralmente cerca de 50°C abaixo de  $T_g$ ).

A equação VTF [2.28] foi desenvolvida para tratar as propriedades da viscosidade de líquidos super resfriados. Em 1959, Cohen e Turnbull [2.30] interpretaram a equação VTF em termos da teoria do volume livre que consiste em moléculas do "líquido" presas entre moléculas vizinhas, sendo que o movimento dessas moléculas gera a todo instante uma redistribuição de volumes livres dentro do líquido [2.28,2.30].

No final dos anos 70, M.B. Armand *et al.* começaram a usar a expressão VTF para ajustar curvas de condutividade em função da temperatura para eletrólitos poliméricos, uma vez que elas não obedeciam o comportamento tipo Arrhenius. A utilização da equação VTF para ajustar os dados de condutividade dos eletrólitos poliméricos tem sido feita de forma bastante empírica. A pseudo-energia de ativação  $B$  é usada para medir o grau de flexibilidade das cadeias poliméricas (quanto menor o  $B$ , maior a flexibilidade da cadeia), e a temperatura de transição crítica  $T_0$  está geralmente 50°C abaixo de  $T_g$ .

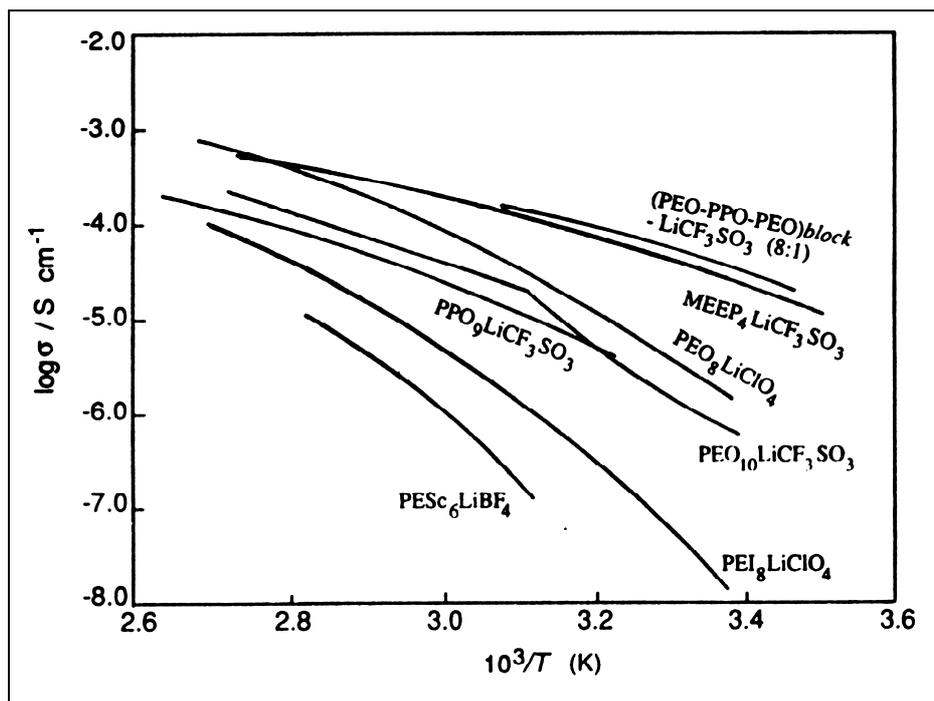
Estudos sistemáticos de condutividade em função da concentração e temperatura foram feitos por Chabagno [2.31] e Fauteux *et al.* [2.26]. Usualmente em eletrólitos líquidos, a condutividade fica entre  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  S/cm à temperatura ambiente, chegando a  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  S/cm à  $T = 100^{\circ}\text{C}$  [2.32].

Certos complexos a base de POE [2.32,2.33], tem condutividade da ordem de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  S/cm em temperaturas por volta de  $50^{\circ}\text{C}$ . O problema desses sistemas é que o POE cristaliza-se facilmente à temperatura ambiente, o que implica numa condução iônica mais baixa, já que a condutividade se dá na região amorfa do sistema.

Um outro sistema bastante estudado é o POP [2.16,2.17,2.34], que possui uma estrutura do tipo  $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO})-$ . Como utiliza-se normalmente o POP atático, os eletrólitos resultantes do POP são amorfos e conseqüentemente, conduzem bem à temperatura ambiente. Para o sistema POP/MTf ( $M = \text{Li}$  e  $\text{Na}$ ) em faixas de concentrações moderadas ( $n = 16$ - $6$ ), temos condutividades da ordem de  $10^{-5}$  S/cm entre  $T = 45^{\circ}$ - $85^{\circ}\text{C}$  e  $10^{-4}$  S/cm para  $T = 95^{\circ}\text{C}$ . [2.35,2.36]. Para estes sistemas à temperatura ambiente, observamos um aumento da condutividade de  $10^{-9}$  para  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  S/cm ao aumentarmos a concentração de sal, mantendo-se constante até  $n \cong 25$ , quando então esta começa a cair. Este decréscimo na condutividade para concentrações altas pode ser atribuído ao decréscimo na mobilidade iônica resultante do aumento da viscosidade no sistema, ou a formação de agregados iônicos neutros.

Com o intuito de se aumentar os valores de condutividade à temperatura ambiente, tem-se produzido diferentes tipos de polímeros ou mistura deles utilizando, por exemplo, o PEG (POE de baixo peso molecular). Assim, adicionando-se PEG em POE pode-se elevar a condutividade em  $T = 40^{\circ}\text{C}$  de  $3 \times 10^{-7}$  para  $10^{-4}$  S/cm [2.12,2.35,2.37-2.42].

Na Figura 2.3 encontra-se um gráfico da condutividade em função da temperatura para alguns sistemas mais estudados [2.43].



**Figura 2.3** – Condutividade versus temperatura para alguns dos primeiros eletrólitos poliméricos estudados.

## 2.4 – ANÁLISE TÉRMICA

A DSC é um ótima técnica para identificar a temperatura na qual ocorre uma certa mudança físico-química envolvendo calor ou variação de capacidade calorífica à pressão constante ( $\Delta C_p$ ). Diversos tipos de transições podem ser observadas nos termogramas de DSC, como a transição vítrea ( $T_g$ ), a fusão de uma estrutura cristalina, a mudança conformacional em uma cadeia polimérica, etc. Outro tipo de análise térmica bastante usada para caracterizar eletrólitos poliméricos é a termogravimetria (TG), que indica a perda de massa de uma amostra quando aquecida. No caso dos eletrólitos poliméricos, a TG é usada para medir o início da degradação térmica da amostra.

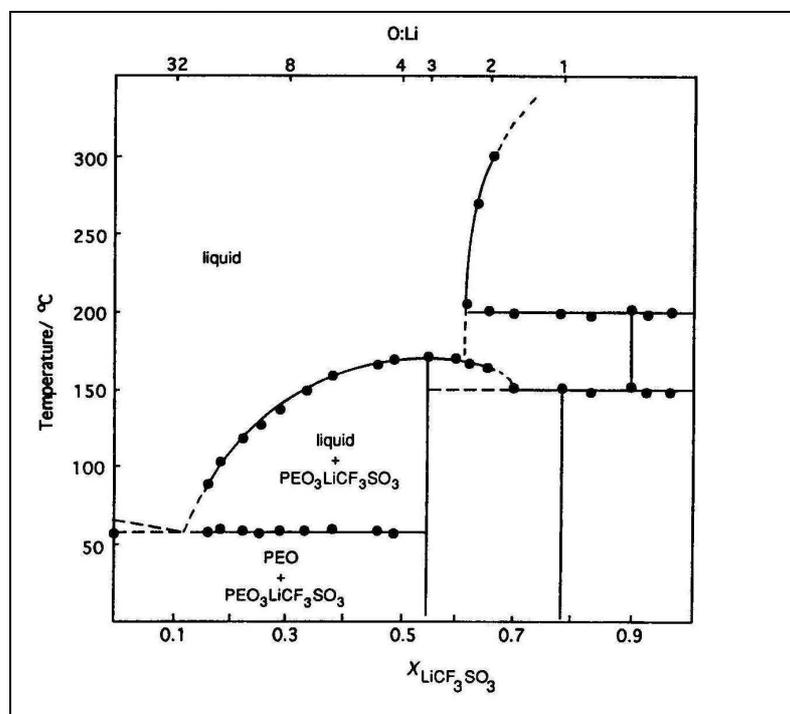
Os primeiros estudos feitos em eletrólitos poliméricos tentaram estabelecer relações entre a mobilidade iônica e o grau de cristalinidade dos complexos POE/sal, sendo que, aparentemente, a mobilidade iônica era maior na fase amorfa do sistema.[2.24,2.45]. Wright *et al.* [2.43,2.46] sugeriram a existência de duas fases cristalinas nos sistemas POE/(NaI, NaSCN, KSCN, LiBF<sub>4</sub> e LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (n = 4). A fase I, em temperatura mais alta ( $T > 150^\circ\text{C}$ ) era descrita como tendo uma temperatura de transição independente da natureza do cátion ou do ânion. De acordo com esse trabalho,

a temperatura de fusão da fase II ( $T = 50-70^{\circ}\text{C}$ ), correspondente ao polímero puro, era a mesma para todos os sistemas estudados.

Weston e Steele, em estudos de comportamento térmico [2.47,2.48], reportaram dois picos endotérmicos no aquecimento do sistema POE/LiTf. O primeiro, em temperaturas mais baixas ( $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ), foi atribuído à fusão de uma fase cristalina pobre em sal. Já o segundo, que decresce em temperatura com o aumento da concentração, foi atribuído ao processo de fusão/dissolução de uma fase cristalina rica em sal. Sørensen e Jacobsen [2.49] descreveram o eletrólito POE/LiTf como sendo constituído de duas fases, ou seja, uma fase cristalina de estequiometria definida ( $n = 4$ ) em equilíbrio com uma fase amorfa cuja composição é dependente da temperatura.

Berthier *et al.* [2.26] usando DSC e NMR, afirmaram que o pico endotérmico entre  $55-60^{\circ}\text{C}$  era referente à fusão de uma fase rica em POE (POE puro:  $T_m = 68^{\circ}\text{C}$ ), de acordo com Weston e Steele [2.47,2.48] e Sørensen e Jacobson [2.49]. O pico entre  $120-170^{\circ}\text{C}$  foi atribuído ao processo fusão/dissolução da fase cristalina rica em sal do sistema  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ .

Robitaille e Fauteaux [2.24,2.45] estudaram o sistema  $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$ , com a finalidade de utilizá-lo como base na elaboração de diagramas de fases de outros eletrólitos poliméricos, e os resultados estão mostrados na Figura 2.4.



**Figura 2.4** – Diagrama de fase para o sistema  $\text{POE}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . As linhas verticais indicam a formação de complexos cristalinos nas composições 3:1, 1:1 e 0.5:1. Os eixos horizontais correspondem as concentrações.

Os resultados das análises térmicas de Yang *et al.* [2.50] a respeito do eletrólito  $\text{POE}_8\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  mostraram não existir diferentes efeitos na condutividade proveniente da história térmica das amostras, ou seja, nenhuma mudança significativa na morfologia e condutividade das amostras foi observada após um longo tempo de estocagem. Os resultados de DSC mostraram um pico de recristalização em torno de  $40^\circ\text{C}$  e, a partir das análises de TG, observou-se que esse sistema era estável termicamente até em torno de  $250^\circ\text{C}$ .

Estudos recentes por RMN [2.51] têm comprovado, como já era esperado, que o valor da temperatura de transição vítrea do sistema  $\text{POE}_n\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $n = 20, 13, 8$ ) é dependente da taxa de aquecimento usado para medi-la. Além disso, estes estudos indicam que o sal simplesmente altera a dinâmica da cadeia, sem influenciar suas propriedades estruturais [2.52].

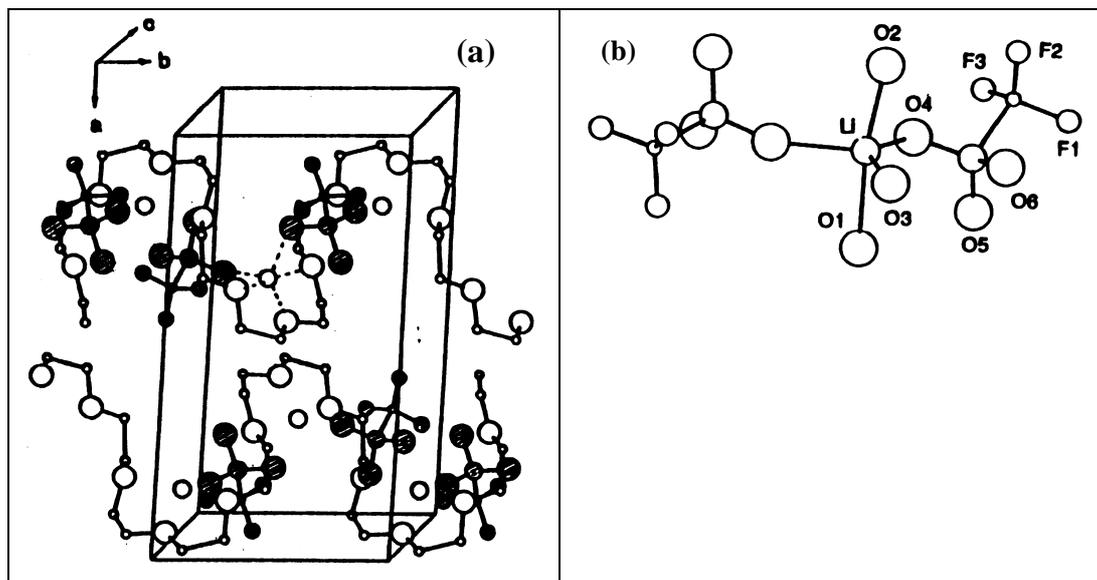
Vachon *et al.* [2.53], num estudo de separação de microfase e condutividade em eletrólitos de triflato a base de POP, observaram que, em  $\text{POP}_n/\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ( $n = 20, 18, 16, 14$ ), ocorreu um desdobramento em  $T_g$ , ao contrário do que ocorreu em  $\text{POE}/\text{LiF}_3\text{SO}_3$  nas mesmas concentrações. A anomalia que ocorreu em temperatura inferior estaria associada à uma microfase com pouca ou nenhuma quantidade de sal.

## 2.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é capaz de acompanhar o aparecimento e desaparecimento de fases cristalinas como função da temperatura e da concentração de sal, identificando tais fases [2.44]. As análises dos difratogramas [2.24] mostram que pequenas quantidades de sal  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  adicionada ao POE levam a formação de um composto cristalino intermediário, em torno de  $n = 3$ . Esse resultado confirma a proposição de um composto cristalino intermediário de estequiometria  $n = 4$ , feita por Berthier *et al.* [2.26] para esses compostos.

Por outro lado, a estrutura do complexo  $\text{POE}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , obtida por medidas de difração de raios X, indica que a cadeia de POE adota uma conformação helicoidal com os íons  $\text{Li}^+$  localizados em cada volta da hélice e coordenados por três oxigênios da cadeia e um oxigênio de cada ânion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , completando assim a coordenação trigonal bipiramidal ao redor do íon  $\text{Li}^+$ . Segundo o modelo apresentado na Figura 2.5

[2.44,2.54], cada ânion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  liga-se a dois íons  $\text{Li}^+$  adjacentes ao longo da cadeia, e os grupos  $-\text{CF}_3$  projetam-se dentro do espaço intercadeia.



**Figura 2.5** – Desenho esquemático da coordenação do sal pela cadeia polimérica: a) Projeção da estrutura ao longo do eixo  $c$ . A coordenação de um íon  $\text{Li}^+$  é mostrado pela linha tracejada; b) coordenação do íon  $\text{Li}^+$  por três oxigênios da cadeia e um oxigênio de dois ânions triflatos.

## REFERÊNCIAS

- [2.1] C.A. Vincent "*Prog. Solid St. Chem.*", **17**, 145 (1987).
- [2.2] F. Gray "*Solid Polymer Electrolytes*", VCH, Cambridge, 1991.
- [2.3] L.M. Torell e S. Schantz "*Polymer Electrolyte Reviews-2*", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [2.4] A. Tager "*Physical Chemistry of Polymers*", editora MIR, 1978.
- [2.5] M. Gauthier, A. Belanger, B. Kapfer, G. Vassort e M. Armand "*Polymer Electrolyte Reviews-2*", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [2.6] S. Chintapalli e R. Frech, *Electrochimica Acta*, **43 (10,11)**, 1395 (1998).
- [2.7] M. Lee e B. Cho, *Chem. Mater*, **10**, 1894 (1998).
- [2.8] B. Sandner, J. Tübke, S. Wartewig e S. Shashkov, *Solid State Ionics*, **83**, 87 (1996).
- [2.9] S. Schantz, J. Sandahl, L. Börjesson e L.M. Torell, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1047 (1988).
- [2.10] J.R. Stevens e P. Jacobsson, *Can. J. Chem.*, **69**, 1980 (1991).
- [2.11] W. Huang e R. Frech, *Polymer*, **35 (2)**, 235 (1994).
- [2.12] X.Q. Yang, H.S. Lee, L. Hanson, J. McBreen e Y. Okamoto, *J. Power Sources*, **54**, 198 (1995).
- [2.13] A. Brodin, B. Mattsson, K. Nilsson, L.M. Torell e J. Hamara, *Solid State Ionics*, **85**, 111 (1996).
- [2.14] S.J. Johnston, I.M. Ward, J. Cruickshank e G.R. Davies, *Solid State Ionics*, **90**, 39 (1996).
- [2.15] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce e C.A. Vincent, *Chem. Commun.*, 157 (1997).
- [2.16] A. Ferry, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 150 (1997).
- [2.17] A. Ferry, G Orädd e P. Jacobsson, *J. Chem. Phys*, **108**, 7426 (1998).
- [2.18] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce e C.A. Vincent, *Macromolecules*, **32**, 808 (1999).
- [2.19] A. Bakker, J. Lindgren e K. Hermansson, *Polymer*, **37 (10)**, 1871 (1996).
- [2.20] B.L. Papke, M.A. Ratner e D.F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sc. and Tech*, **129/7**, 1434 (1982).
- [2.21] K. Kasatani e H. Sato, *Chem. Lett.*, 991 (1986).
- [2.22] R. Frech e W. Huang, *Macromolecules*, **28**, 1246 (1995).

- [2.23] A. Ferry, M.M. Doeff e L.C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **145-5**, 1586 (1998).
- [2.24] D. Fauteaux, J. Prud'Homme e P.E. Harvey, *Solid State Ionics*, **28-30**, 923 (1988).
- [2.25] I. Albinsson, B.-E. Mellander e J.R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **96 (1)**, 681 (1992).
- [2.26] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91 (1983).
- [2.27] W.H. Meyer, *Adv. Mater.*, **10 (6)**, 439 (1998).
- [2.28] M.A. Ratner, "*Polymer Electrolytes Reviews -I*", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1987.
- [2.29] J.L. Souquet, *Solid State Ionics*, **70-71**, 337 (1994).
- [2.30] S.R. Elliott, "*Physics of Amorphous Material*", 2ª edição, John Wiley e Sons Inc., New York, 1990.
- [2.31] M.B. Armand, J.M. Chabagno e M.J. Duclot, "*Fast-ion Transport in Solids*", ed. P. Washishta, J.N. Mundy e G. Shenoy, Elsevier, Amsterdam, 131 (1979).
- [2.32] M.B. Armand, "*Polymer Electrolytes Reviews -I*", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1987.
- [2.33] D. Teeters, R.G. Neuman, B.D. Tate, *Solid State Ionics*, **85**, 239 (1996).
- [2.34] M. Watanabe e N. Ogata, "*Polymer Electrolytes Reviews -I*", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1987.
- [2.35] F.M. Gray, "*Polymer Electrolytes Reviews -I*", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1987.
- [2.36] J. Fan, R.F. Marzke, E. Sanchez e C.A. Angell, *J. Non-Crystalline Solids*, **172-174**, 1178 (1994).
- [2.37] J.M.G. Cowie e G.H. Spence, *Solid State Ionics*, **109**, 139 (1998).
- [2.38] A. Lewandowski e I. Stepniak, *Solid State Ionics*, **111**, 99 (1998).
- [2.39] J.A. Luque e E.M. Bergas, *Solid State Ionics*, **91**, 75 (1996).
- [2.40] S.H. Kim, J.Y. Kim, H.S. Kim e H.N. Cho, *Solid State Ionics*, **116**, 63 (1999).
- [2.41] L. Ding, *Polymer Bulletin*, **37**, 639 (1996).
- [2.42] L.R.A.K. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake e B.-E. Mellander, *Electrochimica Acta*, **43 (10-11)**, 1447 (1998).
- [2.43] F.M. Gray "*Polymer Electrolytes*", RSC, Cambridge 1997.
- [2.44] P.G. Bruce, S.A. Campbell, P. Lightfoot, M.A. Mehta, *Solid State Ionics*, **78**, 191 (1995).

- [2.45] D. Fauteaux, *"Polymer Electrolytes Reviews -2"*, ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [2.46] P.V. Wright, *"Polymer Electrolytes Reviews -2"*, ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [2.47] J. E. Weston e B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **7**, 81 (1982).
- [2.48] ] J. E. Weston e B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **2**, 347 (1981).
- [2.49] Poul Ravn Sørensen e Torben Jacobsen, *Polym. Bull.*, **9**, 47 (1983)
- [2.50] L. Yang, A. Zhang, B. Qiu, J. Yin e Q. Liu, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1029 (1988).
- [2.51] M.E. Ries, P.G. Klein, M.G. Brereton e I.M. Ward, *Macromolecules*, **31**, 4950 (1998).
- [2.52] M.E. Ries, M.G. Brereton, J.M. Cruickshank, P.G. Klein e I.M. Ward, *Macromolecules*, **28**, 3282 (1995).
- [2.53] C. Vachon, C. Labrèche, A. Vallée, S. Besner, M. Dumont e J. Prud'Homme, *Macromolecules*, **28**, 5585 (1995).
- [2.54] P. Lightfoot, M.A. Mehta e P.G. Bruce, *Science*, **262**, 883 (1993).

## CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreveremos os aspectos teóricos e detalhes experimentais das técnicas empregadas nesse trabalho.

### 3.1 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação de eletrólitos poliméricos requer uma boa escolha entre o polímero e o sal. Nesse trabalho, os materiais escolhidos foram:

Polímeros

- polietileno glicol, PEG:  $HO-(CH_2CH_2O)_n-H$  de  $\bar{M}_w = 200$ u.a. (Aldrich), 400u.a. (Aldrich) e 6.000u.a. (Quimis); polidispersão: 2-3.
- polidioxolano, PDXL :  $-(CH_2 CH_2 O CH_2 O)_n-$ ,  $\bar{M}_w = 10.000$ u.a. (sintetizado pela Profa. Glauro Goulart Silva [3.1]) ; polidispersão: 1.4-1.8.
- copolímero seqüencial poli(etileno glicol) - poli(propileno glicol) - poli(etileno glicol):  $HO-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2 \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}}HO)_y-(CH_2CH_2O)_z-H$ ,  
 $\bar{M}_w = 2.800$ u.a. (Aldrich); 74% de PPG [Apêndice A].

Sais

- percloratos de lítio e de sódio ( $LiClO_4$  e  $NaClO_4$ ) da Aldrich.
- trifluorometanosulfonato de lítio ( $LiCF_3SO_3$ ) ou triflato de lítio ( $LiTf$ ) da Aldrich.

Para a preparação das amostras adotamos os seguintes procedimentos:

- a) As amostras foram preparadas numa série de razão molar de oxigênio por metal  $n=[O/M]=30$  a 3, à temperatura ambiente. Em primeiro lugar, calculou-se a quantidade de sal a ser dissolvido em 1g de polímero. Por exemplo, para o PEG de estrutura  $HO-(CH_2CH_2O)_n-H$ , sabemos que a unidade de monomérica ( $CH_2CH_2O$ ) tem a massa molar de 44g/mol e contém 1 mol de oxigênio. Portanto, 1g de polímero encontram-se 0,0227 moles de [O]. Para preparar uma amostra onde  $N=30$  a partir de 1g de polímero, temos então:

$N = \frac{[0,0227]}{[Li]} = 30 \Rightarrow [Li] = 8 \times 10^{-4}$  moles. Como a massa molar do  $LiClO_4$  é

$MM_{LiClO_4} = 107 \text{ g/mol} \Rightarrow m = [Li] \times MM_{LiClO_4} = 0,0856 \text{ g}$  de  $LiClO_4$ ,

ou em termos de concentração massa/massa, temos:

$$x = \frac{m_{sal}}{m_{sal} + m_{polímero}} = \frac{0,0856 \text{ g}}{1,0856 \text{ g}} \Rightarrow x = 8\% \text{ m/m}$$

- b) as quantidades de sal e polímero necessárias para as concentrações desejadas são pesadas em uma balança analítica;
- c) o polímero e o sal são misturados usando um agitador magnético e, se preciso, o solvente acetonitrila ( $CH_3CN$ ) é utilizado para obter uma mistura homogênea;
- d) as amostras são colocadas em uma capela para evaporar o solvente;
- e) as amostras são secas a  $T \sim 60^\circ\text{C}$  sob vácuo ( $P \sim 1,3 \times 10^{-1}$  bar), por várias horas ou até mesmo dias, para garantir a total remoção do solvente e da umidade presente nas amostras;
- f) as amostras são estocadas num dessecador sob máximo de cuidado;
- g) a cada nova medida, deve-se sempre tomar o cuidado de repetir o processo de secagem das amostras.

Obs: as amostras entre  $30 \leq n < 5$  apresentaram-se líquidas. Fora desse intervalo elas são sólidas e bastante quebradiças, com aspecto do tipo cera ou transparentes.

### 3.2 – ANÁLISE TÉRMICA (AT)

Nesta seção faremos uma breve descrição das duas técnicas de AT utilizadas: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial à Varredura (DSC).

#### 3.2.1 – Termogravimetria (TG) [3.2]

A análise termogravimétrica baseia-se no monitoramento da alteração de massa do sistema com a variação de temperatura, sob atmosfera controlada (inerte). Caracteriza-se assim a presença de umidade ou solvente e a degradação térmica do sistema. A degradação de sistemas macromoleculares corresponde, por exemplo, à depolimerização, oxidação, etc., que causam alteração na estrutura química dos materiais.

As curvas de TG são influenciadas por alguns parâmetros experimentais, como por exemplo :

- massa, volume e forma da amostra: os dois primeiros influenciam na resolução da medida e o último pode afetar o balanço térmico entre amostra e referência.
- taxa de aquecimento: taxas muito rápidas levam a um deslocamento da temperatura de transição para valores maiores.
- atmosfera de análise: deve ser levada em conta o fato da amostra poder vir a interagir com o material.

Todas as nossas amostras de massa  $m \cong 10\text{mg}$  foram analisadas num equipamento SDT 2960 (TA instruments), de  $25^\circ$  à  $600^\circ\text{C}$ , numa taxa de varredura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de  $N_2$ .

### 3.2.2 – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) [3.2, 3.3]

Essa é uma técnica de análise térmica diferencial que fornece informações calorimétricas associadas às transições nos materiais. Esse tipo de medida pode nos dar informações sobre mudanças físicas e químicas envolvendo processos endotérmicos, com absorção de calor (ex: fusão), processos exotérmicos com liberação de calor (ex: cristalização) ou alterações na capacidade calorífica (ex: transição vítrea).

Como a maioria das medidas de calorimetria são feitas à pressão constante, usa-se a entalpia  $H$  ao invés de  $U$  (energia total) e a capacidade calorífica  $C_p$  ao invés de  $C_v$ .

Numa célula de DSC, é medida a potência necessária para manter amostra e referência sob condições isotérmicas num certo intervalo de tempo. De acordo com a 1ª lei da termodinâmica, temos que:  $dU = dQ + dW = dQ - pdV$ . A experiência pode ser feita sob volume constante ou pressão constante. Se a amostra é selada em um recipiente que não deforma e não permite troca de massa, o volume  $V$  é constante e portanto,  $dV = 0$ . Daí, temos que  $dU = dQ$  ou  $\Delta U = Q$ .

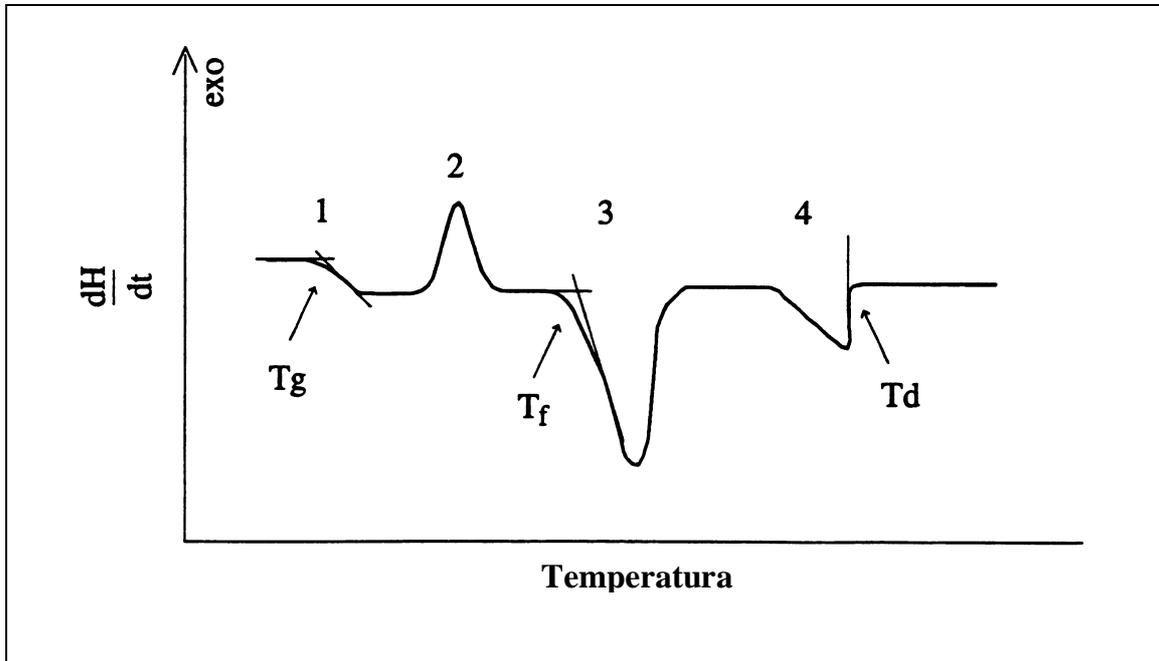
Mais frequentemente, a experiência é feita com o cadinho aberto, e neste caso o volume não se mantém constante; mas  $p$  é constante ( $p = 1\text{atm}$ ) e portanto  $dp = 0$ . Temos então:

$$H = U + pV. \text{ Então}$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dQ - pdV + pdV + Vdp. \text{ Como } dp = 0, \text{ temos que:}$$

$$dH = dQ \text{ ou } \Delta H = Q.$$

A Figura 3.1 abaixo, mostra uma curva DSC apresentando os possíveis eventos observados em sistemas poliméricos:



**Figura 3.1** – Termograma obtido por DSC para eletrólitos poliméricos.

Nessa figura, são mostrados 4 tipos transições:

- Transição 1: transição vítrea ( $T_g$ ), que ocorre numa temperatura onde a capacidade calorífica é a média daquelas dos estados "líquidos" ( $T > T_g$ ) e vítreo ( $T < T_g$ ). Não ocorre sob condições de equilíbrio, o que é indicado pela sua dependência temporal. Diferentes taxas de varredura podem produzir diferentes  $T_g$ 's.
- Transição 2: recristalização de material durante o aumento de temperatura da amostra fundida numa varredura anterior. Esta transição corresponde a um processo exotérmico.
- Transição 3: Esta transição corresponde a fusão de uma fase cristalina e é um processo endotérmico. A área sob a curva é proporcional à quantidade de material fundido e à entalpia molar de fusão.
- Transição 4: Esta transição corresponde à dissolução de complexos cristalinos na fase amorfa, no caso de eletrólitos poliméricos, dando origem a um pico endotérmico e bem largo.

Em nosso trabalho, as amostras preparadas com massa em torno de 5mg foram analisadas no aparelho MDSC 2920 (TA Instruments), com razão de aquecimento e

resfriamento de 10°C/min. A faixa de varredura em temperatura foi de -100°C a 100°C, sendo o primeiro aquecimento de 25°C a 100°C, e o segundo aquecimento de -100°C a 100°C. Os ciclos de subida e descida de temperatura foram realizados com aquecimento resistivo e resfriamento por fluxo de nitrogênio líquido, sob atmosfera controlada de He. Os resultados apresentados neste trabalho correspondem à segunda varredura, ou seja, de -100°C a 100°C.

### 3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X [3.4]

Ao irradiarmos um material cristalino ou semicristalino com um feixe monocromático de raios X, a rede cristalina da amostra difrata o feixe em ângulos específicos relacionados ao espaçamento entre planos cristalinos especiais. Medindo-se esses ângulos de difração através da lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e o  $\theta$  a metade do ângulo entre o feixe incidente e o difratado, podemos determinar, o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  para a reflexão  $hkl$ .

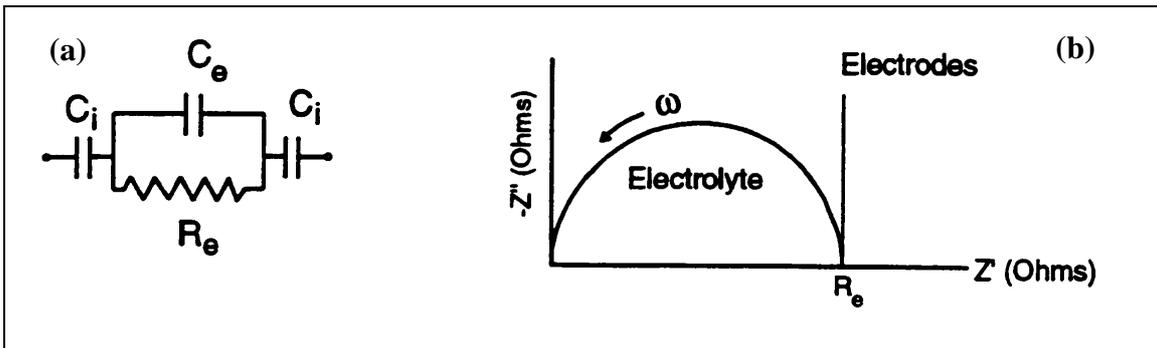
As amostras de eletrólitos foram analisadas utilizando-se um difratômetro RIGAKU, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com taxa de varredura para  $2\theta$  de 8°/min, varrendo uma faixa em  $2\theta$  de 4 a 70°. As medidas foram feitas em temperatura ambiente. As amostras líquidas foram presas com um filme fino de PVC, para evitar que escorressem durante as medidas.

### 3.4 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA [3.5]

A caracterização elétrica de um material consiste na aplicação de uma tensão V a uma célula contendo o material em estudo, e na observação da corrente I que atravessa o sistema (ou vice-versa). As medidas podem ser feitas sob o modo contínuo ou alternado. O modo alternado nos permite separar efeitos de eletrodo e interface da resistência do eletrólito, e observar fenômenos de polarização que ocorram no material.

A técnica de espectroscopia de impedância explora a dependência da impedância do material com a frequência do sinal aplicado. Variando-se a frequência é possível separar os fenômenos do "bulk" e das interfaces eletrodo-eletrólito.

Os diagramas de impedância são geralmente interpretados em termos de resistores e capacitores, usados para representar fenômenos de migração e polarização de cargas dentro da célula. Se considerarmos um sistema eletroquímico ideal de eletrodos bloqueantes, em que as espécies móveis não reagem no eletrodo, e de um eletrólito com cátions e ânions móveis, temos uma representação como no circuito da Figura 3.2. Temos que  $R_e$  representa a migração dos íons e  $C_e$  representa a polarização dielétrica das cadeias poliméricas. Os  $C_i$ 's representam a polarização dos íons na interface com cada um dos dois eletrodos.



**Figura 3.2** – (a) Circuito elétrico equivalente, (b) Diagrama de Nyquist.

De acordo com o plano de Nyquist (Fig.3.2b), os parâmetros obtidos do semicírculo são função da temperatura e da natureza dos eletrólitos. O valor de  $R_e$  é igual ao diâmetro do semicírculo lido no eixo real e  $C_e$  é igual a  $1/\omega R_e$ . Conhecendo-se o fator geométrico da célula, calcula-se a condutividade do eletrólito pela expressão (sistema a placas planas paralelas):

$$\sigma = \frac{1}{R_e} \frac{d}{S}, \quad (3.2)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra e  $S$  é a área da amostra.

Na prática, os diagramas diferem um pouco do caso ideal (Fig. 3.2b) sob alguns pontos:

1. A resistência de um eletrólito polimérico diminui com a temperatura, ou seja, o semicírculo não fecha em frequência altas. Considerando a frequência no topo do semicírculo igual a:  $f_{máx} = \frac{1}{2\pi C_e R_e}$  e  $C_e$  aproximadamente constante, o valor de  $f_{máx}$  aumenta para um valor de  $R_e$  muito baixo, podendo atingir valores acima do limite do aparelho.
2. Os semicírculos podem apresentar-se rebaixados ou deformados, indicando uma não homogeneidade de estrutura e de composição dos eletrólitos

poliméricos. Este fenômeno ocorre principalmente em baixas temperaturas, e em regimes de altas concentrações de sal.

3. O contato entre o eletrólito e o eletrodo pode causar variações do ângulo de  $90^\circ$  da reta  $Z'$ .

No estudo da condutividade iônica em nossos eletrólitos foi utilizado um analisador de impedância HP 4192A, controlado por um micro-computador capaz de realizar medidas simultâneas da capacitância (C) e condutância (G), com varredura em frequência de 5Hz a 13MHz. O princípio básico corresponde à aplicação de uma onda senoidal de frequência definida e amplitudes escolhidas, e a medição da corrente  $I(t)$  durante alguns períodos. Através de uma transformação de Fourier, o próprio equipamento calcula  $V(\omega)$  e  $I(\omega)$ . Para o modo de medida chamado paralelo, podemos obter ainda  $G(\omega)$  e  $C(\omega)$  dados por :

$$G = \operatorname{Re}\left\{\frac{I}{V}\right\} \text{ e } C = \frac{1}{\omega} \operatorname{Im}\left\{\frac{I}{V}\right\}. \quad (3.3)$$

Finalmente, as partes reais da condutividade e da constante dielétrica são dadas por:

$$\sigma' = G \frac{d}{S} \text{ e } \varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (3.4)$$

Para as medidas em temperatura foi construída uma célula eletroquímica com eletrodo de aço inox e um forno que, através de um controlador de temperatura (EUROTHERM QPS 808), permite programar rampas de temperaturas com taxas variáveis. Para a medida da temperatura da amostra foi usado um termopar de Cromel-Alumel ligado a um multímetro digital (DMM 196-Keithley), com referência em gelo. Um programa de computador permitiu realizar medidas em dois ciclos, cada um deles representados pelo seguinte esquema: T ambiente a  $90^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  isoterma de 20min  $\rightarrow$   $90^\circ\text{C}$  à T ambiente.

As medidas foram realizadas com taxas de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , aquecimento e resfriamento, simultaneamente em sete frequências (0,5; 1; 10; 50; 100; 500; 1.000KHz). Além disso, foram feitas medidas de  $\underline{C}$  e  $\underline{G}$  com varredura em frequência, de 100Hz a 5MHz a cada  $5^\circ\text{C}$ , para obtenção de isotermas de condução.

Os sistemas foram novamente medidos à temperatura ambiente em célula de geometria muito bem definida, a fim de se obter o fator geométrico das amostras com precisão.

### 3.5 – ESPECTROSCOPIA RAMAN [3.6, 3.7]

Quando um feixe de luz incide em um meio material, os elétrons associados aos núcleos e às moléculas presentes no meio absorvem o fóton incidente e o reemitem posteriormente. A este fenômeno é dado o nome de espalhamento de luz. Se o fóton espalhado tem a mesma frequência do fóton incidente, temos um espalhamento elástico; caso contrário, teremos um espalhamento inelástico.

#### 3.5.1 – Abordagem Clássica do Efeito Raman

O momento de dipolo elétrico  $\vec{P}$  induzido na molécula pelo campo elétrico  $\vec{E}$  oscilante da radiação eletromagnética de frequência  $\omega_0$  é, em primeira aproximação, proporcional à intensidade do campo, isto é:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \sin(\omega_0 t) \quad (3.5)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula. Como os movimentos vibracionais da molécula modulam continuamente a sua distribuição eletrônica, a polarizabilidade  $\alpha$  da molécula depende da coordenada normal  $Q$  de um determinado modo de vibração. Esta dependência pode ser escrita como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \text{termos de ordem superior} \quad (3.6)$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade da molécula em sua posição de equilíbrio. O subscrito “ $0$ ” significa que a derivada com respeito a  $Q$  é tomada na posição de equilíbrio dos núcleos. Se a molécula está vibrando com uma frequência  $\omega$ , a coordenada normal  $Q$  será uma função do tempo; então, para vibrações harmônicas simples temos:

$$Q = Q_0 \sin \omega t. \quad (3.7)$$

Substituindo (3.7) em (3.6) e depois levando em (3.5) temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin \omega_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \sin \omega_0 t \sin \omega t \quad (3.8)$$

ou

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin \omega_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t - \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (3.9)$$

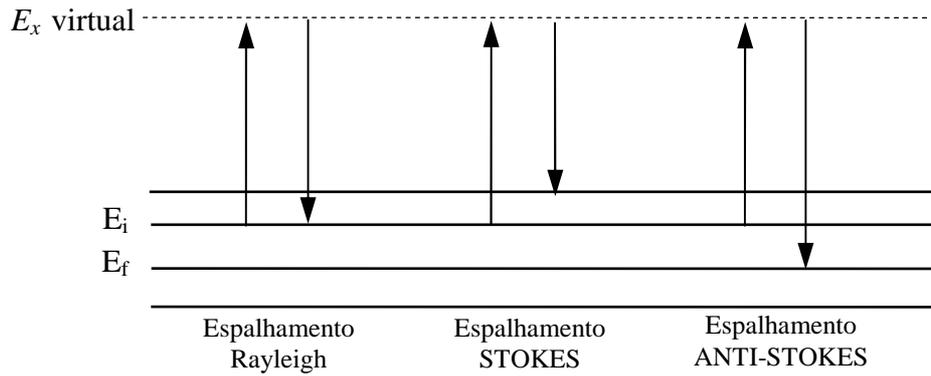
A componente com a mesma frequência  $\omega_0$  da luz incidente (primeiro termo na equação 3.9) corresponde ao espalhamento *elástico* (Rayleigh) e as componentes com frequências  $(\omega_0 - \omega)$  e  $(\omega_0 + \omega)$  correspondem ao espalhamento *inelástico* (Raman), dando origem, respectivamente, as linhas STOKES e ANTI-STOKES no espectro de luz espalhada. Dessa forma o espectro Raman é constituído de picos correspondentes aos modos vibracionais específicos de uma molécula, que modulam sua polarizabilidade na configuração de equilíbrio.

### 3.5.2 – Abordagem quântica do Efeito Raman

A diferença entre a intensidade das linhas STOKES e ANTI-STOKES não explicada pela teoria clássica, foi interpretada por Kramers e Heisenberg, em 1925, através do tratamento quântico para o efeito Raman. De acordo com a teoria quântica, o movimento de vibração dos núcleos em torno da sua posição de equilíbrio é quantizado e os autovalores de energia são dados por:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (3.10)$$

onde  $n$  é o número quântico vibracional correspondendo a 0,1,2... Assim, do ponto de vista quântico, temos que a molécula atinge um nível eletrônico virtual instável ( $E_x$ ) ao absorver um fóton incidente, retornando, após emitir um fóton espalhado, a um nível vibracional inferior que pode ser igual ao nível inicial (espalhamento Rayleigh), acima do nível inicial (espalhamento Raman STOKES) ou abaixo do nível inicial (espalhamento Raman ANTI-STOKES).



**Figura 3.3** – Diagrama dos níveis vibracionais de energia.

A Figura 3.3 ilustra o processo de espalhamento de luz. Sejam  $E_i$  a energia do nível inicial,  $E_x$  a energia do nível virtual, e  $E_f$  a energia do nível final. Se a molécula retornar a um estado vibracional superior ao inicial, o fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente. Teremos então as seguintes relações:

$$\hbar\omega_0 = E_x - E_i \quad (3.11)$$

$$\hbar\omega_s = E_x - E_f.$$

Subtraindo as equações (3.11) temos:

$$\omega = \omega_0 - \omega_s = \frac{E_f - E_i}{\hbar}, \quad (3.12)$$

que é a frequência do modo normal de vibração. Temos neste caso um espalhamento Raman STOKES. Se a molécula decair para um estado vibracional inferior ao estado inicial, a frequência do fóton espalhado será maior que a do fóton incidente. Este é o caso do espalhamento ANTI-STOKES. Da conservação de energia temos:

$$\omega = \omega_{as} - \omega_0, \quad (3.13)$$

A intensidade das linhas STOKES e ANTI-STOKES estão relacionadas entre si através da expressão:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (3.14)$$

Esta variação com a temperatura é observada experimentalmente, sendo usada normalmente a linha STOKES por ser mais intensa à temperatura ambiente.

O espectro Raman abrange a faixa espectral  $10\text{-}4.000\text{cm}^{-1}$  onde se observam os modos ópticos de vibração. A região abaixo de  $10\text{cm}^{-1}$  é estudada pelo espalhamento Brillouin, onde se observam os modos acústicos dos sólidos.

### 3.5.3 – O Tensor Raman

Vamos agora considerar os elementos de simetria das moléculas, que formam seu grupo de ponto. Deveremos portanto considerar a polarizabilidade da molécula como sendo um tensor do tipo

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

onde  $\alpha_{xx}, \alpha_{yx}, \alpha_{zy}, \dots$  são as componentes do tensor polarizabilidade. Se a molécula não for opticamente ativa, o tensor é simétrico, isto é:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}; \alpha_{xz} = \alpha_{zx}; \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \quad (3.16)$$

O tensor Raman descreve as alterações das componentes do tensor polarizabilidade, causadas pelas vibrações nucleares, descritas pelas coordenadas normais  $Q_k$ , como descrito no segundo termo da equação 3.6.

O tensor Raman pode ser representado por:

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}^k & \alpha_{xy}^k & \alpha_{xz}^k \\ \alpha_{yx}^k & \alpha_{yy}^k & \alpha_{yz}^k \\ \alpha_{zx}^k & \alpha_{zy}^k & \alpha_{zz}^k \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

onde:

$$\alpha_{si}^k = \left( \frac{\partial \alpha_{si}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (3.18)$$

Para que ocorra o efeito Raman é necessário ao menos que uma das seis componentes da derivada da polarizabilidade  $\alpha_{si}^k$  não seja nula.

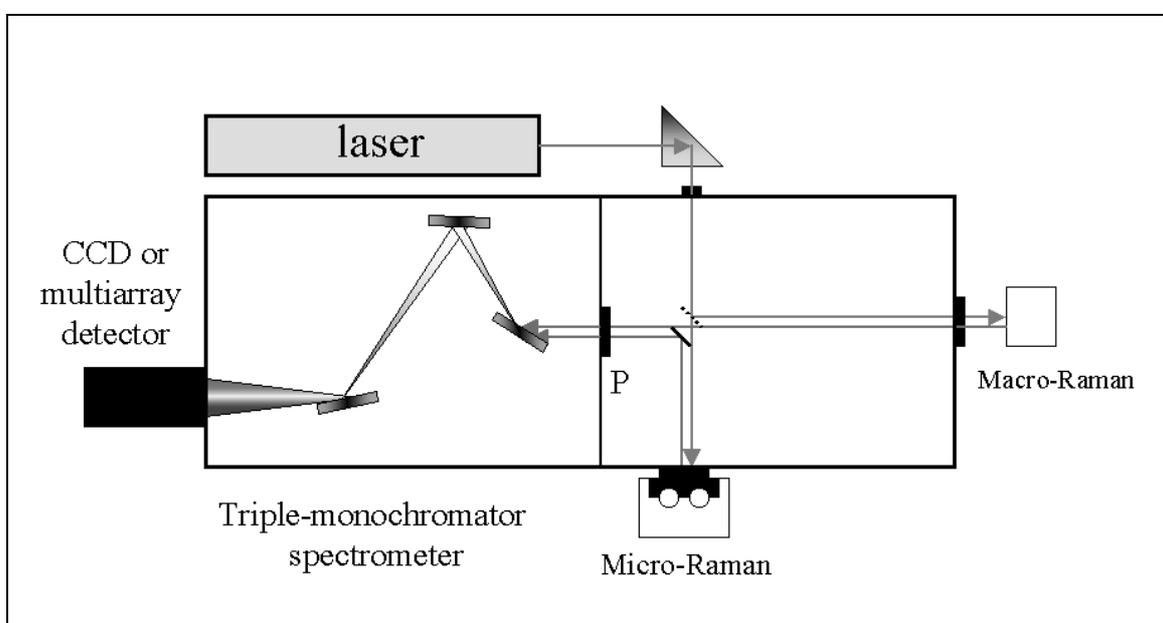
### 3.5.4 – Os Espectros Raman

Na interpretação do espectro Raman de grandes moléculas, como por exemplo, os polímeros, usa-se uma descrição baseada nas chamadas frequências de grupos. Tais frequências, que correspondem aos modos normais de vibração localizados em um

determinado grupo químico são características destes. Estas frequências dependem das massas atômicas, da geometria molecular e das forças interatômicas presentes na molécula. Por exemplo, a frequência do modo diminui com o aumento do número atômico dos átomos ligados, já que a massa reduzida diminui. As ligações de estiramento, por serem simétricas, são mais espalhadas que as ligações provenientes de deformações angulares, sendo assim são mais intensas no espectro Raman. Temos ainda que as bandas Raman de materiais cristalinos são mais estreitas que as bandas de materiais amorfos, já que estes não possuem simetria de longo alcance.

### 3.5.5 – O Espectrômetro Raman

Nesta seção daremos uma idéia do espectrômetro Raman utilizado em nosso trabalho. Este espectrômetro consiste de um triplo monocromador (DILOR XY) equipado com um detetor multicanal (GOLD), uma câmara CCD, e acoplado a um microscópio (OLYMPUS BH-2). A luz que incide na amostra é proveniente de um laser de argônio (COHERENT INNOVA 70) operando principalmente na linha de  $\lambda=514.5\text{nm}$  com potências de até 700mW. O sinal é processado por um microcomputador PC.



**Figura 3.4** – Diagrama esquemático do espectrômetro Raman.

A Figura 3.4 ilustra o diagrama do espectrômetro Raman. A luz proveniente do laser passa por um conjunto de espelhos e um filtro de interferência, onde são

eliminados as frequências de plasma do laser, e incide na entrada confocal do microscópio. No microscópio, a luz proveniente do laser é focalizada em um ponto da amostra, que espalhará a luz em todas as direções. A luz espalhada a  $180^{\circ}$  (retro-espalhamento) é captada pela objetiva do microscópio e enviada a um filtro espacial (configuração confocal). Com a configuração confocal, a imagem obtida do ponto focado passa por uma abertura ("pinhole") variável que produz, a imagem desse ponto, eliminando portanto a luz proveniente de regiões não desejáveis da amostra. Esta configuração permite uma investigação com resolução lateral e profundidade na faixa de  $1\mu\text{m}$ .

A imagem obtida é então enviada à entrada do espectrômetro. Como pode ser observado na Figura 3.4, o espectrômetro é constituído de um monocromador duplo inicial e um espectrógrafo. O monocromador duplo é composto de quatro espelhos esféricos, três fendas e duas grades planas holográficas. Este monocromador duplo é usado como pré filtro para o espectrógrafo (modo subtrativo), onde a luz do laser é eliminada, permitindo a somente a passagem da luz proveniente do espalhamento Raman. Através da fenda de saída a luz é enviada para o espectrógrafo. O espectrógrafo é composto de dois espelhos esféricos, uma grade plana holográfica e um espelho plano. A grade dispersa a luz e o espectro é enviado ao detetor multicanal, que é composto de um intensificador de imagem acoplado a uma rede de 1.024 diodos, onde é feita a contagem dos fótons espalhados. O sinal da rede de diodos é enviado a um microcomputador. A imagem projetada sobre a tela do computador é o espectro Raman da amostra, que é, posteriormente, analisado por um software de tratamento de dados.

Em nosso trabalho, os espectros Micro-Raman foram obtidos na faixa de  $200\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ , utilizando a linha verde do laser de argônio ( $\lambda=514,5\text{nm}$ ), com potência de, aproximadamente,  $50\text{mW}$ .

## REFERÊNCIAS

- [3.1] G. Goulart Silva, "Tese de Doutorado", INP, Grenoble, França (1992).
- [3.2] B. Wunderlich, "Thermal Analysis", Academic Press, London (1990).
- [3.3] G.W.H. Höhne, W. Hemminger e H.-J. Flammersheim, "Differential Scanning Calorimetry", Springer, Berlin (1996).
- [3.4] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 5ª Edição, John Wiley & Sons Inc., New York (1976).
- [3.5] J.R. MacDonald, "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons Inc., New York (1987).
- [3.6] Oswaldo Sala, "Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho", UNESP, São Paulo (1996).
- [3.7] Michael J. Pelletier, "Analytical Applications of Raman Spectroscopy", Blackwell Science Ltd., Michigan (1999).

## CAPÍTULO 4 - SISTEMA PEG/MClO<sub>4</sub>

Neste capítulo apresentaremos os resultados micro-Raman à temperatura ambiente, do sistema PEG de várias massas moleculares ( $M_w = 200, 400$  e  $6000$ ) complexado com sais percloratos ( $\text{LiClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$ ), numa faixa de concentração  $n=[\text{O}]/[\text{M}]=30$  a  $2$ . O estudo da interação íon-íon bem como da interação íon-cadeia em função da concentração de sal, da massa do polímero, e do tipo de cátion ( $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) envolvido, será apresentado no artigo que se segue. O estudo da interação íon-íon será feita através da análise da região espectral correspondente ao modo  $\nu_1$  do ânion  $\text{ClO}_4^-$  em torno de  $920\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ . O estudo da interação cátion-polímero será feita através da análise do modo induzido pelo cátion no polímero, em torno de  $860\text{ cm}^{-1}$ .

# Micro-Raman study of poly(ethylene glycol) electrolytes near phase segregation compositions

R. A. Silva<sup>1</sup>, G. Goulart Silva<sup>2</sup>, and M. A. Pimenta<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais

**Abstract:** *Near salt separation concentrations of PEG/MClO<sub>4</sub> (M = Li and Na) electrolytes have been studied by micro-Raman spectroscopy at room temperature. Three poly(ethylene glycol) (PEG) with molecular weights 200, 400 and 6000 were used as matrices for lithium and sodium perchlorates between  $n = [O]/[M] = 30$  to 2. The analysis of the Raman band associated with the  $\nu_1$  symmetric stretching mode of ClO<sub>4</sub> anions shows the presence of “free -ions”, contact ion pairs, higher aggregates and salt segregation, whose occurrence is dependent on the salt concentration, chain lengths and cation type. Evidences about the polymer-cation complexation have been obtained from the analysis of the cation-induced mode near 860 cm<sup>-1</sup>. The dependence of the results on the molecular weight of the polymer host is ascribed to the competition between the complexations by the oxygen ether and the hydroxyl end-groups.*

**Keywords:** polymer electrolyte, Micro-Raman spectroscopy, poly(ethylene glycol), phase segregation, ionic aggregation.

## INTRODUCTION

Non-aqueous electrolyte systems, either typical solvents or dry polymers have been used with alkali metal salts for high-energy density power sources and for other electrochemical applications [1]. The study of high concentrated solutions of electrolytes indicates the formation of ion-pairs and complex aggregates [2], which reduce the ionic mobility in polyether-electrolytes. Several studies have been carried out in order to provide helpful information about the type of charge carriers responsible for the conduction [1, 3]. Raman spectroscopy has been largely used to investigate this problem due to the possibility of studying the changes in the shape of the bands associated with the internal mode of the doping anions, like ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> [4],

which are very sensitive to the anion environment. The major efforts in Raman studies of polymer electrolytes have been dedicated to  $\text{MCF}_3\text{SO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}$  or  $\text{Na}$ )/amorphous polyether (PPG) [3, 6-10].

Concerning the anion  $\text{ClO}_4^-$ , the splitting of the  $\nu_1$  Raman band in different components with increasing salt concentration has been observed and carefully studied by several authors [4, 6, 11, 13-16]. A first peak around  $931\text{-}934\text{ cm}^{-1}$ , assigned to free ions, is the dominant feature in the spectra of dilute solutions in different systems [5, 7, 12, 13]. The ion pair  $\text{M}^+ - \text{ClO}_4^-$  can be identified by the second peak, which appears around  $938\text{ cm}^{-1}$  [14,15], and new peaks at higher frequencies are observed in the spectra of concentrated solutions and indicate the presence of aggregates in the sample [5,14]. In a micro-Raman study of polydioxolane/ $\text{NaClO}_4$ , a sharp peak appears in the spectra at  $953\text{ cm}^{-1}$ . The intensity of this third peak depends on the position of the laser beam in the sample, suggesting the precipitation of micro-crystals in the system [15].

Besides the specific anion Raman bands, ion-polymer interactions are manifested by the appearance of a peak around  $860\text{ cm}^{-1}$ . In the study of the high molecular weight PEO.LiX complexes, Papke *et al.*[6] assigned this peak to a M-O breathing mode. These authors reported that the PEO chain wraps around the lithium cations in a kind of tunnel, large enough to accommodate  $\text{Na}^+$  as well as  $\text{Li}^+$  in a crystalline structure. Kasatani and Sato [17] also observed a peak around  $860\text{ cm}^{-1}$  in the study of low molecular weight PEG (200 to 600)/ $\text{NaClO}_4$  electrolytes, and explored the changes in its relative intensity with concentration and molecular weight as a monitor of the complex formation. Recently R. Frech and W. Huang [18] studying the  $\text{CH}_2$  rocking region ( $\sim 750 - 900\text{ cm}^{-1}$ ) suggested that the frequency up shift of the band around  $860\text{ cm}^{-1}$  with increasing salt concentration is associated with a change in the local conformation of the polymer upon complexation. Ferry *et al.* [19] also attributed this peak to changes in the vibrations of the host polymer induced by the presence of the cation  $\text{M}^+$ . Therefore, the investigation of the Raman peak around  $860\text{ cm}^{-1}$  is a useful tool to investigate the extent of polymer-cation complexation.

The polyether materials chosen to perform the present study are hydroxyl end-capped, in order to investigate the role of the -OH end groups on the dissolution of the salt, as evidenced in several works [20-22]. In the case of a PPG/LiX complex, Bernson and Lindgren [23, 24] showed the strong preference for the lithium ion coordination by the -OH, from the characterisation of solvent-shared ion pairs separated by an -OH group. We used in this work three different molecular weight PEG systems,

with average molecular weights of 200, 400 and 6000. The increase of the molecular weight from 200 to 6000 leads to an evolution from a high concentration to an almost negligible -OH ends/O-ether ratio. Therefore, the investigation of different molecular weight host polymers is useful to correlate the results with different possibilities of the end-group complexation for different chain lengths.

The purpose of this study is to investigate very concentrated solutions of perchlorates/polyethers ( $n \geq 2$ ) near the phase separation limit, using the micro-Raman spectroscopy with a spatial resolution of 1  $\mu\text{m}$ . The analysis is focused on the  $\nu_1$  band of the anions and on the cation-induced polymer peak around  $860\text{ cm}^{-1}$ , looking for relations between the changes in the shape of this band and the evolution of ionic interactions in very concentrated electrolytes.

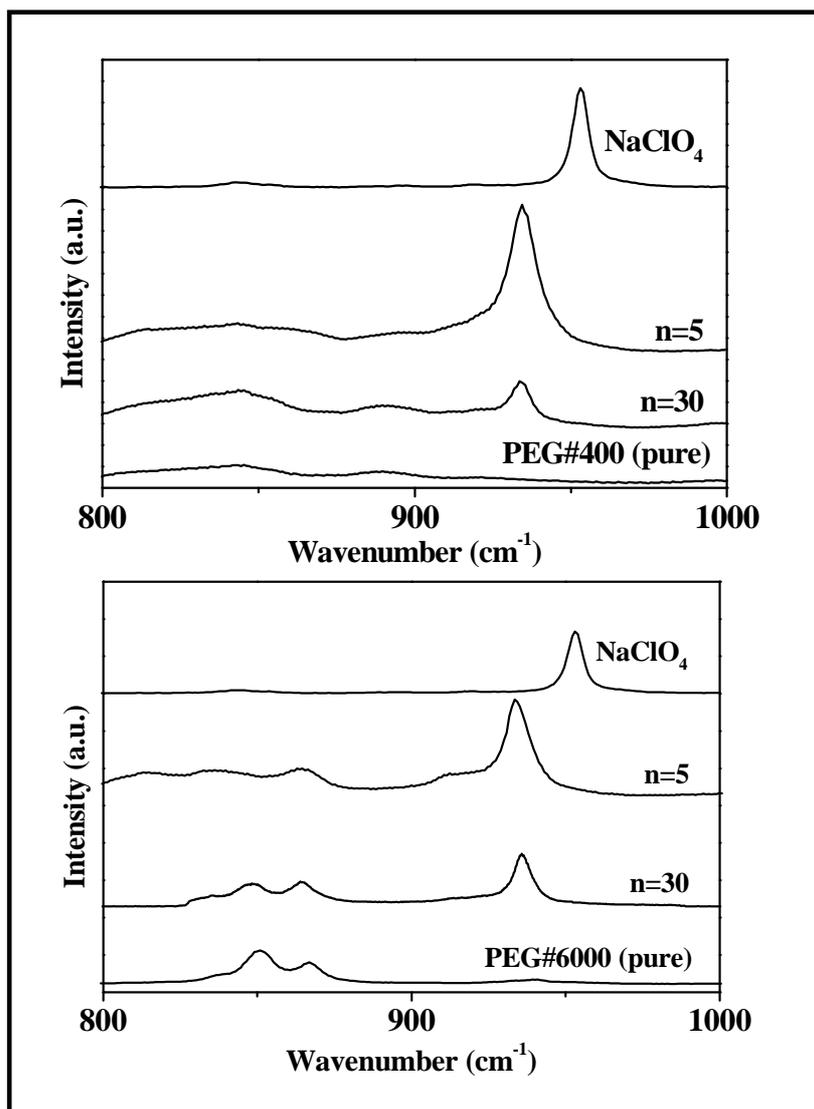
## EXPERIMENTAL

The polymer electrolyte samples were prepared by co-dissolution of perchlorate salts (Aldrich) and PEG (Aldrich) in Acetonitrile (Quimis) followed by casting and evaporation at room temperature. The three molecular weight series, with  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{NaClO}_4$  were prepared using the same experimental procedure, in order to avoid different behaviours of phase segregations. Casting from solvents is a method that allows a good mixture at molecular level. Nevertheless, the properties of the final material are very sensitive to the solvent choice and evaporation conditions (temperature, time and atmosphere). In order to eliminate the solvent, we first performed a slow evaporation path followed by drying under vacuum, at room temperature. The concentration range studied was  $n = [\text{O}]/[\text{Li}] = 2 - 30$ , which corresponds to the molar concentration ranges  $6.7 - 0.9$  and  $6.2 - 0.9$  for  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{NaClO}_4$ , respectively.

The Raman spectra have been performed in a triple-monochromator spectrometer (DILOR XY) equipped with a multi-array detector (GOLD). A microscope (OLYMPUS BH-2) was coupled to the spectrometer, allowing a punctual Raman analysis with spatial resolution of about  $1\mu\text{m}$  (micro-Raman technique). We have used an Argon laser (COHERENT INNOVA 70), operating in the green line ( $\lambda = 514.5\text{nm}$ ), and the laser power was about 50 mW.

## RESULTS AND DISCUSSION

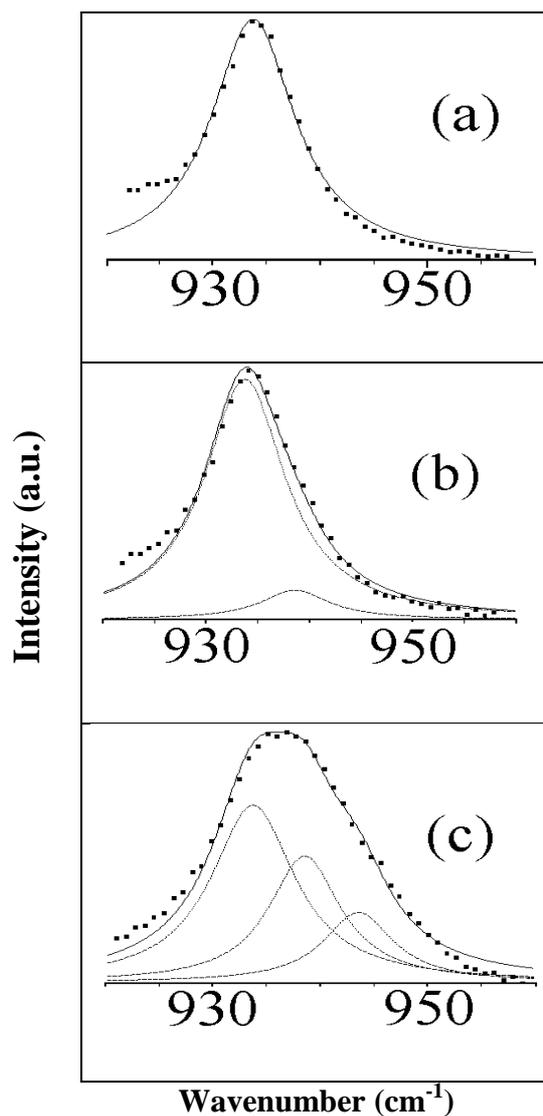
Figure 1 shows the Raman spectra between 800 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  of the PEG 400/ $\text{NaClO}_4$  and PEG 6000/ $\text{NaClO}_4$  electrolyte systems, for two different compositions ( $n = 5$  and  $n = 30$ ). For comparison, it is also shown in Figure 1 the spectra of the pure polymers and pure salts in the same spectral region. In the spectra of the polymeric electrolytes, the most intense feature is the band around 934  $\text{cm}^{-1}$ , which is associated with the symmetric stretching mode of the  $\text{ClO}_4^-$  anion ( $\nu_1$  mode). The weak feature around 924  $\text{cm}^{-1}$  is due to the Fermi resonance between the  $\nu_1$  mode and the overtone of the  $\nu_2$  mode [16], and the other features are associated with the polymeric chain. As already emphasised in several Raman studies of polymeric electrolytes [13, 15, 21], the Raman band associated with the  $\nu_1$  mode is a very suitable probe for investigating ionic associations, since the  $\nu_1$  mode is non-degenerate and the related Raman band is always very intense in the Raman spectra.



**Figure 1** - Micro-Raman spectra of the pure PEG 400 and PEG 6000 polymers, the PEG 400/ $\text{NaClO}_4$  and PEG 6000/ $\text{NaClO}_4$  electrolytes and the  $\text{NaClO}_4$  pure salt in the 800 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  range. The salt compositions ( $n = [\text{O}]/[\text{M}]$ ) are indicated in the Figure.

As an example, Figure 2 shows a typical analysis of the shape of the  $\nu_1$  band, for the PEG 400/ $\text{NaClO}_4$  electrolytes with three different salt concentrations. Note that the  $\nu_1$  band can be fitted by using from one to three distinct Lorentzian peaks, depending on the salt concentration. For example, for low concentrated PEG 400/ $\text{NaClO}_4$  samples ( $n > 10$ ), the  $\nu_1$  band is well fitted by a single Lorentzian line, centred at 934  $\text{cm}^{-1}$  (see Fig. 2(a)). For the  $n = 7.5$  compound, two Lorentzian curves are needed to fit the Raman band. We adopted the following constraint in the fitting procedure: the frequency and width of the first Lorentzian are always the same that we used to fit the lower concentration samples (Fig. 2(a)), and, then, a second Lorentzian peak appears

centred at  $939\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2(b)). For higher concentration samples, the  $\nu_1$  band is fitted by three Lorentzian curves (see Fig.2(c)). The same procedure was used to introduce a third Lorentzian, that is, the frequencies and widths of the two first Lorentzian curves are the same used previously and the third Lorentzian appears at  $943\text{ cm}^{-1}$ . We estimate the accuracy in the determination of the peak positions as  $\sim 1\text{ cm}^{-1}$ . It is important to note that the three Lorentzian peaks are relatively narrow (half-widths between  $6$  and  $8\text{ cm}^{-1}$ ), which indicates that the local environment for the anion is quite homogeneous.



**Figure 2** – Raman band associated with the  $\text{ClO}_4^- \nu_1$  mode for the PEG 400/ $\text{NaClO}_4$  system with different salt concentration fitted by the sum of Lorentzian curves. (a)  $n = 30$ , (b)  $n = 7.5$  and (c)  $n = 4$ .

The Raman spectra of all polymeric electrolyte systems investigated in this work were fitted using the procedure discussed above. The frequencies of the Lorentzian

peaks for the three different molecular weight PEG's, in a wide range of LiClO<sub>4</sub> and NaClO<sub>4</sub> concentrations are summarised in Tables I and II.

**Table I:** Frequency of the  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  mode ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the three molecular weight PEG/LiClO<sub>4</sub> electrolytes at room temperature.

Molecular Weight	[O]/[M] concentration						
	30	10	7.5	5	4	3	2
200	934*	**	934	934	934	934	934
						939	939
400	934	934	934	934	934	934	934
				938	938	938	939
				943	943	943	944
							959
6000	934	934	934	934	934	934	934
			938	937	937	937	937
					942	942	942

\* The half-width is between 6-8  $\text{cm}^{-1}$  for all bands

\*\* Sample was not prepared

**Table II:** Frequency of the  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  mode ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the three molecular weight PEG/NaClO<sub>4</sub> electrolytes at room temperature.

Molecular Weight	[O]/[M] concentration						
	30	10	7.5	5	4	3	2
200	934*	**	934	**	**	934	934
						939	939
						943	943
400	934	934	934	934	934	934	934
			939	939	939	939	939
				943	943	943	943
							956
6000	934	934	934	934	934	934	934
			939	938	938	938	939
							943

\* The half-width is approximatively 8  $\text{cm}^{-1}$  for all bands

\*\* Sample was not prepared

Let us now discuss the physical meaning of the three Lorentzian peaks that fit the  $\nu_1$  band. The 934  $\text{cm}^{-1}$  peak occurs in all low concentrated compounds and it has been commonly ascribed to the free anions in the polymeric electrolytes [4, 13-16]. However, this attribution is not completely correct in the present case, since the dielectric constant of the PEO-type materials is quite low ( $\epsilon = 7$ ) and typical of poor

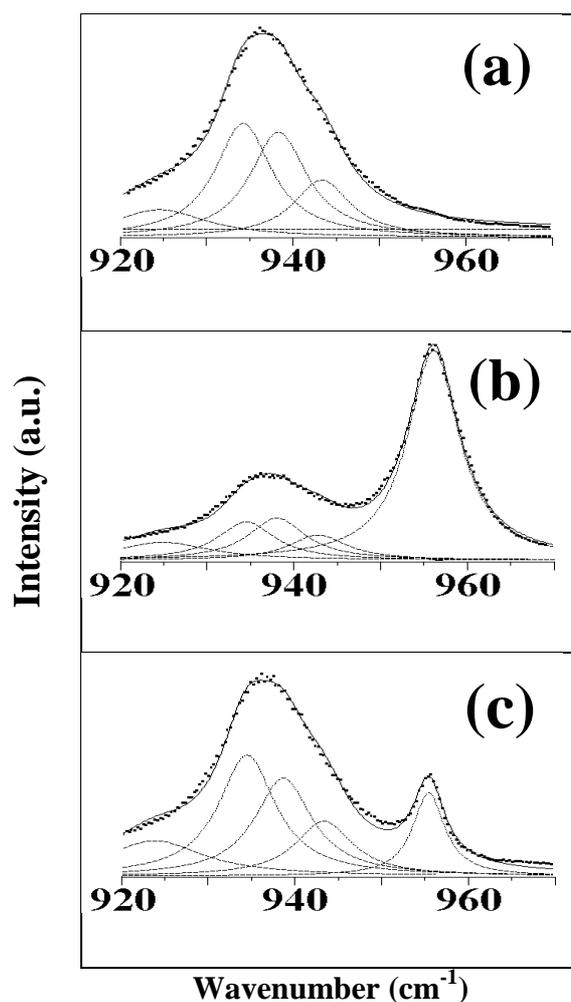
electrolytic solvents. Therefore, it is not reasonable that  $\text{ClO}_4^-$  anions are completely free for all the  $n > 7.5$  concentration although this is the only peak observed for all systems in this range of concentrations. Besides, the intensity of the  $934 \text{ cm}^{-1}$  peak is non-negligible even in the case of high concentrated samples ( $n < 4$ ). It seems, in fact, unlikely that there would be a significant concentration of free ions in this range of concentrations, in which long-range Coulomb forces are present [25]. It should be considered, nevertheless, that the  $\text{ClO}_4^-$  species can also be arranged in the form of solvent-separated ion pairs  $\text{M}^+ \dots \text{ClO}_4^-$  and even solvent separated dimmers, as proposed by Salomon *et al.* [26]. From the point of view of Raman spectroscopy, the free  $\text{ClO}_4^-$  ions and solvent-separated  $\text{ClO}_4^-$  ions are equivalent, since the frequencies of the  $\nu_1$  modes are the same in both cases. Therefore, the Raman peak around  $934 \text{ cm}^{-1}$  in Tables I and II can be associated with both the free ions and the solvent separated ion pairs. In the following discussion, we will associate this first peak with the “free”-ions.

The second peak around  $937 - 939 \text{ cm}^{-1}$  (see Tables I and II) is usually assigned to contact ion pairs [5, 14]. It is interesting to note that the appearance of this second peak with increasing salt concentration depends on the molecular weight of the polymer. For PEG400 and PEG6000, it appears for  $n \leq 7.5$  and in the case of PEG200 this peak appears only for the high concentrated samples ( $n \leq 3$ ). The third Lorentzian peak around  $942 \text{ cm}^{-1}$  is usually attributed to ionic aggregates [4, 14]. Note in Tables I and II that the appearance of this peak depends also on the molecular weight of the host polymer.

An interesting question concerns the real nature of the ionic aggregates related to the third Lorentzian peak in the range  $940 - 943 \text{ cm}^{-1}$ . The possible species responsible for this peak are trimmers, tetramers or higher order ionic clusters of sub-micron scale. Note that the frequency of this peak ( $\sim 942 \text{ cm}^{-1}$ ) is higher than the frequency of the peak associated with the contact ion pair ( $\sim 938 \text{ cm}^{-1}$ ) but lower than the frequency of the  $\nu_1$  peak of the salt crystal ( $\sim 956 \text{ cm}^{-1}$ ). The possibility of ionic trimmers has been considered in previous works [25, 27], but controversies about this subject have been reported in the literature [see, for example, ref. 9]. A study suggesting a low probability for the existence of trimmers was reported by A. Ferry *et al.*, which suggested the tetramers as the most probable ionic aggregate with more than two ions. [10]. Chabanel *et al.* [14] showed that, in weakly polar solvents (as esters or cyclic ethers), there is a band at  $948 \text{ cm}^{-1}$  which is associated with the ionic tetramer  $\text{Li}_2 (\text{ClO}_4)_2$ .

In principle, higher order clusters can also occur in such high concentrated systems. However, the narrow width of the third peak, in comparison with the width of the other peaks, suggests that it is not associated with a broad distribution of clusters of different sizes. Therefore, if higher order clusters are present, they should occur with a very small probability. These considerations drive us to believe that the third Lorentzian peak around  $\sim 942 \text{ cm}^{-1}$  is mostly ascribed to the presence of ionic tetramers.

An interesting result emerges from the micro-Raman analysis of the high concentrated PEG 400/MClO<sub>4</sub> system. Figure 3 shows the spectra obtained in three different regions of the sample PEG 400/NaClO<sub>4</sub> for  $n = 2$ . This compound is quite inhomogeneous since the spectrum profile depends strongly on the position where the laser spot is focused on the sample. Note that, in some cases, a fourth Lorentzian peak of higher frequency ( $\sim 957 \text{ cm}^{-1}$ ) can be observed in the spectra (see Fig. 3(b) and (c)). The same kind of behaviour was previously observed in PDXL/NaClO<sub>4</sub> [15]. The observation of this peak indicates the precipitation of micro-crystals in the sample, since its frequency corresponds to that of the  $\nu_1$  band of the salt crystal [2]. It should be emphasised that this fourth Lorentzian peak is not present in the spectra of the two other molecular weight systems (PEG 200/ MClO<sub>4</sub> and PEG 6000/ MClO<sub>4</sub>) for  $n = 2$ .



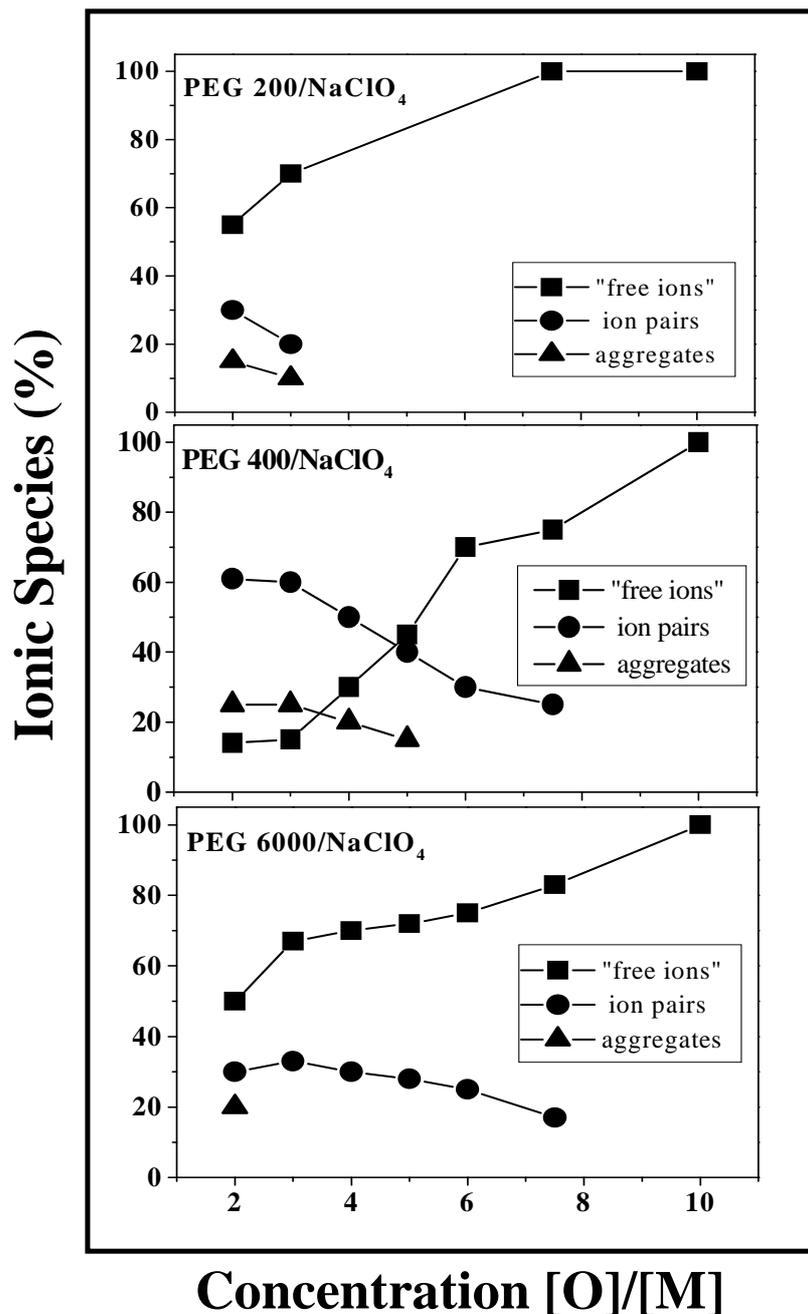
**Figure 3** – Micro-Raman spectra of the  $\nu_1$  mode, obtained in three different regions of the PEG 400/NaClO<sub>4</sub>  $n = 2$  sample.

The inability to observe micro-salt segregation for the PEG 6000 based electrolytes is an interesting feature, which is probably related to the complex formation [28]. According to Vallée *et al.* [29], this material exhibits at room temperature, polymer-salt crystalline complexes for the compositions  $n = 6, 3$  and  $2$ . The Raman bands for this high weight PEG electrolytes are narrower than those of PEG 400 and 200. This result can also be attributed to the presence of a polymer-salt crystalline complex, in coexistence with an amorphous phase. Possibly, the formation of this crystalline complex avoids the salt segregation for the high concentrated PEG 6000 electrolytes.

Assuming that the Lorentzian peaks around 934,  $\sim 939$  and  $\sim 942$   $\text{cm}^{-1}$  are associated with “free”-ions, ion pairs and aggregates (possibly tetramers), respectively,

the area of these peaks is proportional to the relative concentration of these kinds of ionic species. Figures 4 and 5 show the plot of the relative areas of these three peaks as a function of  $n$  ( $n = [O]/[M]$ ) for the six electrolyte systems studied in this work. Note that, in all cases, the proportion of “free”-ions decreases with increasing salt concentration (decreasing  $n$ , for  $n \leq 10$ ), whereas the proportion of ionic pairs and aggregates increases with increasing salt concentration.

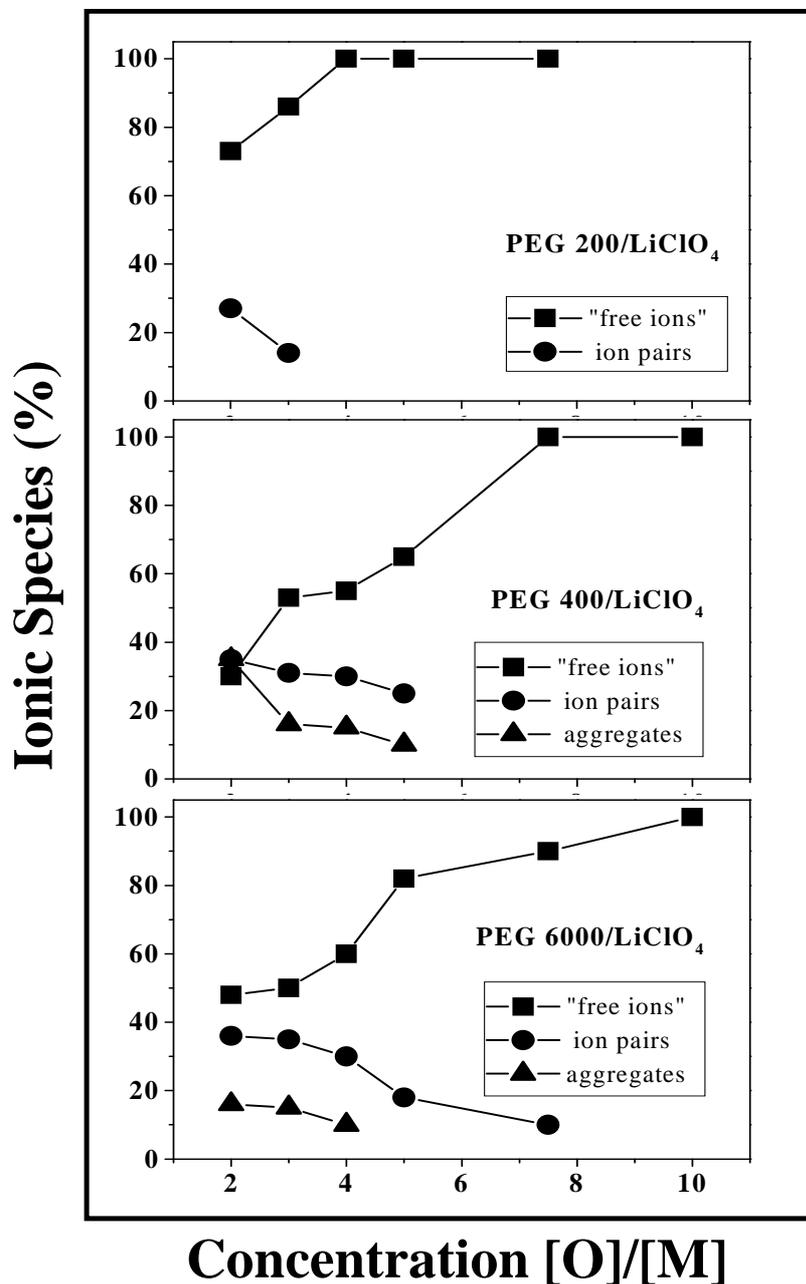
The concentration profile of the ionic species represented in Figure 4 show that the evolution of the relative proportions of ionic species with increasing salt concentration is strongly dependent on the molecular weight of the PEG/NaClO<sub>4</sub> electrolytes. Notice that for the most concentrated PEG 400/NaClO<sub>4</sub> sample ( $n = 2$ ), 60% of the species are in the form of contact ion pairs, 25% in the form of aggregates and only 15% corresponds to “free” ions and solvent separated ion pairs. On the other hand, the higher chain length PEG 6000/NaClO<sub>4</sub> for  $n = 2$  is able to keep a higher concentration of “free” ions (50%), with approximately 30% of contact ion pairs and 20% of aggregates. The evolution of the ionic association with increasing salt concentration for the low molecular weights PEG 200 systems is significantly different. Here, even for the most concentrated sample ( $n = 2$ ), less than 50 % of the ions are associated in pairs or aggregates.



**Figure 4** – Relative proportions of the different ionic species for PEG 200, PEG 400 and PEG 6000/ $\text{NaClO}_4$  in the range  $n = 2$  to 10.

Figure 5 shows the evolution of ionic association for the PEG/ $\text{LiClO}_4$  electrolytes. These systems exhibit the same kind of trends observed for the PEG/ $\text{NaClO}_4$  electrolytes. However, the relative proportions of the ionic species for a given salt concentration depend on the cation of the perchlorates salt. In the case of the low molecular weight systems (PEG 200 and PEG 400), the amount of contact ion pairs

and aggregates is higher for the sodium perchlorate electrolytes. Figures 4 and 5 show that the higher chain length PEG 6000 electrolytes exhibit an opposite behavior. Now, the concentration of ion pairs and aggregates is slightly higher for the lithium perchlorates based compounds.



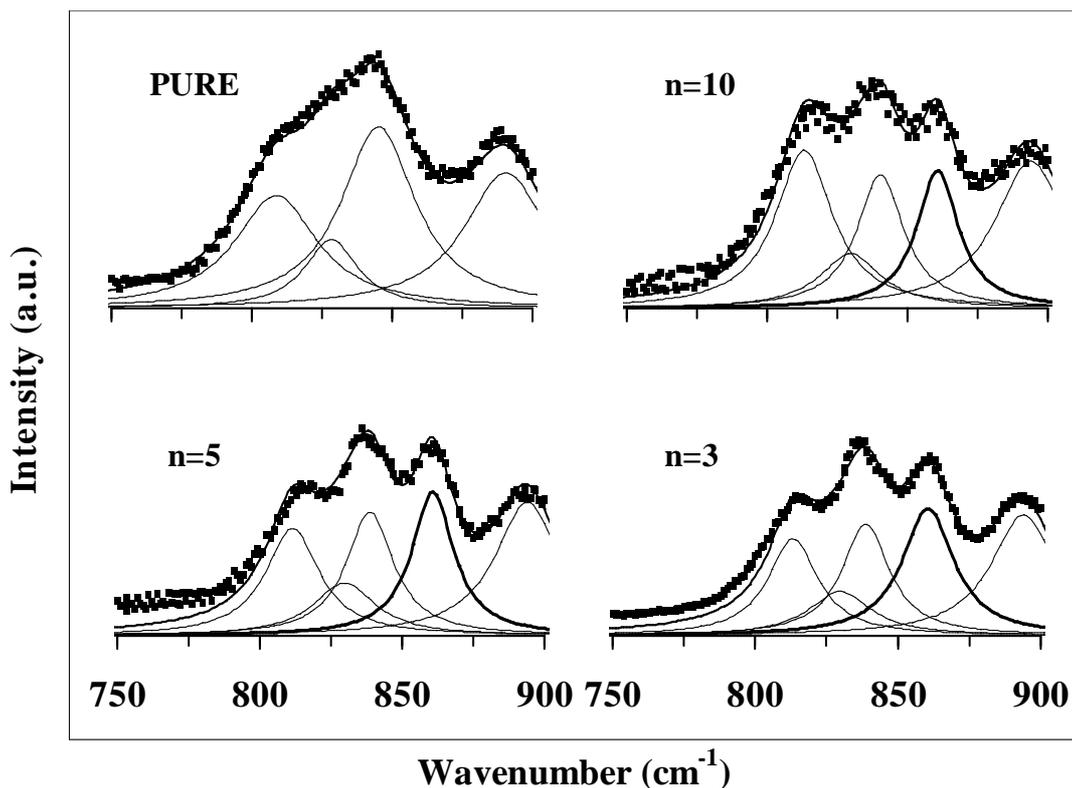
**Figure 5** – Relative proportions of the different ionic species for PEG 200, PEG 400 and PEG 6000/LiClO<sub>4</sub> in the range  $n = 2$  to 10.

There is another feature in the Raman spectra of polymeric electrolytes around  $860\text{ cm}^{-1}$ , which is commonly used to investigate the interactions of the cations and the polymeric chain. This peak was previously attributed to the breathing mode of the ring

of oxygens which surrounds the  $M^+$  cations [6, 18, 30], but this interpretation has been recently reviewed [18, 19] and some authors have ascribed this band to internal vibrations associated with the local conformation of the polymeric chain affected by the cation complexation.

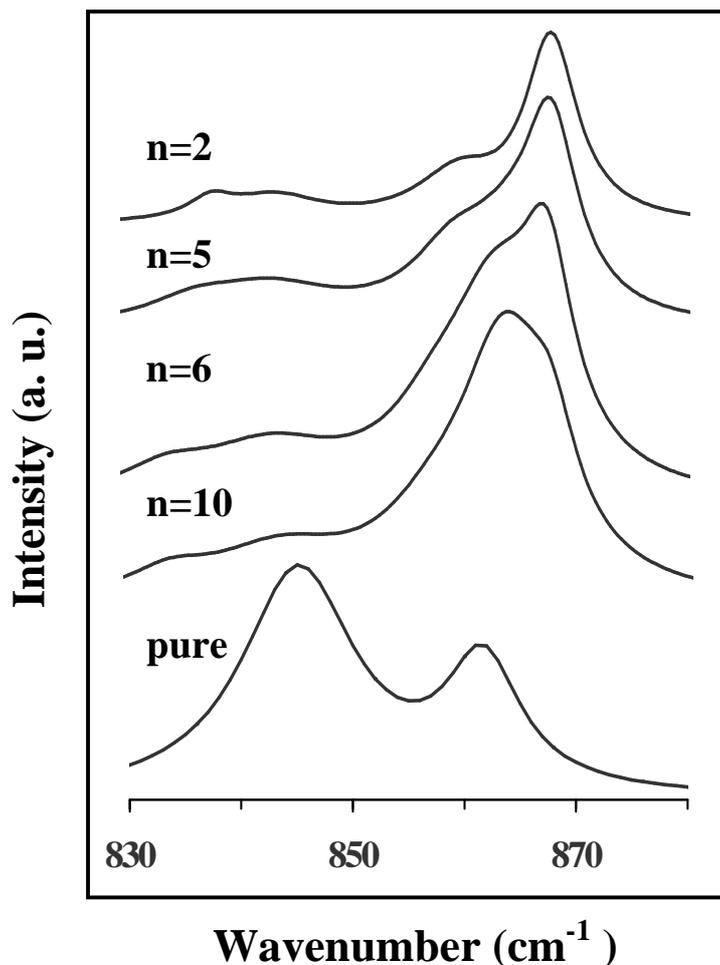
Figure 6 shows the Raman spectra between  $750$  and  $900\text{ cm}^{-1}$  of the pure PEG 400 polymer and three concentrations of PEG 400/ $\text{NaClO}_4$  electrolytes ( $n = 10, 5, 3$ ) with sodium perchlorates. This spectral region ( $750 - 900\text{ cm}^{-1}$ ) corresponds to the  $\text{CH}_2$  rocking vibrations and CO and CC stretching vibrations of the host polymer. Notice that the shape of the Raman bands changes with increasing salt concentration. It is also shown in this Figure the fit of the experimental data by a sum of Lorentzian curves. The fitting procedure consisted in keeping constant the positions and width of the Lorentzian peaks used to fit the band of the pure polymer (full curves in Figure 6) and then, by introducing a new Lorentzian peak (heavy curve) necessary to fit the band of the polymeric electrolytes. Notice that the new Lorentzian peak appears around  $860\text{ cm}^{-1}$ . This peak has been considered as a cation-induced polymer vibration [18, 19], and its evolution with increasing salt concentration will be used in the following to compare the behavior of different materials studied in this work.

We observed that the  $860\text{ cm}^{-1}$  peak is never present in the spectra of the low molecular weight PEG 200 electrolytes, and this is a very important result. For the PEG 400 electrolytes, it is observed at  $861\text{ cm}^{-1}$ , and its intensity increases with increasing the salt concentration for low concentrated samples. Figure 6 shows that the intensity of this peak remains practically constant for the  $n < 10$  compounds.



**Figure 6** – Micro-Raman spectra of pure PEG 400 and PEG 400/ NaClO<sub>4</sub> electrolytes for  $n = 10, 5$  and  $3$ . The solid Lorentzians are associated with the pure polymer and the heavy Lorentzian is ascribed to the cation induced polymer mode.

Figure 7 shows the Raman spectra between  $830$  and  $880\text{ cm}^{-1}$  of the pure PEG 6000 polymer and different concentration of the PEG 6000/NaClO<sub>4</sub> electrolytes. Notice now that the spectra of the polymeric electrolytes are quite different from the spectrum of the pure polymer, and this result is ascribed to the presence of a polymer-salt crystalline complex, as suggested by Vallée *et al.* [29]. Therefore, it is not possible to perform a fitting analysis as it was done for the PEG 400 systems. However, we can observe in Figure 7 the appearance of a peak at  $867\text{ cm}^{-1}$ , whose intensity increases with increasing salt concentration. This peak can also be ascribed to the cation induced polymer mode as discussed above.



**Figure 7** – Micro-Raman spectra of pure PEG 6000 and PEG 6000/NaClO<sub>4</sub> electrolytes for  $n = 10, 6, 5$  and  $2$ , showing the enhancement of the cation induced polymer mode.

The different behavior of the cation-induced polymer mode for the three different molecular weight systems can be attributed to the different ratios  $N$  between the number of ether oxygens and  $-OH$  end groups in each case. For PEG 200,  $N = 2$ , and this is the same value as the salt concentration ratio  $n = [O]/[M]$  for the most concentrated sample ( $n = 2$ ). Therefore, all salt added to the polymer host might be solvated by the  $-OH$ , without interactions with the O-ether. For the high molecular weight compound PEG 6000, the ratio between the number of ether oxygens and OH end groups is  $N = 68$ , allowing a high probability for complex formation. The PEG 400 systems exhibit an intermediate behavior compared to the two extreme cases discussed above. For these materials, the ratio between the number of different types of oxygens ( $N = 4$ ) is larger than the oxygen/metal ratio for the most concentrated sample ( $n = 2$ ). In this case, there is not enough  $-OH$  for each metal in the system and, therefore, two types of complexation are possible. The constant intensity of the  $861\text{ cm}^{-1}$  peak for

moderate salt concentrations is ascribed to the saturation of the complexation with the -OH ends. For the most concentrated samples ( $n \leq 2$ ), these two solvation sites are not able to keep the salt embedded in the polymer. Therefore, micro-separation takes place, as revealed by the micro-Raman experiment shown in Figure 3.

The PEG 6000 samples allow an extrapolation of the micro-Raman observations performed in this work to the higher molecular weight polymers. The inability to observe micro-salt segregation for this high molecular weight is an interesting feature, probably partially related to the complex formation [28].

## CONCLUSIONS

In this work, we studied high concentrated perchlorates/PEG polymer electrolyte by Micro-Raman spectroscopy. The lithium and sodium salts were introduced in PEG of molecular weight 200, 400 and 6000, with concentrations ranging from  $n = 30$  (0.9 M) to  $n = 2$  (6.7M).

A microscopic picture of the ion association and coordination in these PEG systems was obtained from the analysis of the  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  and the cation-induced polymer bands. The results show the presence of “free -ions” (or solvent separated ion pairs), contact ion pairs and aggregates whose relative concentrations are chain length and cation dependent. Our analysis presents some evidences that the Lorentzian peak around  $942 \text{ cm}^{-1}$  is mainly associated with ionic tetramers. Besides, micro-salt segregation was observed only for the most concentrated PEG 400 system ( $n = 2$ ) as evidenced by a detailed micro-Raman inspection in different regions of the samples.

It was observed that the different types of cation coordination have a significant influence on the ion-polymer interactions. For PEG 200, the coordination is mainly through hydroxyl end-groups, while for PEG 6000, the O-ether is the preferential site of coordination. An intermediate situation is observed for PEG 400. The two extreme molecular weights show higher ability to keep anionic species less associated.

The PEG 6000 polymer electrolyte is the material for which the properties can be extrapolated and compared with the high molecular weight PEO/MClO<sub>4</sub> materials. This system shows a high homogeneity for  $n \geq 2$ , with no phase segregation and high concentration of “free”-ions (50%). Therefore, it may be expected a very high degree of solvation upon O-ether of MClO<sub>4</sub> salt in higher molecular PEO matrices.

Acknowledgements: The authors would like to thank Dr. R. L. Moreira for a critical reading of the manuscript. This work was supported by the Brazilian Agencies FAPEMIG, FINEP and CNPq.

## REFERENCES

- 1) Gauthier, M.; Belanger, A.; Kapfer, B.; Vassort, G. and Armand M. in *"Polymer Electrolyte Reviews-2"*, MacCallum, J. R. and Vincent, C. A. (ed.), Elsevier, New York, 1989, chap.9, p.285.
- 2) Venkatasetty, H.V. J. *Electrochem. Soc.: Electrochem. Sc. and Tech.*, 122/2, 245 (1975).
- 3) Torell, L.M. and Schantz S. in *"Polymer Electrolyte Reviews-2"*, MacCallum, J. R. and Vincent, C. A. (ed.), Elsevier, New York, 1989, chap.1, p.1.
- 4) Gray, F. *"Solid Polymer Electrolytes"*, VCH, Cambridge, 1991.
- 5) James, D.W. and Mayes, R. E. *Austr. J. Chem.*, 35, 1775 (1982).
- 6) Papke, B. L.; Ratner, M. A. and Shriver, D. F. *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sc. and Tech.*, 129/7, 1434 (1982).
- 7) Schantz, S. *J. Chem. Phys.*, 94/9, 6296 (1991).
- 8) Manning, J. and Frech, R. *Polymer*, 33/16, 3487 (1992).
- 9) Ferry, A.; Jacobsson, P. and Torell, L. M. *Electrochim. Acta*, 40/13-14, 2369 (1995).
- 10) Ferry, A.; Jacobsson, P. and Stevens, J. R. *J. Phys. Chem.*, 100, 12574 (1996).
- 11) Hester, R. E. and Plane, R. A. *Spectrochim. Acta*, 23A, 2289 (1967).
- 12) James, D.W. and Mayes, R. E. *Austr. J. Chem.*, 35, 1785 (1982).
- 13) Schantz, S.; Torell, L. M. and Stevens, J. R. *J. Appl. Phys.*, 64/4, 2038 (1988).
- 14) Chabanel, M.; Legoff, D. and Touaj, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92/21, 4199 (1996).
- 15) Silva, R. A.; Silva, G. Goulart and Pimenta, M. A. *Appl. Phys. Lett.*, 67/22, 3352 (1995).
- 16) Miller, A.G. and Macklin, J. W. *J. Phys. Chem.*, 89, 1193 (1985).
- 17) Kasatani, K. and Sato, H. *Chem. Lett.*, 991 (1986).
- 18) Frech, R. and Huang, W. *Macromolecules*, 28, 1246 (1995).
- 19) Ferry, A., Doeff, M. M. and De Jonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.*, 145/5, 1586 (1998).
- 20) Ferry, A. and Tian, M. *Macromol.*, 30, 1214 (1997).
- 21) Ferry, A. *J. Phys. Chem. B*, 101, 150 (1997).
- 22) Manning, J.; Frech, R. and Hwang, E. *Polymer*, 31, 2245 (1990).
- 23) Bernson, A. and Lindgren, J. *Polymer*, 35/22, 4842 (1994).
- 24) Bernson, A. and Lindgren, J. *Polymer*, 35/22, 4848 (1994).

- 25) MacCallum, J. R.; Tomlin, A. S. and Vincent, C. A. *Eur. Polym. J.*, 22/10, 787 (1986).
- 26) Salomon, M.; Xu, M.; Eyring, E. M. and Petrucci, S. *J. Phys. Chem.*, 98, 8234 (1994).
- 27) Stevens, J. R. and Jacobsson, P. *Can. J. Chem.*, 69, 1980 (1991).
- 28) Frech, R.; Chintapalli, S.; Bruce, P.G. and Vincent, C. A. *Chem. Commun.*, 157 (1997).
- 29) Vallée, A.; Besner, S. and Prud'Homme *J. Electrochim. Acta*, 37/9, 1579 (1992).
- 30) Torell, L. M.; Jacobsson, M. P.; Sidebottom, D. and Petersen, G. *Sol. St. Ionics*, 53-56, 1037 (1992).

## **CAPÍTULO 5 – SISTEMA PDXL/LiTf**

Este capítulo apresenta os resultados de análise térmica (TG e DSC), difração de raios X, espalhamento Raman e condutividade iônica em função da concentração de sal e da temperatura para o sistema PDXL/LiTf (polidioxolano/triflato de lítio).

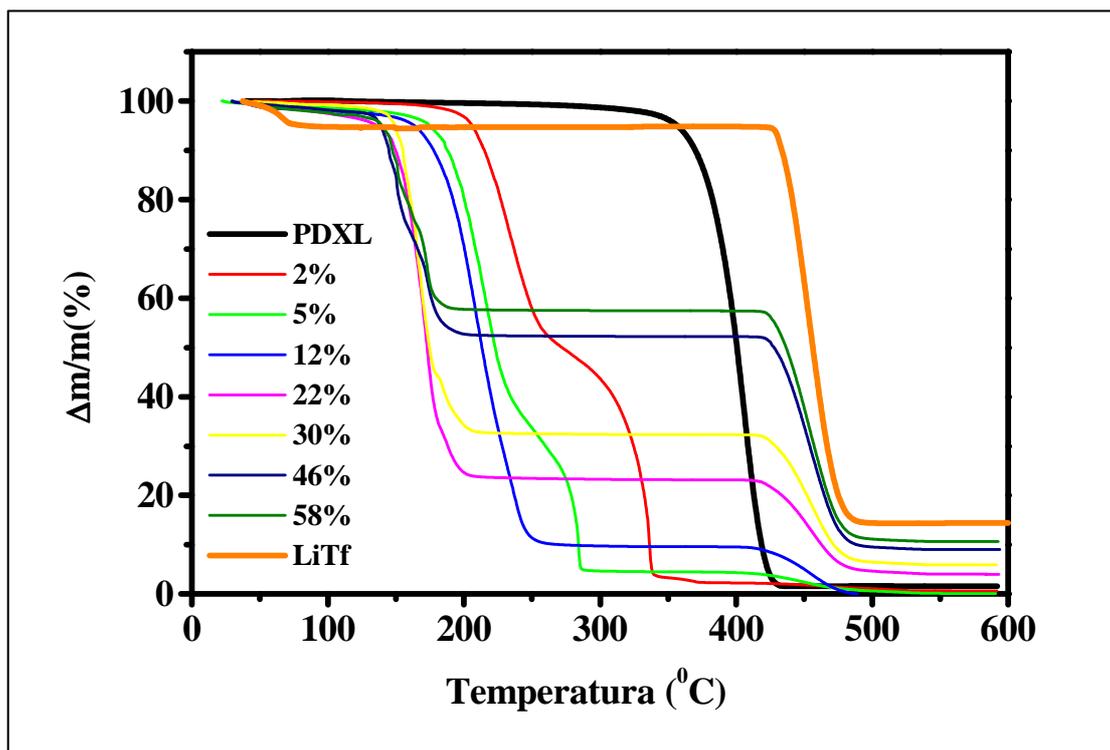
### **5.1 – APRESENTAÇÃO**

O PDXL, apresenta duas estruturas cristalinas, sendo que sua estrutura é esferulítica abaixo de 40<sup>0</sup>C, e dendrítica acima dessa temperatura [5.1]. Esse polímero complexado com perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>) e bis-trifluorometanosulfono imida (LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) apresenta uma baixa condução iônica à temperatura ambiente (~10<sup>-8</sup> S/cm), aumentando com a temperatura até ~10<sup>-4</sup> S/cm à 95<sup>0</sup>C [5.2]. Em nossos estudos anteriores dos sistemas PDXL/LiClO<sub>4</sub> [5.3,5.4], observamos um aumento da associação iônica com o aumento da concentração de sal. Para as amostras mais concentradas (x > 35% m/m), a análise da forma da banda associada ao modo  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  do ânion perclorato demonstra que a associação iônica depende da região da amostra investigada pelo foco do laser, indicando assim uma não homogeneidade da amostra. Além disso, observamos o aparecimento de picos finos no espectro Raman, indicando uma mudança de cristalinidade no sistema com a variação de concentração de sal. Passaremos agora a discutir os resultados relativos ao sistema PDXL/LiTf.

### **5.2 – ANÁLISE TÉRMICA**

#### **5.2.1 – Estabilidade Térmica das Amostras**

As amostras de PDXL/LiTf foram preparadas numa faixa de concentração de sal de 2% a 58% massa/massa, seguindo os procedimentos descritos no capítulo 3 (seção 3.1). Os estudos de termogravimetria foram feitos para determinar a estabilidade térmica do sistema polimérico, em termos de sua temperatura de início de degradação térmica (T<sub>id</sub>). O controle desse parâmetro é importante, pois o eletrólito precisa ser termicamente estável no intervalo de temperatura de trabalho (até ~130<sup>0</sup>C).



**Figura 5.1** – Curvas de TG para PDXL/LiTf.

A figura 5.1 mostra os processos de degradação térmica ocorridos no sistema, para o polímero puro, para sal puro e para diversas concentrações de sal nos eletrólitos poliméricos. A primeira perda de massa, que ocorre abaixo de  $150^{\circ}\text{C}$  no caso dos eletrólitos, está associada à evaporação de umidade presente nas amostras. Além disso, observamos a presença de mais dois mecanismos de degradação bem distintos. Entre  $150^{\circ}\text{C}$  e  $430^{\circ}\text{C}$ , observamos a degradação do sistema polímero/ sal em duas etapas sobrepostas, sendo que somente a amostra de 12% m/m apresenta a degradação em uma única etapa. Acima de  $430^{\circ}\text{C}$ , observamos a perda de massa associada à degradação de um complexo cristalino e/ou do sal puro.

Notamos ainda que, ao introduzirmos o sal no sistema, temos uma redução da estabilidade do sistema. A temperatura de início de degradação térmica decresce de  $360^{\circ}\text{C}$  (PDXL puro) para  $\sim 170^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, para a amostra de 12% m/m. Esta redução de estabilidade térmica não compromete, porém, a aplicabilidade desse material, já que a faixa de temperatura de utilização para os eletrólitos é de no máximo  $\sim 130^{\circ}\text{C}$ .

Uma possível explicação para a perda da estabilidade térmica das cadeias poliméricas com a introdução do sal é devido ao ataque do sal nas ligações entre as cadeias. De fato, como será visto na próxima seção, a presença do sal também reduz a

temperatura de fusão dos cristalitos do polímero. Ambos os efeitos, abaixamento da temperatura de fusão e de degradação, aparecem então como resultado da redução da interação direta cadeia/cadeia. As cadeias estariam, assim, mais vulneráveis ao ataque dos ânions, levando à sua degradação em temperaturas mais baixas.

### 5.2.2 – Transições de Fase

Conhecer o comportamento das fases amorfa e cristalina de um eletrólito é muito importante, já que a adição do sal modifica a estrutura da matriz polimérica, alterando sua morfologia e a quantidade relativa das diferentes fases presentes no sistema. Na tabela 5.1 temos uma comparação entre o PDXL puro e diversos polímeros estudados na literatura. A primeira coluna corresponde à transição vítrea  $T_g$ , a segunda coluna corresponde à fusão da parte cristalina da amostra ( $T_m$ ) e a temperatura de início da degradação térmica da amostra ( $T_{id}$ ) está representada na terceira coluna.

**Tabela 5.1** – Comparação dos dados de análises térmicas com alguns da literatura.

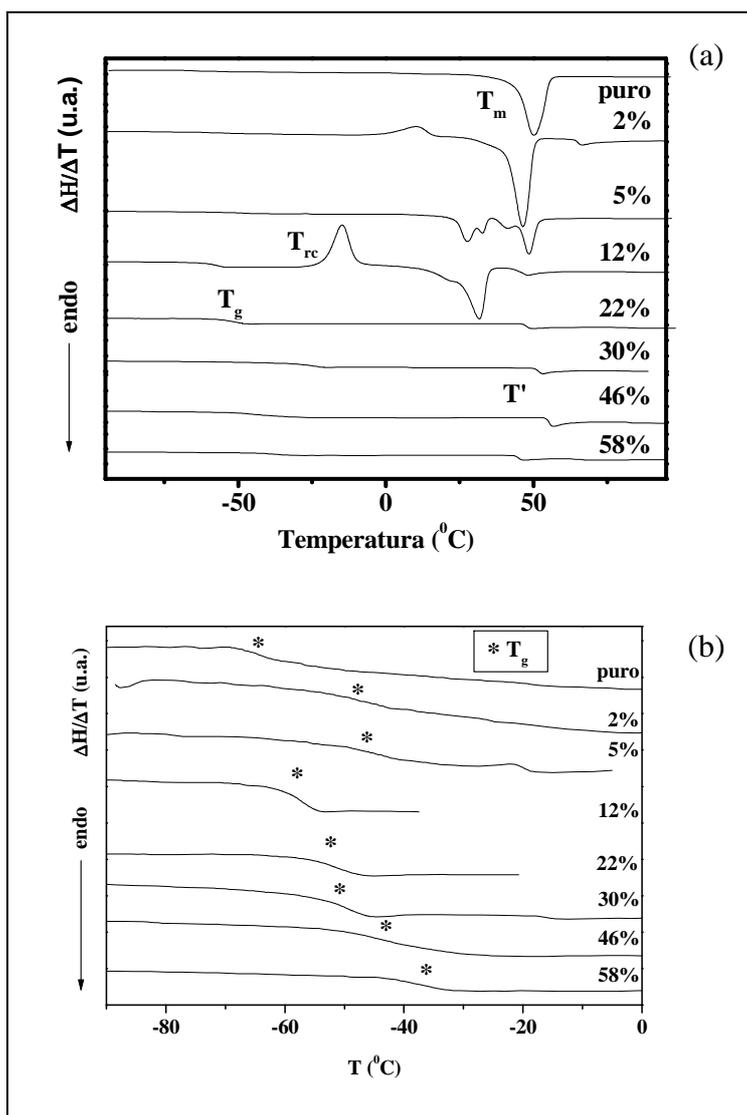
<b>POLÍMERO</b>	<b><math>T_g</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_m</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>T_{id}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
Poli(etileno) <sup>a</sup>	-115	137	-
Poli(óxido de etileno) <sup>a</sup>	-67	64	324 a 363
Poli(propileno)atático <sup>a</sup>	-15 a -3	-	-
Poli(óxido de propileno) <sup>a</sup>	-75	75	270 a 330
Poli(oximetileno) <sup>a</sup>	-85	181	100 a 180
Poli(oxetano) <sup>a</sup>	-71	42	-
Poli(tetrahidrofurano) <sup>a</sup>	-86	42	330
PTMG <sup>b</sup>	-94	5	300
PTMG/PEG <sup>b</sup>	-87	-27	345
Poli(1,3-dioxolano) <sup>c</sup>	-69	48	360

<sup>a</sup> Referência [5.5], <sup>b</sup> Referência [5.6], <sup>c</sup> Nossos resultados

A Tabela 5.1 mostra dados de análise térmica para diversos polímeros, cuja unidade monomérica é constituída dos elementos químicos C, H e O. Nota-se que o polidioxolano (PDXL) é bem mais estável termicamente que outros polímeros, já que a sua temperatura de início de degradação térmica é superior à dos outros. Além disso,

vemos que as suas características térmicas são muito parecidas com as do poli(óxido de etileno) que é o polímero mais usado atualmente na preparação de eletrólitos poliméricos. Esta comparação nos leva a presumir que o PDXL é um bom candidato para aplicações na área de eletrólitos poliméricos [5.2].

As transições de fase ( $T_g$  e  $T_m$ ) do sistema PDXL/LiTf foram caracterizadas por DSC, como mostrado na figura 5.2 (a) e (b). Os valores das temperaturas de transição foram determinados pelo método da tangente, correspondendo ao início do evento na curva DSC.



**Figura 5.2** – Curvas típicas de DSC obtidas para o sistema PDXL/LiTf (2ª varredura).

Para o polímero puro, observa-se somente a transição vítra  $T_g$  em menos  $69^{\circ}\text{C}$  e a fusão da parte cristalina em torno de  $50^{\circ}\text{C}$  ( $T_m$ ). Com a introdução de sal no sistema, notamos a presença de algumas novas anomalias nas curvas DSC. Para a amostra de 2%

m/m, observamos uma transição em torno de  $-52^{\circ}\text{C}$  ( $T_g$ ) (figura 5.2 (b)), uma segunda em torno de  $15^{\circ}\text{C}$  ( $T_{rc}$ ), e, uma terceira em  $\sim 48^{\circ}\text{C}$  ( $T_m$ ). Para as amostras de 5% e 12% m/m, notamos a presença de uma transição próxima à temperatura ambiente, correspondendo à fusão de uma fase cristalina de estrutura diferente daquela do polímero puro. Além disso, em todas as curvas DSC dos eletrólitos poliméricos, observamos um evento com caráter endotérmico ( $T'$ ) como mostrado na tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Valores correspondentes às anomalias presentes nas curvas DSC.

x(%)	$T_g \pm 2(^{\circ}\text{C})$	$T_{rc} \pm 1(^{\circ}\text{C})$	$T_m \pm 1(^{\circ}\text{C})$	$T' \pm 1 (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$
puro	-69	-	50	-	107
2	-52	15	48	70	118
5	-54	-	50	-	36;55
12	-63	-13	33	50	62
22	-60	-	-	50	-
30	-53	-	-	53	-
46	-51	-	-	58	-
58	-44	-	-	47	-

Como esperado, a  $T_g$  aumenta em relação ao polímero puro com a introdução de sal (figura 5.2 (b)). Esse resultado pode ser interpretado como uma redução na mobilidade da cadeia polimérica devido à formação de fortes interações íon-cadeia, entre o cátion ( $\text{Li}^+$ ) e os oxigênios da cadeia. Para as amostras menos concentradas (2 e 5% m/m), o valor de  $T_g$  é alto em relação ao polímero puro; além disso, o valor de  $T_m$  e o calor latente de fusão por unidade de massa ( $\Delta H$ ) é semelhante ao do PDXL puro. Isso indica que todo o sal adicionado ao polímero nessas concentrações deve estar presente na fase amorfa inicial do PDXL, o que provoca os elevados valores de  $T_g$ .

Podemos observar no termograma do polímero puro (figura 5.2 (a)) a presença de um pico endotérmico ( $T_m$ ) que corresponde à temperatura de fusão do polímero cristalino puro ( $50^{\circ}\text{C}$ ). O mesmo tipo de transição é observada nos termogramas dos eletrólitos para as concentrações menores que 12%, e seu valor diminui com o aumento da concentração de sal (ver tabela 5.2). Esta redução é uma indicação de que o sal interage com a cadeia polimérica, como comentado anteriormente, e provoca a quebra da organização cristalina.

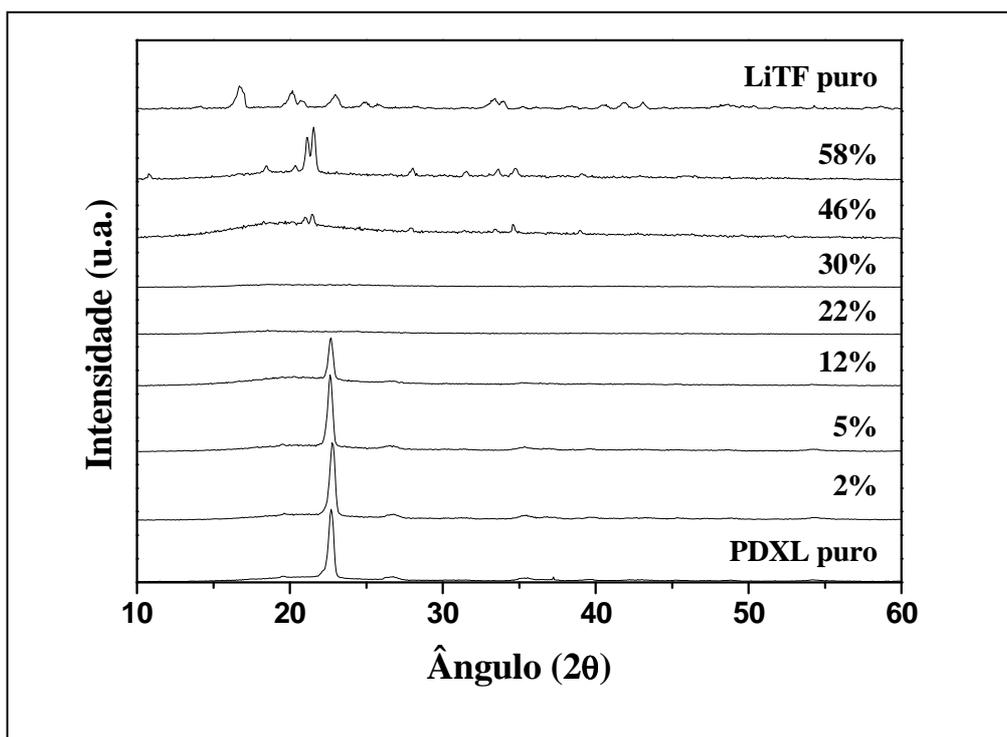
Um pico exotérmico ( $T_{rc}$ ) em torno de  $15^{\circ}\text{C}$  e  $-13^{\circ}\text{C}$  aparece para as amostras de 2% e 12 % m/m, respectivamente. Esta transição é interpretada como sendo devido a recristalização do material, que havia sido fundido numa varredura anterior.

Na figura 5.2 (a), observamos ainda um evento térmico ( $T'$ ) em torno de  $50^{\circ}\text{C}$  que surge nos sistemas complexados. A origem desta anomalia ainda não é totalmente estabelecida, sendo possivelmente atribuída a uma relaxação conformacional das cadeias poliméricas, remanescente na fase amorfa do sistema (uma memória de sua estrutura semi-cristalina).

A observação mais relevante em relação ao conjunto relativamente complexo dos dados de DSC diz respeito ao efeito global de reorganização das fases com a presença de sal. Observa-se que a fase cristalina vai desaparecendo à medida que a concentração evolui entre 0 e 12% m/m. Por outro lado a partir da concentração na qual os materiais se tornam amorfos, a  $T_g$  é influenciada pelo aumento da concentração de sal, crescendo linearmente, como tem sido relatado para diversos eletrólitos poliméricos na literatura [5.2,5.6]. A  $T_g$  da amostra 12% m/m segue o comportamento linear mencionado, pois é obtida antes da recristalização em um estado totalmente amorfo.

### **5.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

A fim de verificarmos a mudança de cristalinidade do sistema com a introdução de sal, foram feitas medidas de difração de raios X à temperatura ambiente para o sistema PDXL/LiTf. A figura 5.3 abaixo, mostra o difratograma do sistema PDXL/LiTf para várias concentrações de sal.



**Figura 5.3** – Difratomogramas do sistema PDXL/LiTf à temperatura ambiente.

A partir da análise dos difratogramas acima, observamos que o PDXL puro apresenta uma estrutura cristalina à temperatura ambiente, indicada pela presença de picos de Bragg estreitos no seu espectro. As amostras menos concentradas ( $x \leq 12\%$  m/m), apresentam uma estrutura cristalina muito parecida com a do polímero puro. No entanto, as amostras de 22 e 30% m/m não apresentam nenhuma estrutura definida, indicando assim seu caráter amorfo, caracterizado por bandas largas em todas as regiões do difratograma. As amostras mais concentradas, 46 e 58% m/m, apresentam um conjunto de picos de Bragg bastante estreitos, típicos de uma estrutura cristalina. Note que estes picos não correspondem aos picos de Bragg do polímero puro. A figura 5.3 mostra ainda o difratograma de pó do LiTf puro. É interessante observar que os picos do LiTf também não coincidem com os picos encontrados para os compostos complexados de 46% e 58%. Este resultado sugere que estes dois compostos apresentam uma estrutura cristalina diferente das estruturas do polímero e sal puros. Essa estrutura deve estar relacionada a uma fase cristalina rica em sal presente no complexo PDXL.LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, como relatado anteriormente, para o sistema POE.LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> [5.7-5.9].

A análise DSC dos sistemas com 46 e 58% m/m de sal não apresentou a fusão de uma fase cristalina definida. Este fato indica que a estrutura observada nos

difratogramas funde acima da temperatura máxima de varredura DSC (140°C) a qual foi definida com base no limite imposto pelo início da degradação térmica.

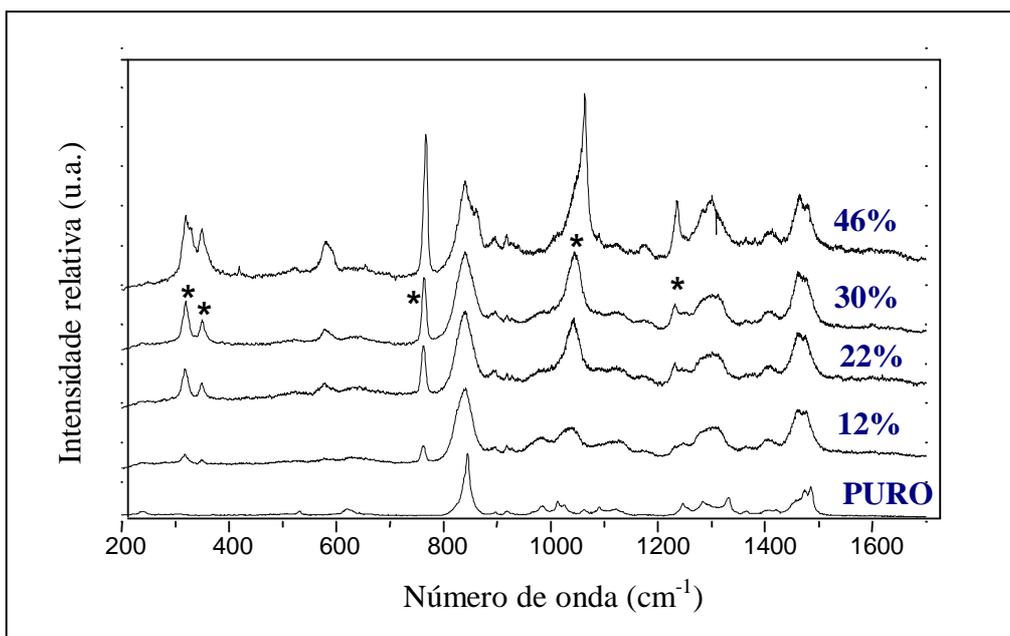
## 5.4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

O estudo de eletrólitos poliméricos por espectroscopia Raman é importante para se obter informações a respeito da dissociação do sal e das interações entre os constituintes do sistema. A interação íon-íon pode levar a formação de pares iônicos e agregados múltiplos, o que afeta o número de íons livres disponíveis para a condução nos eletrólitos. A interação íon-cadeia pode também afetar a condutividade iônica, devido a formação de interações íon-dipolo, que reduzem a mobilidade da cadeia polimérica.

### 5.4.1 – Estudo Raman à Temperatura Ambiente

A figura 5.4 corresponde ao espectro Raman do sistema PDXL/LiTf à temperatura ambiente. Para que possamos perceber as mudanças ocorridas no sistema com a adição do sal, precisamos identificar as bandas referentes às vibrações dos grupos de átomos no caso do polímero puro.

Abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$ , temos uma banda atribuída ao modo longitudinal acústico desordenado (D-LAM), que corresponde às vibrações do esqueleto da cadeia. Entre  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , observamos as deformações angulares (“bending”) das ligações C-O-C e O-C-C e entre  $600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ , temos a deformação angular do grupo OH terminal da cadeia e o “rocking” do grupo  $\text{CH}_2$ . Na região espectral  $850\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  temos a torção, “rocking”, “wagging” do grupo  $\text{CH}_2$ , o estiramento simétrico e assimétrico do grupo C-O-C e o estiramento CC. A banda entre  $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  está associada à torção (“twisting”) do grupo  $\text{CH}_2$  e entre  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  temos o “wagging” do grupo  $\text{CH}_2$  e o estiramento simétrico das ligações CC. Finalmente, entre  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  temos a banda associada ao “bending” simétrico e assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$ .



**Figura 5.4** – Espectros Micro-Raman do sistema PDXL/LiTf na faixa de 200-1700cm<sup>-1</sup>; T~30<sup>0</sup>C.

Na tabela 5.3 temos uma tentativa de identificação das bandas referentes aos modos de vibração do polímero PDXL puro. Estas mesmas bandas estão presentes nos espectros dos eletrólitos poliméricos. As amostras com concentração de sal inferior a 30% m/m apresentam estas bandas mais alargadas, típicas de um material mais amorfo. Este resultado está compatível com medidas DSC, já que o composto não se cristaliza à temperatura ambiente. Note que algumas destas bandas voltam a ser mais finas no espectro da amostra de 46% m/m, de acordo com as observações por difração de raios X discutidas na seção anterior.

Com a adição de sal ao sistema, observa-se o aparecimento de picos relativos ao ânion triflato (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) representados por asteriscos na figura 5.4. Note que a intensidade destes picos aumenta com a concentração de sal.

**Tabela 5.3** – Principais bandas Raman e suas atribuições

BANDAS (cm <sup>-1</sup> )	ATRIBUIÇÕES [5.10-5.12]
238	D-LAM
303	$\tau$ (CC), $\delta$ (COC)a, $\delta$ (OCC)s
503	$\delta$ (COC)a, $\delta$ (OCC)s, r(CH <sub>2</sub> )a
531	$\delta$ (COC)a, $\delta$ (OCC)s
621	$\delta$ (COC), $\delta$ (OCC)a, $\nu$ (COC)a
638	$\gamma$ (OH)
837	r(CH <sub>2</sub> )a
855	r(CH <sub>2</sub> )a
984	r(CH <sub>2</sub> )s, $\nu$ (COC)s
1013	$\nu$ (CO), $\nu$ (CC)
1024	$\nu$ (CO), $\nu$ (CC)
1061	$\nu$ (COC)s, r(CH <sub>2</sub> )a
1091	$\nu$ (CC), w(CH <sub>2</sub> )s
1102	$\nu$ (CC), $\nu$ (COC)a, $\nu$ (CO)
1247	t(CH <sub>2</sub> )s
1255	t(CH <sub>2</sub> )a
1284	t(CH <sub>2</sub> )s, t(CH <sub>2</sub> )a
1295	t(CH <sub>2</sub> )s, t(CH <sub>2</sub> )a
1316	$\nu$ (C-OH)
1331	w(CH <sub>2</sub> ), $\nu$ (CC)
1405	w(CH <sub>2</sub> )s, $\nu$ (CC)
1420	w(CH <sub>2</sub> )s, $\nu$ (CC)
1456	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )s
1474	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )a
1486	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )s

$\tau$  = torção;  $\delta$  = "bending";  $\nu$  = estiramento;  $\gamma$  = "bending" fora do plano; w = "wagging"; t = "twisting"; r = "rocking"; a = assimétrica; s = simétrica

### 5.4.2 – Interação Íon-Íon

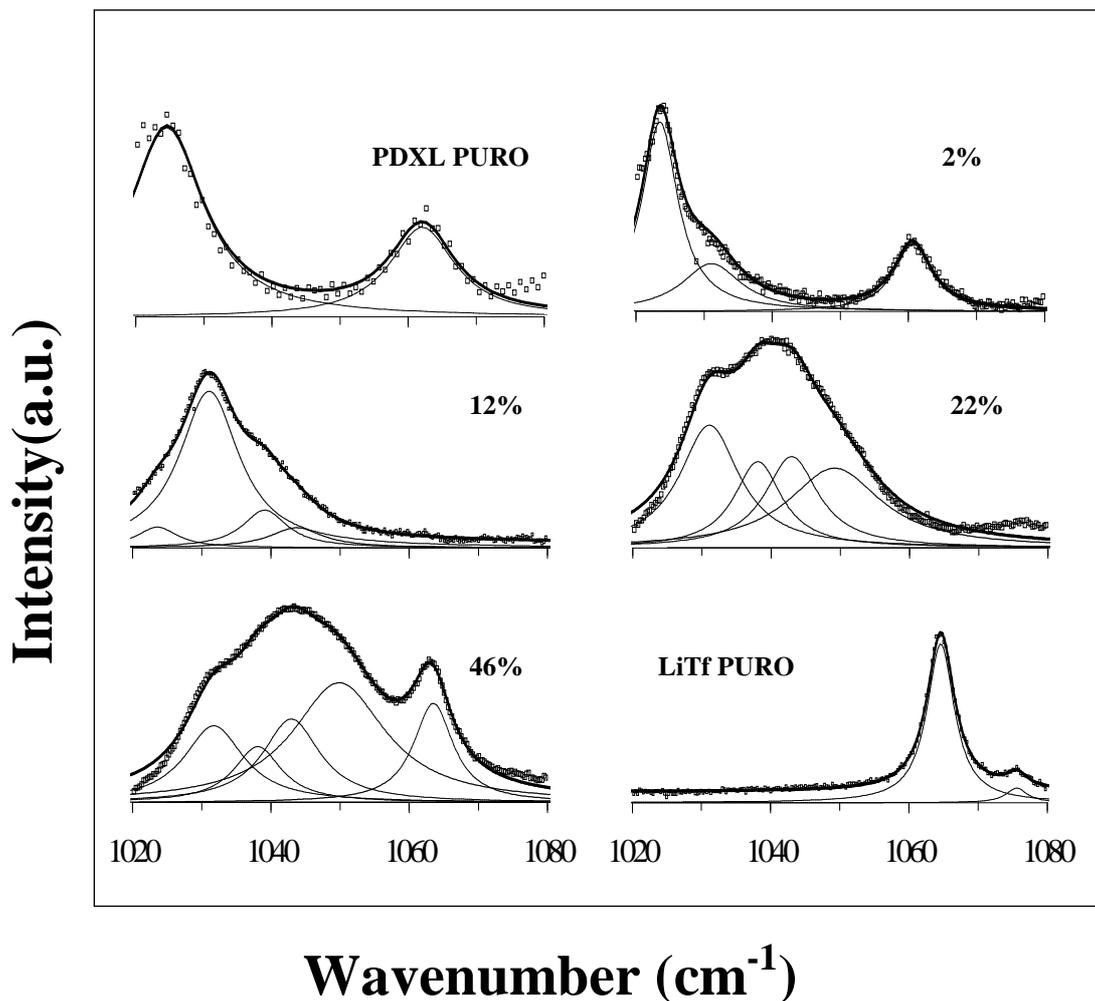
Nesta seção discutiremos o comportamento dos modos internos de vibração do ânion triflato. O ânion triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), possui uma simetria trigonal ( $\text{C}_{3v}$ ) e seus modos normais de vibração estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo  $\text{C}_{3v}$  da seguinte forma:  $\Gamma = 5A_1 + A_2 + 6E$ . De acordo com as regras de seleção para o grupo  $\text{C}_{3v}$ , apenas os modos  $A_1$  e  $E$  são ativos em Raman. A tabela 5.4 mostra as atribuições dos modos normais internos de vibração do sal puro  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  [5.12].

**Tabela 5.4** – Bandas Raman do sal  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  e suas atribuições.

BANDAS ( $\text{cm}^{-1}$ )	ATRIBUIÇÕES [5.12]
323	$\nu(\text{C-S})$
348	$E(\text{SO}_3)$
522	$E(\delta_d\text{CF}_3)$
579	$(\delta_s\text{SO}_3)$
773	$(\delta_s\text{CF}_3)$ em solução
776	$(\delta_s\text{CF}_3)$
1040	$(\nu\text{SO}_3)$ em solução
1057	$(\nu\text{SO}_3)$ em solução
1071	$(\nu\text{SO}_3)$ cristal
1234	$(\nu_s\text{CF}_3)$
1246	$(\nu_{as}\text{SO}_3)$

O estudo da interação iônica em eletrólitos poliméricos é realizado, em geral, através da análise da forma de linha das bandas associadas aos modos totalmente simétricos  $\nu(\text{SO}_3)$  e  $\delta_s(\text{CF}_3)$ . Essas bandas são escolhidas por serem associadas a modos de vibração totalmente simétricos (simetria  $A_1$ ) e não degenerados. Assim, o desdobramento da banda em diferentes picos individuais pode ser associado a diferentes associações do ânion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Além disso, esses modos são os mais intensos nos espectros dos sistemas complexados. Neste trabalho nos restringiremos ao modo de estiramento totalmente simétrico da terminação  $\text{SO}_3$   $\nu(\text{SO}_3)$  uma vez que ele é muito

mais sensível aos diferentes tipos de agregados iônicos que o modo  $\delta_s(\text{CF}_3)$ . Passaremos então a discutir o ajuste da banda  $\nu(\text{SO}_3)$  para os vários eletrólitos estudados.



**Figura 5.5** – Bandas Raman associadas ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  para diferentes concentrações de sal, ajustados pela soma de Lorentzianas.

O ajuste da banda correspondente ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  foi feito com uma soma de Lorentzianas, conservando-se os picos do polímero puro (figura 5.5) e, acrescentando os picos referentes ao sal. Para a amostra menos concentrada (2% m/m), a banda associada ao modo  $\nu_1$  é ajustada com apenas uma Lorentziana centrada em  $(1.031 \pm 1)\text{cm}^{-1}$ . Para  $5 \leq x \leq 12$ , é necessário acrescentar mais duas Lorentzianas: uma em  $1.038\text{cm}^{-1}$  e outra em  $1.043\text{cm}^{-1}$ . O pico em  $1031\text{cm}^{-1}$  foi mantido no ajuste, com a mesma largura apresentada no espectro da amostra de 2% m/m. Para as amostras com concentrações maiores que 22% m/m, outras duas Lorentzianas, centradas em  $(1050 \pm 1)\text{cm}^{-1}$  e  $(1063 \pm 1)\text{cm}^{-1}$  respectivamente, são introduzidas no ajuste da banda referente ao modo

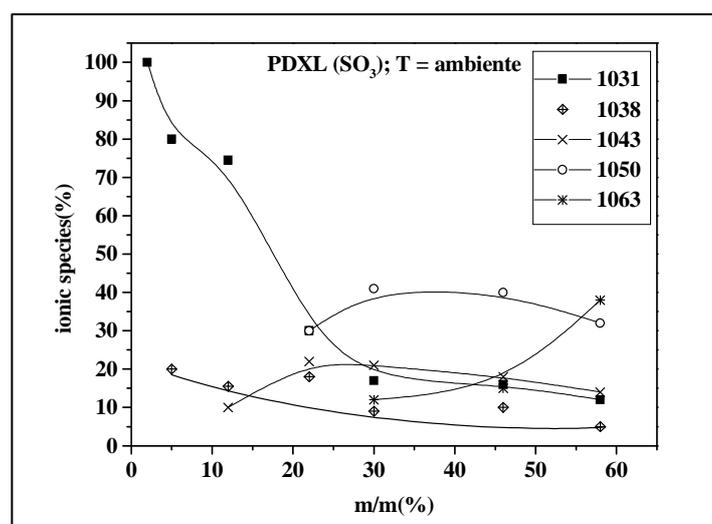
$\nu_1$  ( $\text{SO}_3$ ), mantendo-se mais uma vez constantes as frequências e larguras dos três picos anteriores. A tabela 5.5 mostra os parâmetros de ajuste da banda  $\nu(\text{SO}_3)$  para todos os eletrólitos estudados.

**Tabela 5.5** – Parâmetros de Ajuste da Banda  $\nu(\text{SO}_3)$  para diversas concentrações.

m/m	2%		5%		12%		22%		30%		46%		58%	
	$\nu$	$\Delta\nu$												
(cm <sup>-1</sup> )	1031	10.4	1031	10.4	1031	10.4	1031	10.4	1031	10.4	1031	10.4	1031	10.4
	-	-	1038	8.4	1038	8.4	1038	8.4	1039	8.4	1038	8.4	1038	8.4
	-	-	-	-	1043	9.4	1043	9.4	1044	9.4	1043	9.4	1043	9.4
	-	-	-	-	-	-	1049	16.4	1052	16.4	1050	16.4	1051	16.4
	-	-	-	-	-	-	-	-	1063	7.0	1063	7.0	1063	7.0

De acordo com as análises desenvolvidas em diversos trabalhos [5.12-5.24], a primeira Lorentziana ( $1031\text{cm}^{-1}$ ) é atribuída aos íons livres e pares iônicos separados pelo solvente (polímero). Ainda de acordo com diversos estudos Raman de eletrólitos, o pico em  $1050\text{cm}^{-1}$  é atribuído aos tripletos positivos  $[\text{Li}_2\text{CF}_3\text{SO}_3]^+$ . Esta atribuição é feita a partir de cálculos teóricos das frequências de vibração do modo  $\nu_s(\text{SO}_3)$  em tripletos positivos. A alta qualidade de nossos espectros nos permitiu detectar dois picos em  $1038\text{cm}^{-1}$  e  $1043\text{cm}^{-1}$ , com frequências intermediárias entre os picos dos íons livres e dos tripletos positivos. Certamente esses dois picos estão associados à espécies com dois ou três íons, já que em espécies maiores o pico  $\nu_s(\text{SO}_3)$  estaria deslocado para valores de frequências maiores que aquela do tripleto positivo. É portanto razoável atribuir o pico em  $1038\text{cm}^{-1}$  aos pares iônicos e o pico em  $1043\text{cm}^{-1}$  aos tripletos negativos  $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^-$ . O pico em  $1063\text{cm}^{-1}$  é mais estreito que os anteriores e só aparece nos espectros das amostras mais concentradas (46% e 58% m/m). A Figura 5.3 mostra que o difratograma de raios X destas amostras é bem diferente das amostras menos concentradas, revelando a existência de um complexo cristalino polímero/sal. Este resultado sugere que o pico em  $1063\text{cm}^{-1}$  seja associado ao modo  $\nu_s(\text{SO}_3)$  deste complexo cristalino. Vale ressaltar que este pico corresponde também à frequência do modo  $\nu_s(\text{SO}_3)$  no sal puro.

A Figura 5.6 mostra a evolução da proporção relativa de cada espécie iônica em função da concentração de sal, determinadas a partir das áreas relativas das curvas Lorentzianas que ajustam a banda  $\nu(\text{SO}_3)$ . O valor da área relativa é tomado como a área de cada pico em relação à área total da banda. É interessante notar nesta figura que a proporção de ânions livres diminui rapidamente com o aumento da concentração de sal. Esta diminuição abrupta é acompanhada pelo aumento de pares iônicos ( $1038\text{cm}^{-1}$ ). A proporção destas duas espécies satura para concentrações de sal por volta de 20% m/m e começa a diminuir no caso das amostras mais concentradas. Na concentração de 20% m/m vemos o aparecimento de uma quarta espécie iônica, os tripletos positivos representados pelo pico em  $1050\text{cm}^{-1}$ . A proporção dos tripletos positivos satura para concentrações de sal por volta de 40% e diminui no caso da amostra mais concentrada (58% m/m). Para as amostras de 46% e 58% m/m vemos o aparecimento de um quinto pico, cuja intensidade aumenta com a concentração de sal, e que está possivelmente associado ao complexo cristalino polímero/sal revelado pela experiência de difração de raios X.



**Figura 5.6** – Área relativa das bandas iônicas em função da concentração de sal.

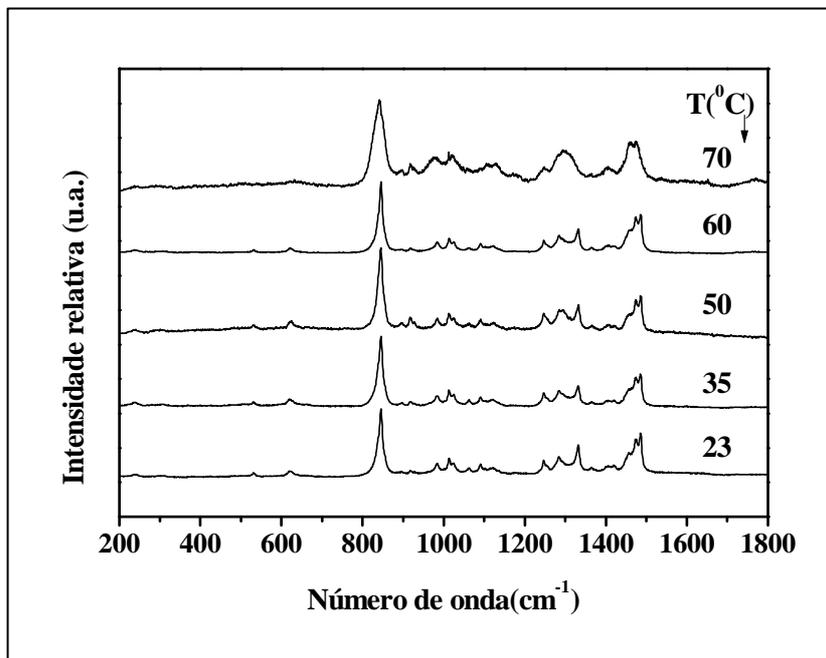
### 5.4.3 – Estudo Raman com Variação de Temperatura

Para o desenvolvimento desse estudo, foi preciso construir um micro-forno cuja temperatura de trabalho não ultrapassasse  $\sim 110^{\circ}\text{C}$ , controlado por um Controlador PID (Proporcional, Integral e Derivativo). Depois de colocada a amostra dentro do micro-forno, injetou-se  $\text{N}_2$  gasoso, num fluxo de 20 ml/min, para evitar absorção de umidade. Em seguida, vedamos a entrada de ar. Foram feitas medidas em três etapas: uma

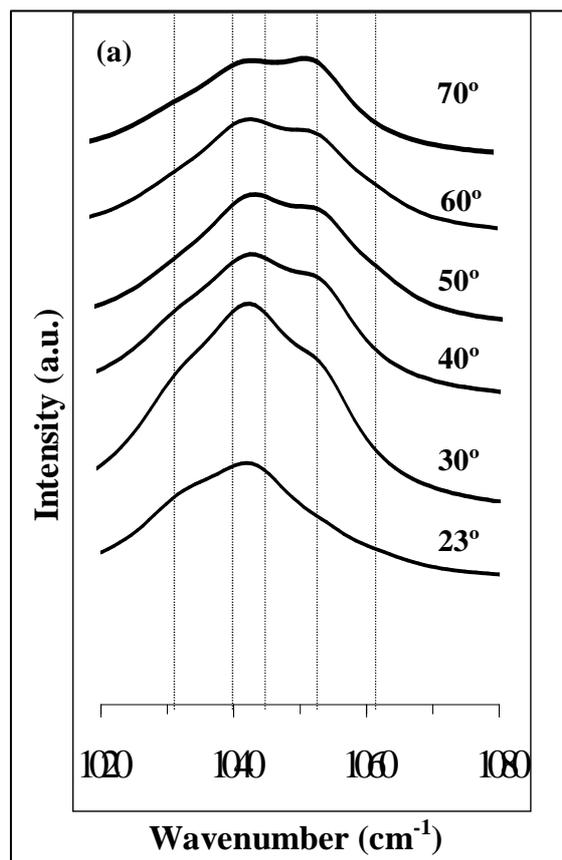
primeira etapa com varredura crescente entre 25 e 90<sup>0</sup>C, uma segunda etapa, com varredura decrescente entre 90 e 25<sup>0</sup>C e, por último, uma terceira varredura, após 12 horas, de 25 e 90<sup>0</sup>C. Esses procedimentos foram realizados para garantir a reprodutibilidade das medidas. Como os espectros da primeira à última varredura foram idênticos, optamos por usar os dados correspondentes à primeira etapa.

Ao aquecermos a amostra do polímero puro PDXL, observamos algumas modificações nos espectros Raman, como o alargamento das bandas do polímero. Estas modificações estão associadas à fusão do material e podem ser observadas na figura 5.7. Comparando, por exemplo, os espectros em diversas temperaturas, e levando-se em conta que o material é semi-cristalino à temperatura ambiente, notamos a presença de picos mais estreitos para  $T < 60^{\circ}\text{C}$ , indicando um sistema mais cristalino. Acima dessa temperatura, observa-se o alargamento desses picos, indicativo de um sistema fundido.

Podemos observar na Figura 5.7 que a fusão do material ocorre entre 60 e 70<sup>0</sup>C, não correspondendo ao valor de  $T_m$  obtidos por DSC ( $T_m=50^{\circ}\text{C}$ ). Esta diferença deve ser atribuída ao fato de que usamos técnicas diferentes que envolvem detalhes experimentais específicos, como por exemplo, tempo de medida, taxa de variação de temperatura, umidade à ambiente.

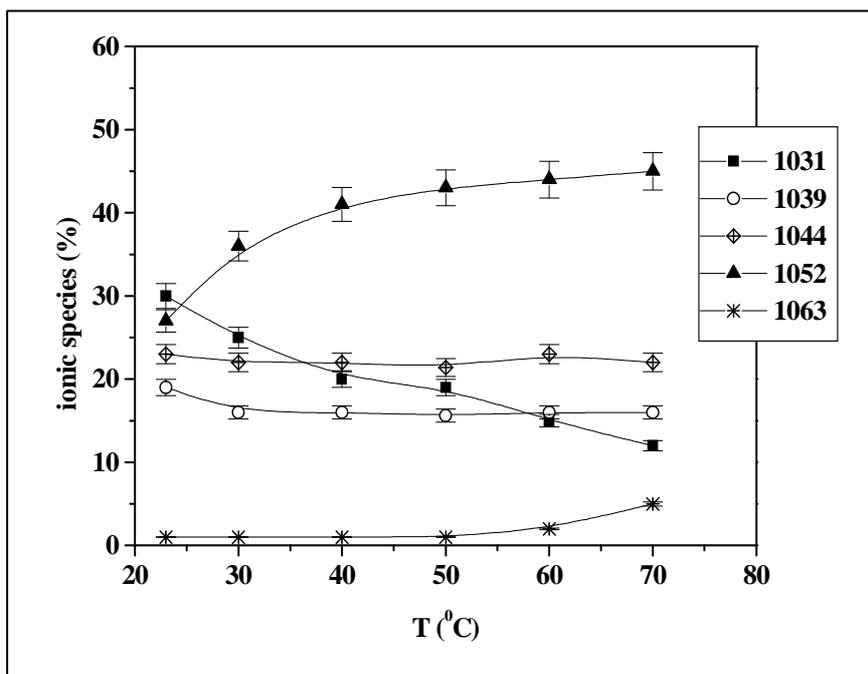


**Figura 5.7** – Espectro Raman do PDXL puro com variação de temperatura.



**Figura 5.8** – Bandas Raman associadas ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  em função da temperatura para amostra de 30% m/m.

A figura 5.8 apresenta a evolução das bandas referentes aos modos  $\nu(\text{SO}_3)$  para a amostra de 30% m/m, em função da temperatura. Podemos observar na Figura 5.8 o alargamento das bandas com o aumento da temperatura. Esse alargamento corresponde ao aumento da proporção de espécies associadas com o aumento da temperatura, e evidencia o decréscimo da solubilidade do sal na matriz polimérica com o aumento da temperatura. De fato, esta tendência de decréscimo da solubilidade é observada para todas as amostras estudadas quando aquecidas.



**Figura 5.9** – Espécies associadas em função da temperatura para amostra de 30% m/m obtidas através do ajuste da banda  $\nu(\text{SO}_3)$ .

A figura 5.9 mostra a variação do percentual relativo das espécies iônicas associadas em função da temperatura para a amostra de 30% m/m. Podemos notar que, à temperatura ambiente, temos uma maior proporção de íons livres ou pares iônicos separados por solvente (30%) neste sistema. Com o aumento da temperatura, a proporção de tripletos positivos ( $1052 \text{ cm}^{-1}$ ) aumenta para ~45% e a proporção de íons livres decai em torno de 15%. Já a proporção pares iônicos permanece constante em toda a faixa de temperatura estudada. Por último, observamos que as espécies iônicas associadas ao complexo cristalino ( $1063 \text{ cm}^{-1}$ ) têm um ligeiro aumento com a temperatura.

#### 5.4.4 – Evolução no Tempo dos Espectros Raman

Esta seção discute as diferenças encontradas nas medidas Raman apresentadas nas seções 5.4.2 e 5.4.3. Estas medidas foram realizadas em diferentes épocas com um intervalo de tempo em torno de 18 meses. Se compararmos as Figuras 5.9 e 5.6 à  $T \sim 23^\circ\text{C}$  para a amostra de 30% m/m, temos como mostrado na tabela 5.6 um comportamento diferente para as áreas percentuais dos diferentes picos que constituem as bandas Raman associadas ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$ .

**Tabela 5.6** – Evolução temporal em porcentagem (%) das bandas Raman para a amostra de 30% m/m.

modo	1ª medida		2ª medida após 18 meses	
	bandas	%	bandas	%
v(SO <sub>3</sub> )	1031	30	1031	15
	1039	18	1039	13
	1044	23	1043	20
	1052	27	1050	42
	1063	2	1063	10

Analisando os dados da tabela 5.6, podemos notar primeiramente que a concentração de íons livres diminui com o passar do tempo (de 30% para 15%). A proporção de pares iônicos também apresentou um leve decréscimo enquanto que a proporção de tripletos negativos se manteve aproximadamente constante. Por outro lado, podemos notar na tabela 5.6 o aumento na proporção das espécies representadas pelos picos em  $\sim 1050\text{cm}^{-1}$  e  $1063\text{cm}^{-1}$ . Assim, observamos eletrólitos poliméricos com estruturas diferentes nas duas medidas, o que já é esperado para materiais semicristalinos à temperatura ambiente, cujo tempo para o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico pode ser longo e depender de cada eletrólito [5.23,5.25].

## 5.5 – CONDUTIVIDADE IÔNICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Nesta seção apresentaremos os resultados de condutividade iônica ( $\sigma$ ) em função da temperatura. As medidas de condutividade foram feitas numa célula especialmente construída, como discutido no capítulo 3. Alguns cuidados experimentais devem ser levados em conta, a fim de garantir resultados reproduzíveis e confiáveis. Em primeiro lugar, com o intuito de estudarmos a influência da história térmica das amostras nas medidas de condutividade, foram realizadas medidas em função da temperatura para dois ciclos completos. Os ciclos constituíam-se de duas etapas: uma primeira etapa com varredura crescente entre 25 e 100°C seguida de uma isoterma de 20min, e uma segunda etapa com varredura decrescente de 100 a 25°C. O limite superior de temperatura foi

definido levando-se em conta a degradação do sistema e a sua faixa de aplicação usual (~ 130°C).

Como pode ser visto, por exemplo, na figura 5.10 para a amostra 22% m/m, nenhuma histerese térmica entre os dois ciclos de aquecimento é observada, evidenciando a reprodutibilidade das medidas. Além disso, a ligeira histerese próxima à temperatura ambiente entre os ciclos de aquecimento e resfriamento é devido à perda de umidade no sistema.

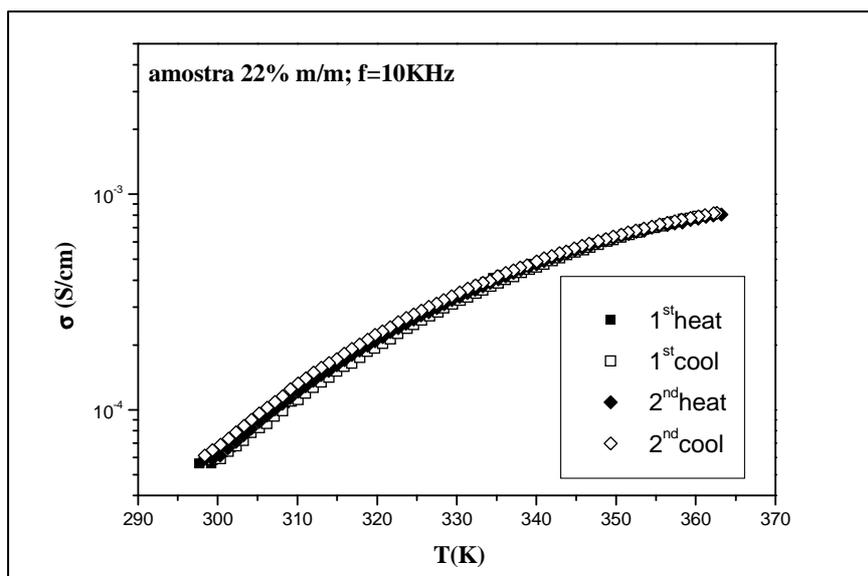


Figura 5.10 – Tratamento térmico para amostra de 22% m/m.

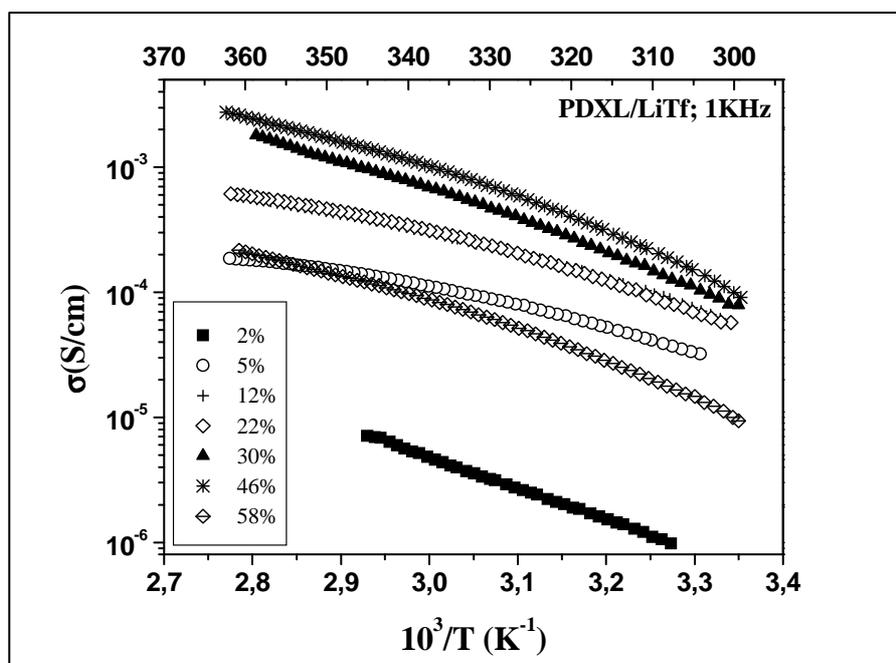
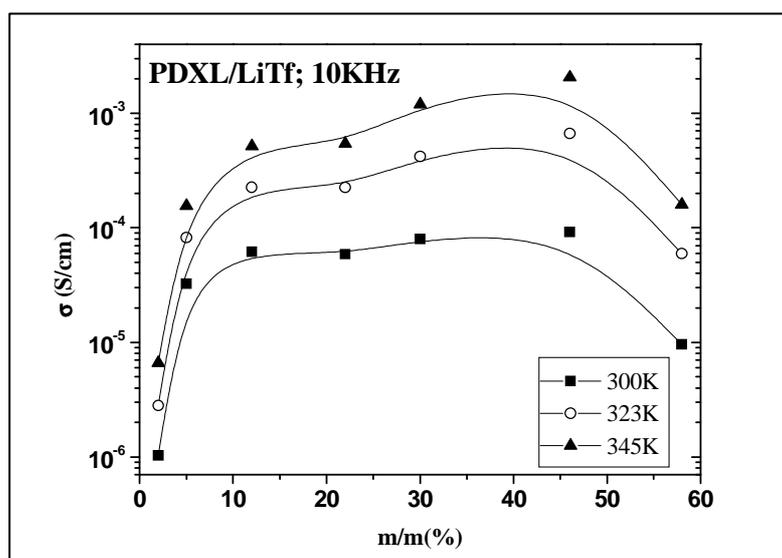


Figura 5.11 – Condutividade em função da temperatura recíproca para diversas concentrações.

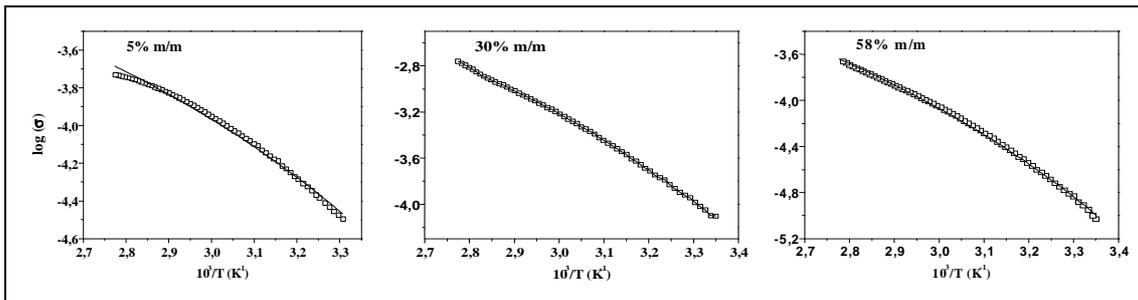
A seguir, discutiremos os dados de condutividade em função da temperatura  $\sigma(T)$ , correspondente ao segundo ciclo de aquecimento. A figura 5.11 mostra a dependência com a temperatura da condutividade iônica dos sistemas PDXL/LiTf em diferentes concentrações, representada em um gráfico de Arrhenius ( $\log \sigma \times 1/T$ ). Pode-se observar nesta figura que a condutividade cresce com o aumento da temperatura de aproximadamente uma ordem de grandeza entre 20 e 90°C. Esses valores de condutividade são duas ordens de grandeza maiores que os valores encontrados por G.G. Silva [5.2] para o sistema PDXL/LiTf ( $x = 20$  a 10) onde, por exemplo, para  $x = 12$  (ou 26% m/m), temos  $\sigma \sim 10^{-8}$  S/cm à temperatura ambiente, e  $\sigma \sim 10^{-6}$  S/cm a  $T \cong 345$ K. No trabalho citado na referência [5.2], as amostras foram estocadas durante meses a baixas temperaturas ( $T < 5^{\circ}\text{C}$ ), o que pode ter provocado rearranjos estruturais que provocam alterações na condutividade. Vale ressaltar que os valores de condutividade determinados neste trabalho encontram-se na faixa de condutividade obtida para sistemas a base de POE de alta massa molar ( $M_w \cong 10^6$  u.a.), como por exemplo, POE/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (12% m/m) [5.26, 5.27], onde  $\sigma \sim 10^{-4}$  S/cm para  $T=358$ K, e para sistemas a base de PPG ( $M_w \cong 4.000$ ) [5.28] na mesma faixa de concentração e temperatura.

A figura 5.12 mostra a dependência da condutividade iônica com a concentração de sal em três diferentes temperaturas. Como pode ser observado nesta figura, a condutividade aumenta rapidamente para baixas concentrações de sal ( $< 10\%$  m/m), mantém-se aproximadamente constante no intervalo (10 - 50% m/m) e diminui para as amostras muito concentradas ( $> 50\%$  m/m).



**Figura 5.12** - Condutividade em função da concentração para 3 temperaturas diferentes.

As curvas experimentais apresentadas na figura 5.11 foram ajustadas à relação VTF (equação 2.2), como pode ser visto pela curva contínua na figura 5.13. Os parâmetros de ajuste B (pseudo-energia de ativação),  $T_0$  (temperatura de transição vítrea ideal) e o fator pré-experimental,  $A$ , obtidos através do ajuste das curvas experimentais, estão representados em função da concentração na tabela 5.7. É importante ressaltar que os parâmetros B e  $T_0$  na relação VTF são bastante acoplados, ou seja, existem diversos pares de B e  $T_0$  que ajustam igualmente bem os dados experimentais. Desta forma, foi feita uma restrição no ajuste que consistiu em amarrar os valores de  $T_0$  com os valores medidos de  $T_g$ , uma vez que é sabido da literatura [5.29] que  $T_g - T_0 \sim 50-60K$ . Assim, verificamos que a relação  $\frac{T_g}{T_0} = 1,13$  fornece um bom ajuste para todas as amostras onde os valores de  $T_g$  são aqueles obtidos experimentalmente a partir dos termogramas de DSC (tabela 5.2).



**Figura 5.13** – Ajuste VTF para três amostras diferentes

**Tabela 5.7** – Parâmetros de ajuste VTF em função da concentração de sal.

x (% m/m)	A (S/cm <sup>-1</sup> K <sup>1/2</sup> )	B (x 10 <sup>-2</sup> eV)	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>g</sub> (K)
2	0.038	7.1	196	221
5	0.13	5.1	194	219
12	1.08	6.7	186	210
22	2.00	7.4	189	213
30	11.3	8.1	194	220
46	4.50	7.8	196	222
58	0.64	6.7	203	229

Podemos notar na tabela 5.7 que o parâmetro B praticamente não varia com a concentração. As diferenças nos valores de B, observados na tabela 5.7, estão dentro da

margem de erro na determinação deste parâmetro de ajuste. A variação dos valores de  $T_0$  mostrados na tabela 5.7 reflete, de fato, a dependência com a concentração de sal com a transição vítrea  $T_g$  medida diretamente por DSC. O valor do parâmetro pré-exponencial  $A$ , que está relacionado com o número de portadores de carga, aumenta com o aumento da concentração de sal no caso das amostras pouco concentradas, atinge um valor máximo para a amostra de 30% m/m e, acima desta concentração, diminui com a adição de sal no eletrólito. O comportamento do parâmetro  $A$  se assemelha de fato com a dependência da condutividade com a concentração de sal, mostrada na figura 5.12.

Podemos notar através dos parâmetros contidos na tabela 5.7 que temos três regimes de condução iônica na faixa de concentração estudada. Para baixas concentrações ( $x < 12\%$ ) o aumento no número de íons livres indica uma maior solubilidade do sistema e conseqüentemente, uma maior condução iônica. Em altas concentrações ( $x \geq 46\%$ ), temos uma diminuição no número de portadores livres e um aumento em  $T_0$ , indicando um enrijecimento da cadeia polimérica causada pela associação iônica, o que leva a uma queda na condução. Finalmente, para concentrações intermediárias ( $12 < x < 30\%$ ), observamos um aumento em  $A$ , indicando um processo de condução governado pelo número de portadores livres disponíveis. Os valores encontrados para  $\underline{B}$  e  $\underline{A}$  estão na faixa de eletrólitos de baixa massa molar (tetraglyme à PEG 6000) concordando com H.V.St.A. Hubbard *et al.* [5.29].

Um outro tipo de análise é feito usando o método Cole-Cole. Para isso, é necessário converter os dados obtidos por medidas direta de  $\underline{C}$  (capacitância) e  $\underline{G}$  (Condutância), tirados de um circuito paralelo, para  $X_S$  (reatância capacitiva) e  $R_S$  (resistência), correspondentes a um circuito série [5.30], ou seja:

$$X_S = \frac{X_P}{(1 + D^2)} \quad (5.1)$$

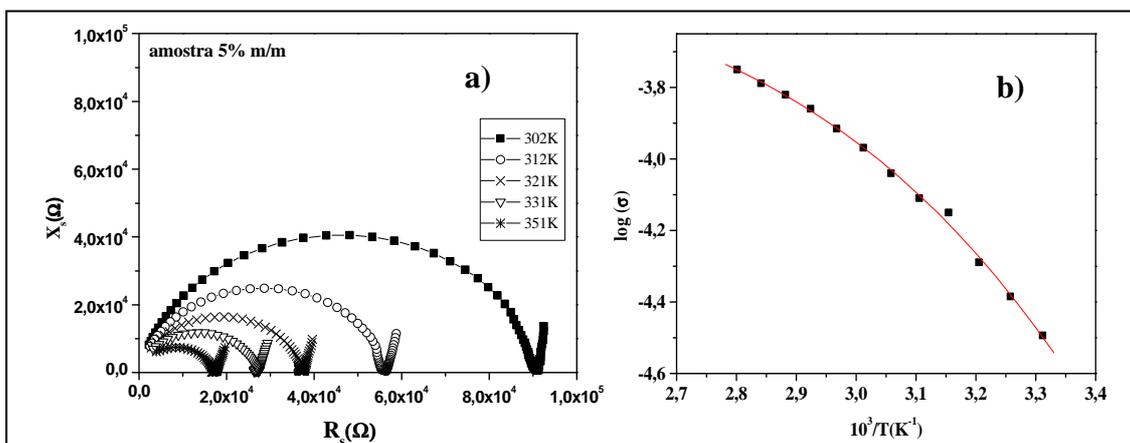
e

$$R_S = \frac{D^2}{(1 + D^2)} * \frac{1}{G} \quad (5.2)$$

onde: 
$$D = \frac{G}{\omega C_p}$$

De acordo com as equações acima, obtemos o diagrama Cole-Cole apresentado na figura 5.15 (a) para amostra de 5% m/m. Podemos notar que os semicírculos

apresentam-se rebaixados, indicando uma não homogeneidade da amostra. Podemos desta maneira obter o valor de  $R_s$  para cada amostra, plotá-lo em função da temperatura como na figura 5.15 (b) e ajustarmos a dependência com a temperatura de  $R_s$  usando a relação VTF. Os valores encontrados usando este segundo método são os mesmos encontrados na tabela 5.7.

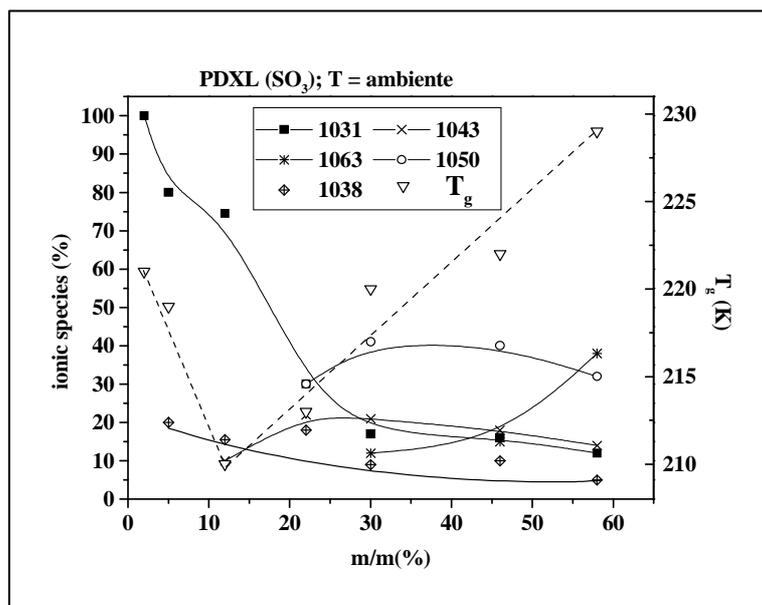


**Figura 5.15** – a) Plot Cole-Cole e b) condutividade em função da temperatura para a amostra 5% m/m

## 5.6 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção faremos uma comparação entre as análises feitas por diversas técnicas empregadas para a caracterizar o sistema PDXL/LiTf.

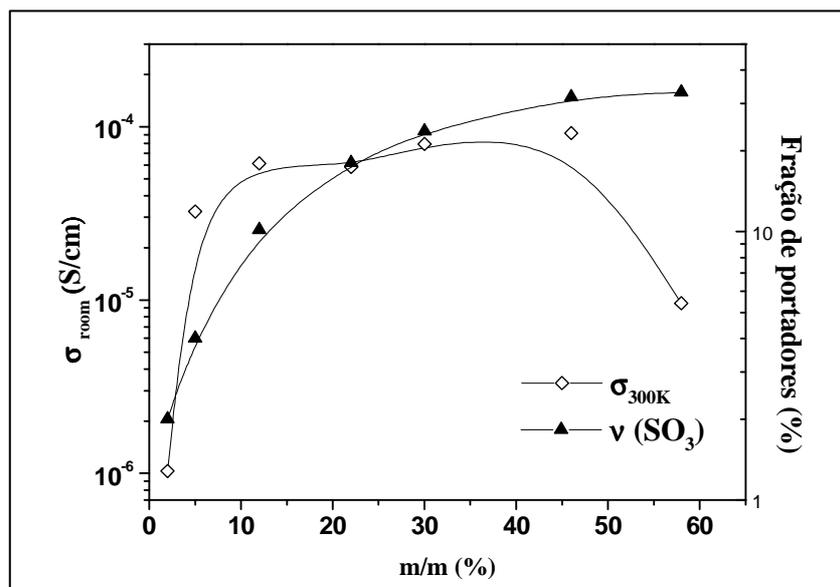
A figura 5.16 mostra a variação percentual das espécies iônicas e da temperatura de transição vítrea em função da concentração de sal nos eletrólitos. Com o aumento da concentração de sal, observamos que, abaixo de 12% m/m, temos uma diminuição de  $T_g$  e uma diminuição das espécies livres presentes no sistema. Para concentrações maiores que 22% m/m, a  $T_g$  aumenta e o número de espécies agregadas torna-se maior que o número de espécies livres. Esse aumento de  $T_g$  indica uma redução na flexibilidade da cadeia polimérica causada pela formação de "reticulação" intracadeia devido ao aparecimento de espécies agregadas.



**Figura 5.16** – Comparação DSC e Raman em função da concentração de sal.

Ao variarmos a concentração de sal no sistema PDXL/LiTf, observamos nas curvas DSC (ver figura 5.2 (a)) o aparecimento de picos endotérmicos entre 30 e 50°C, correspondentes a fusão de fases cristalinas do polímero, presentes até a concentração 12% m/m. A partir dessa concentração, para a faixa de temperatura analisada, temos somente a presença de fase amorfa, caracterizada unicamente pela  $T_g$ . Esses resultados são compatíveis com os dados de Raios X, onde observamos a presença de um sistema cristalino representado por picos Bragg estreitos até a concentração de 12% m/m, semelhantes a estrutura do polímero puro. Para concentrações entre  $22 \leq x < 46\%$  m/m, temos a presença de um sistema totalmente amorfo, indicado pela não existência de picos de Bragg. Para as concentrações de 46 e 58% m/m, os resultados de raios X demonstram a presença de uma estrutura cristalina rica em sal. A fusão desta estrutura não foi observada na DSC, devido ao fato da degradação do eletrólito ocorrer em torno de 170°C, como estabelecido pelas análises de TG. Assim, a fusão dessa fase cristalina rica em sal, deve ocorrer acima de 170°C.

Com o aumento da concentração de sal, temos um aumento de espécies carregadas que são um dos fatores que estabelecem a condução iônica nos eletrólitos poliméricos. Sabendo-se que a condutividade iônica ( $\sigma$ ) é proporcional ao número de portadores de carga, a figura 5.17 apresenta os valores de condutividade iônica e a fração de espécies carregadas em função da concentração de sal para o sistema PDXL/LiTf. A fração de espécies carregadas foi calculada como o produto da proporção relativa dos ânions livres e tripletos pela concentração do sal.



**Figura 5.17** – comparação da condutividade e Raman em função da concentração.

A figura 5.17 mostra que, para concentrações mais baixas de sal ( $x \leq 12\%$  m/m), a fração de espécies carregadas aumenta com a concentração de sal, sendo acompanhada pelo aumento em  $\sigma$ . Na faixa de concentração  $12 \leq x \leq 46\%$  m/m, temos um patamar constante para  $\sigma$  e para a fração de espécies carregadas. Para  $x > 46\%$  m/m, notamos uma diminuição da condutividade enquanto que a fração de espécies carregadas determinada nos experimentos Raman permanece praticamente constante. A diferença entre as curvas de condutividade e fração de espécies carregadas é devido ao fato de termos considerado a mobilidade iônica como sendo constante. Desta forma podemos ver que, para  $x \leq 30\%$  m/m, temos a condução iônica dominada pela fração de espécies carregadas no sistema, e para  $x > 30\%$  m/m, o decréscimo da mobilidade iônica deve ser a grande limitação para a condução iônica, já que apesar do número de espécies carregadas aumentar, a condução cai drasticamente. Nesse regime de concentração de sal, temos uma grande variação macroscópica da viscosidade do sistema. É sabido que a mobilidade iônica nos eletrólitos poliméricos é fortemente determinada pela movimentação das cadeias poliméricas. O decréscimo da mobilidade iônica para as amostras altamente concentradas pode ser explicado pelo enrijecimento das cadeias poliméricas, conforme evidenciado em nossos estudos por difração de raios X, e também pelo aumento de  $T_g$ .

## REFERÊNCIAS

- [5.1] A. Benkhira, E. Franta e J. François "Macromolecules", **25**, 5697 (1992)
- [5.2] G. Goulart Silva "Tese de Doutorado", Grenoble, França (1992)
- [5.3] R.A. Silva, G. Goulart Silva e M.A. Pimenta, "Appl. Phys. Lett.", **67 (22)**, 3352 (1995)
- [5.4] R.A. Silva "Tese de Mestrado", UFMG (1993)
- [5.5] Polymer Handbook; 3th edition, Eds.: J.Brandrup e E.H. Immergut
- [5.6] C.A. Furtado "Tese de Doutorado", UFMG (1998)
- [5.7] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno e P. Rigaud "Solid State Ionics", **11**, 91 (1983).
- [5.8] P.G. Bruce, S.A. Campbell. P. Lightfoot, M.A. Mehta "Solid State Ionics", **78**, 191 (1995).
- [5.9] D. Fauteaux "Polymer Electrolytes Reviews-2", ed. J.R. MacCallum e C.A. Vincent, Elsevier, New York, 1989.
- [5.10] J.L. Koenig e A.C. Angood "J. Polymer Science - Part A2", **8**, 1787 (1970)
- [5.11] J. Maxfield e I.W. Shepherd "Polymer", **16**, 505 (1975)
- [5.12] B. Sander, J. Tübke, S. Wartewig e S. Shashkov "Solid State Ionics", **83**, 87 (1996)
- [5.13] F. Gray "Solid Polymer Electrolytes", VCH, Cambridge (1991)
- [5.14] S. Schantz, J. Sandahl, L. Börjesson e L.M. Torell "Solid State Ionics", **28-30**, 1047 (1988)
- [5.15] J.R. Stevens e P. Jacobsson "Can. J. Chem", **69**, 1980 (1991)
- [5.16] W. Huang e R. Frech "Polymer", **35 (2)**, 235 (1994)
- [5.17] X.Q. Yang, H.S. Lee, L. Hanson, J. McBreen e Y. Okomato "J. Power Sources", **54**, 198 (1995)
- [5.18] A. Brodin, B. Mattsson, K. Nilsson, L.M. Torell e J. Hamara "Solid State Ionics", **85**, 111 (1996).
- [5.19] S.J. Johnston, I.M. Ward, J. Cruickshank e G.R. Davies "Solid State Ionics", **90**, 39 (1996).
- [5.20] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce e C.A. Vincent "Chem. Commun.", 157 (1997).
- [5.21] A. Ferry "J. Phys. Chem. B", **101**, 150 (1997).

- [5.22] A. Ferry, G Orädd e P. Jacobsson "J. Chem. Phys.", **108**, 7426 (1998).
- [5.23] R. Frech, S. Chintapalli, P.G. Bruce e C.A. Vincent "Macromolecules", **32**, 808 (1999).
- [5.24] A. Bakker, J. Lindgren e K. Hermansson "Polymer", **37 (10)**, 1871 (1996)
- [5.25] S. Chintapalli e R. Frech "Electrochimica Acta", **43 (10-11)**, 1395 (1998)
- [5.26] C.D. Robitaille e D. Fauteaux "J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology", **133 (2)**, 315 (1986)
- [5.27] D. Fauteaux, J. Prud'Homme e P.E. Harvey "Solid State Ionics", **28-30**, 923 (1988)
- [5.28] I. Albinsson, B.-E Mellander e J.R. Stevens "J. Chem. Phys", **96 (1)**, 681 (1992)
- [5.29] H.V.St.A. Hubbard, J.P. Southall, J.M. Cruickshank, G.R. Davies e I.M. Ward "Electrochimica Acta", **43 (10-11)**, 1485 (1998)
- [5.30] Vera V. Daniel "Dielectric Relaxation", Academic Press, Londres e New York, 1967

## CAPÍTULO 6 – SISTEMA TRIBLOCO (PEG-PPG-PEG)/LiTf.

### 6.1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos o estudo do sistema Tribloco (PEG-PPG-PEG)/LiTf através da espectroscopia Raman, análise térmica e condutividade iônica. Este estudo é de grande importância pois não há nenhum estudo sistemático na literatura, deste sistema com as técnicas empregadas neste trabalho.

### 6.2 – ANÁLISES TÉRMICAS

#### 6.2.1 – Estabilidade Térmica das Amostras

As amostras foram preparadas utilizando-se o sal Trifluorometanosulfonato de lítio,  $LiCF_3SO_3$  (Aldrich), dissolvido no copolímero *bloco* PEG - *bloco* PPG - *bloco* PEG, Tribloco, de massa molecular ponderal média ( $M_w$ ) de 2.800 u.a., numa faixa de composições de 12 a 58 m/m (%) de sal, à temperatura ambiente. As amostras foram secas sob vácuo ( $P \sim 1,3 \times 10^{-1}$  bar), a 60°C durante aproximadamente 2 dias, e estocadas em dessecador.

A Figura 6.1 apresenta as curvas da análise termogravimétrica que indicam etapas de degradação dos sistemas Tribloco, Tribloco/LiTf e LiTf puro com a temperatura. Nota-se que a degradação deste sistema ocorre em um intervalo pequeno de temperatura entre 350°C e 450°C, evidenciando assim uma larga faixa de temperatura na qual o eletrólito permanece estável termicamente.

Analisando os termogramas, como feito para o sistema PDXL/LiTf, notamos uma primeira perda de massa ocorrendo abaixo de 150°C, associada à evaporação de umidade presente nas amostras. Em seguida, pode ser observado a presença de dois mecanismos de degradação, um por volta de 350°C, correspondendo a degradação do polímero, e outro acima de 350°C, referente a degradação do complexo polímero/sal e/ou sal puro.

A amostra mais concentrada em sal (58%) sofre a primeira degradação mais rapidamente que as outras. É interessante notar que a temperatura de degradação do polímero cai muito pouco com a adição de sal, indicando, possivelmente uma baixa

interação polímero/sal. Assim, o sistema permanece termicamente estável abaixo de 300°C.

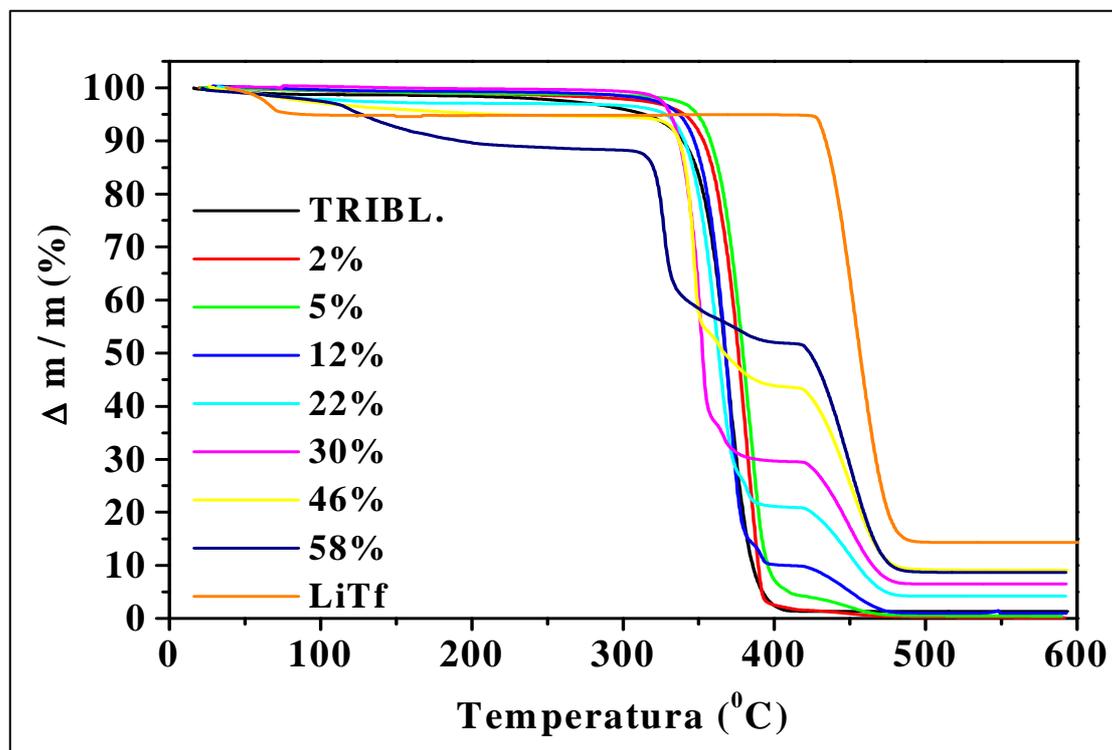


Figura 6.1 – Curvas de TG obtidas para o Tribl./LiTf.

### 6.2.2 – Transições de Fase

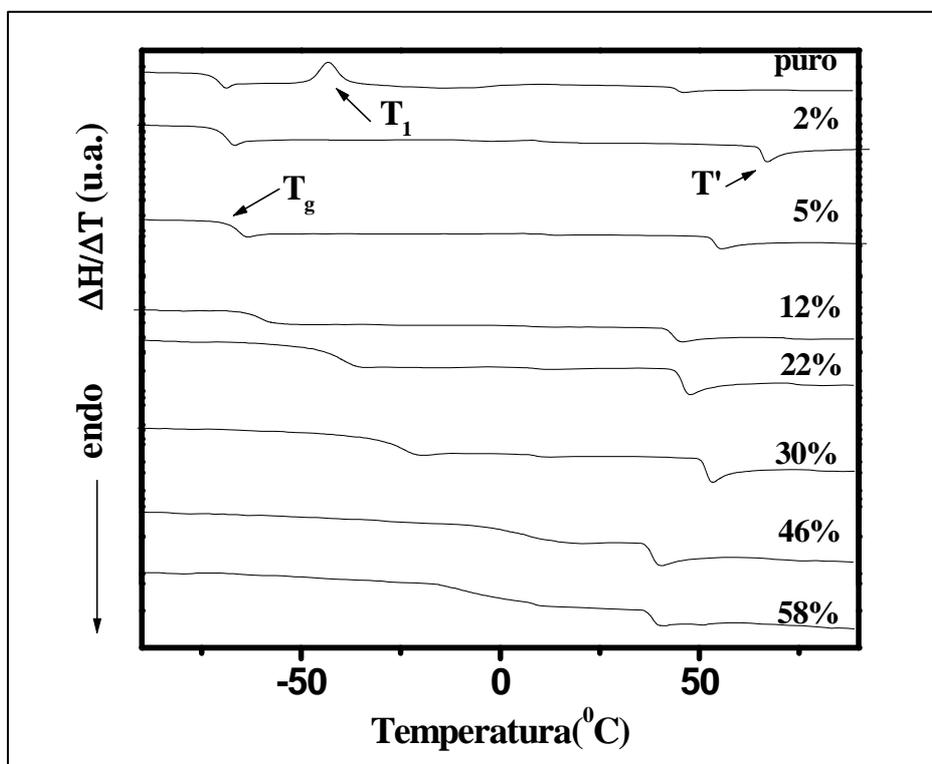
As curvas DSC, apresentadas na Figura 6.2, indicam a presença de anomalias associadas às temperaturas  $T_g$ ,  $T_1$  e  $T'$ .

Observa-se um aumento de  $T_g$  com a introdução de sal até a concentração de 46% (-75 a -7°C). Esse resultado é análogo ao encontrado nos sistemas PDXL/LiTf e interpretado como sendo devido ao enrijecimento da cadeia polimérica associado às interações com o sal. Para a amostra de 58% m/m observamos um grande alargamento e desdobramento de sua  $T_g$ , indicando uma provável separação de fase.

Um pico exotérmico ( $T_1$ ) aparece no termograma do polímero puro a -42°C. A origem deste pico ainda não é totalmente clara e parece estar associado ao fato de ter sido feita uma varredura muito rápida (10°C/min) no sistema.

O pico endotérmico ( $T'$ ) que também aparece neste sistema pode estar relacionado ao fenômeno de relaxação, como discutido no caso do eletrólito polimérico PDXL/LiTf. Vale ressaltar que esse polímero é amorfo e, portanto, não é esperado nenhum pico de calor latente de fusão nas curvas DSC. Os picos correspondentes a  $T'$

podem ser, portanto, devidos à variação da entropia no sistema, associada às mudanças conformacionais nas cadeias (congelamento de graus de liberdade de conformação aleatórias de temperaturas mais altas).



**Figura 6.2** - Curvas típicas de DSC obtidas para o sistema Tibl./LiTf (2ª varredura).

A tabela 6.1 apresenta o valor das principais anomalias observadas nas curvas DSC em função da concentração de sal.

**Tabela 6.1** - Valores de  $T_g$ ,  $T'$  para o sistema Tribloco/LiTf

x(% m/m)	$T_g$ (°C)	$T'$ (°C)
Puro	-75	45
2	-72	65
5	-69	55
12	-67	35
22	-49	43
30	-32	53
46	-7	38
58	-17 e 7	37

### 6.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas de Raios X para o polímero puro, para os sistemas complexados ( $x = 2$  a 58% m/m) e para sal triflato de lítio puro. As medidas foram feitas com as amostras presas por um filme de PVC a um porta amostra de quartzo, uma vez que elas são totalmente líquidas.

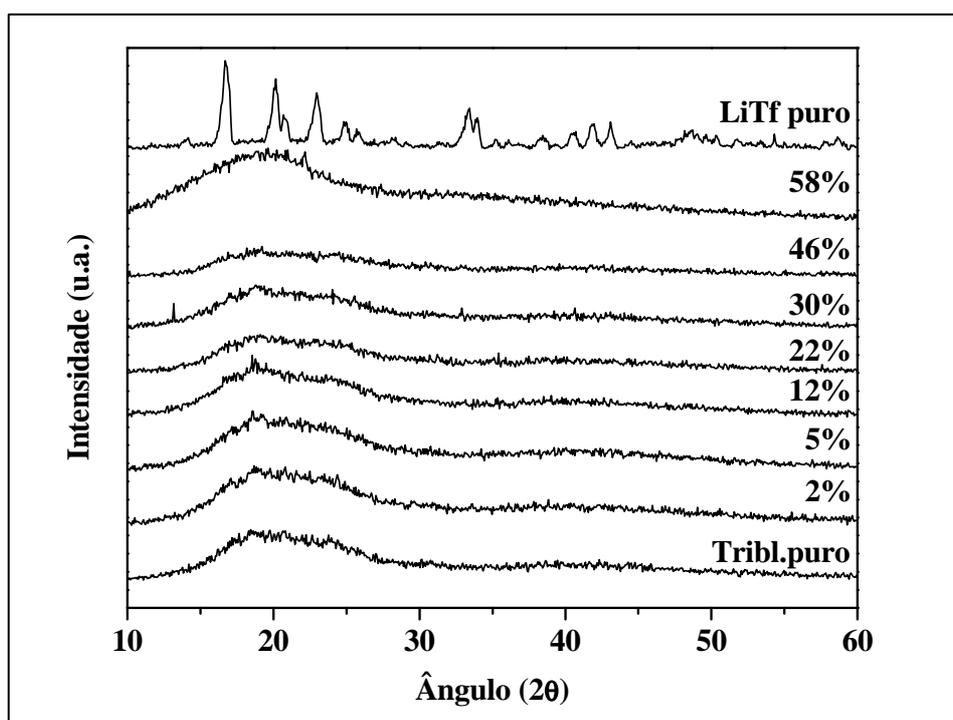


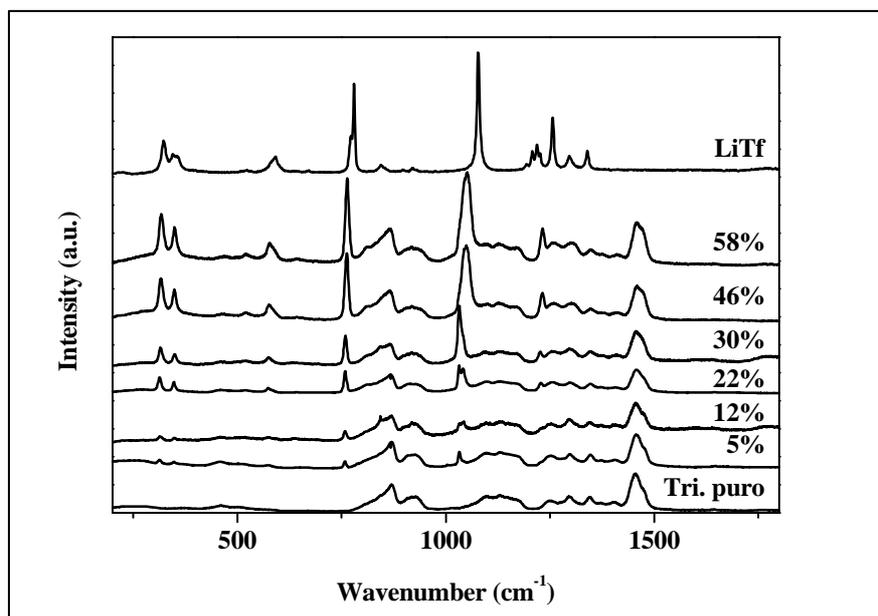
Figura 6.3 - Difratogramas de Raios X para o sistema Tribl./LiTf

Analisando o difratograma do polímero puro na Figura 6.3, observamos a presença de uma banda muito larga, característica de um sistema totalmente amorfo. Para as amostras  $2 \leq x \leq 46\%$  m/m, observamos que esta banda larga entre  $\sim 15$  e  $30^\circ$  (em  $2\theta$ ) apresenta-se assimétrica, indicando a presença de duas bandas distintas dentro desse envoltório. Isto indica, provavelmente, a separação distinta dos blocos polióxido de etileno (POE) e polióxido de propileno (POP), presentes no tribloco. Além disso, sabemos da literatura [6.1-6.3] que o POE é semicristalino ( $\sim 80\%$  de cristalinidade) à temperatura ambiente, o que sugere que a banda mais estreita, centrada em  $19,6^\circ$  deva estar relacionada a esse bloco presente no tribloco. Com o aumento da concentração de sal, observamos sempre um aumento na largura dessas bandas, o que demonstra o caráter totalmente amorfo dos sistemas.

## 6.4 – ESPESTROSCOPIA RAMAN

### 6.4.1 – Estudo Raman à Temperatura Ambiente

A Figura 6.4 apresenta os espectros Raman do tribloco puro e dos sistemas Trib1./LiTf para  $5 \leq x \leq 58\%$  m/m. O espectro do sal puro em presença de umidade também é apresentado. A faixa espectral escolhida foi de  $200\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ . Os procedimentos experimentais adotados na obtenção destes espectros são os mesmos discutidos no capítulo anterior (seção 5.4).

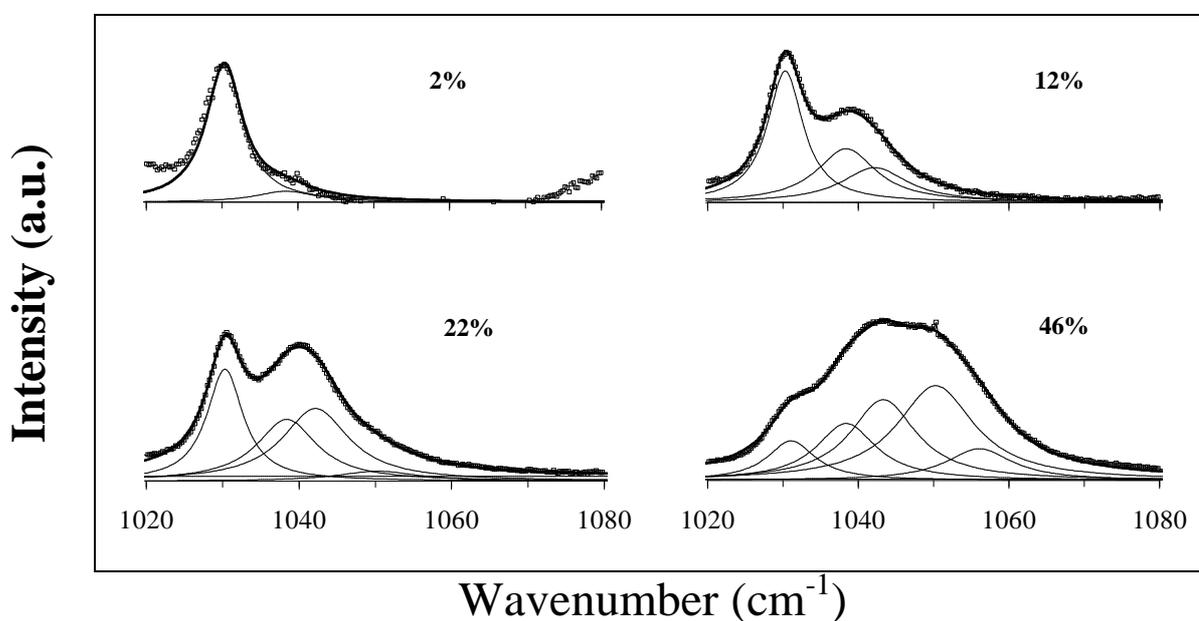


**Figura 6.4** – Espectros Raman do sistema Trib1./LiTf na faixa de  $200\text{-}1800\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente.

As atribuições das bandas do polímero tribloco são similares às aquelas atribuídas ao PDXL puro, levando-se em consideração que os constituintes dos dois sistemas são os mesmos, a exceção de um  $\text{-CH}_3$  acoplado neste copolímero. As bandas referentes a este grupo encontram-se na região entre  $1300$  e  $1400\text{cm}^{-1}$ . As bandas mais intensas referentes ao sal, em torno de  $760\text{cm}^{-1}$ ,  $1033\text{cm}^{-1}$  e  $1246\text{cm}^{-1}$ , se alargam com o aumento da concentração de sal, indicando um aumento das espécies iônicas associadas (agregadas). Vamos a seguir discutir os diferentes tipos de interações reveladas pelos espectros Raman.

### 6.4.2- Interação Íon-Íon

O estudo da interação iônica nesse sistema é realizado através do ajuste da banda associada ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  que é o mais sensível aos fenômenos de agregação iônica, e da banda associada ao modo de estiramento da ligação C-S ( $\nu(\text{CS})$ ). A Figura 6.5 apresenta o ajuste da banda associada ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$ , na região entre  $1020\text{-}1080\text{cm}^{-1}$  para as concentrações em sal de 2%, 12%, 22% e 46% m/m. Estas bandas foram ajustadas com uma soma de Lorentzianas, considerando que o polímero puro não apresenta picos nessa região. O procedimento é o mesmo que foi adotado para os sistemas discutidos nos capítulos 4 e 5.

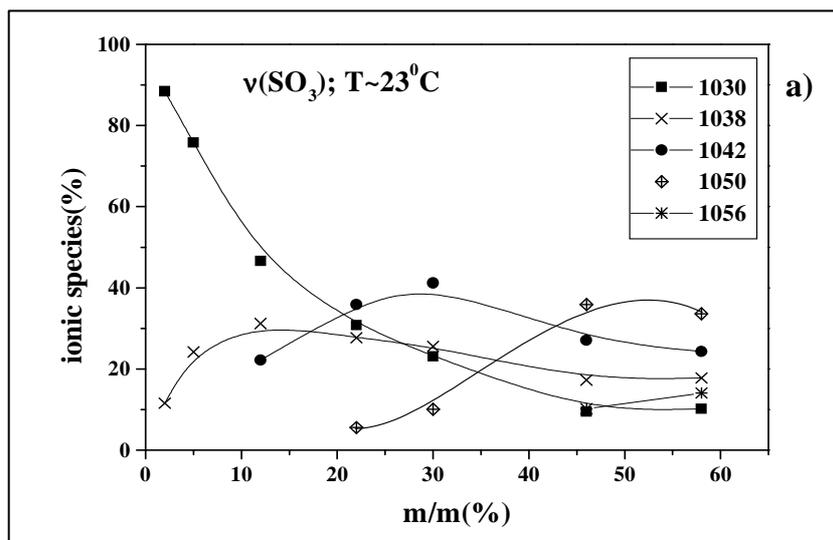


**Figura 6.5** – Picos Raman associados ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  para diferentes. concentrações de sal, ajustados pela soma de Lorentzianas.

Podemos observar na Figura 6.5 que, para as amostras com concentrações mais baixas de sal ( $x < 12\%$  m/m), a banda associada ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  é ajustada com duas Lorentzianas centradas em  $(1030 \pm 1)$  e  $(1038 \pm 1) \text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Para  $12 < x \leq 30\%$  m/m, é necessário acrescentar mais duas Lorentzianas: uma em  $(1042 \pm 1)$  e outra em  $(1050 \pm 1) \text{cm}^{-1}$ . Para as amostras mais concentradas ( $x \geq 46\%$ ) uma quinta Lorentziana, centrada em  $1056 \text{cm}^{-1}$  é introduzida no ajuste da banda referente ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$ . Assim, como já discutido no capítulo 5, a primeira Lorentziana é atribuída aos

íons livres e pares iônicos separados por solvente (polímero), e a segunda Lorentziana está associada aos pares iônicos presentes na matriz polimérica. Finalmente, os picos em 1042, 1050 e 1056  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados aos tripletos negativos, positivos e espécies associadas maiores, respectivamente.

Podemos observar na Figura 6.6 a evolução da proporção relativa de cada espécie iônica em função da concentração de sal, determinadas a partir das áreas relativas das curvas Lorentzianas que ajustam a banda  $\nu(\text{SO}_3)$  dos sistemas Tribl./LiTf.

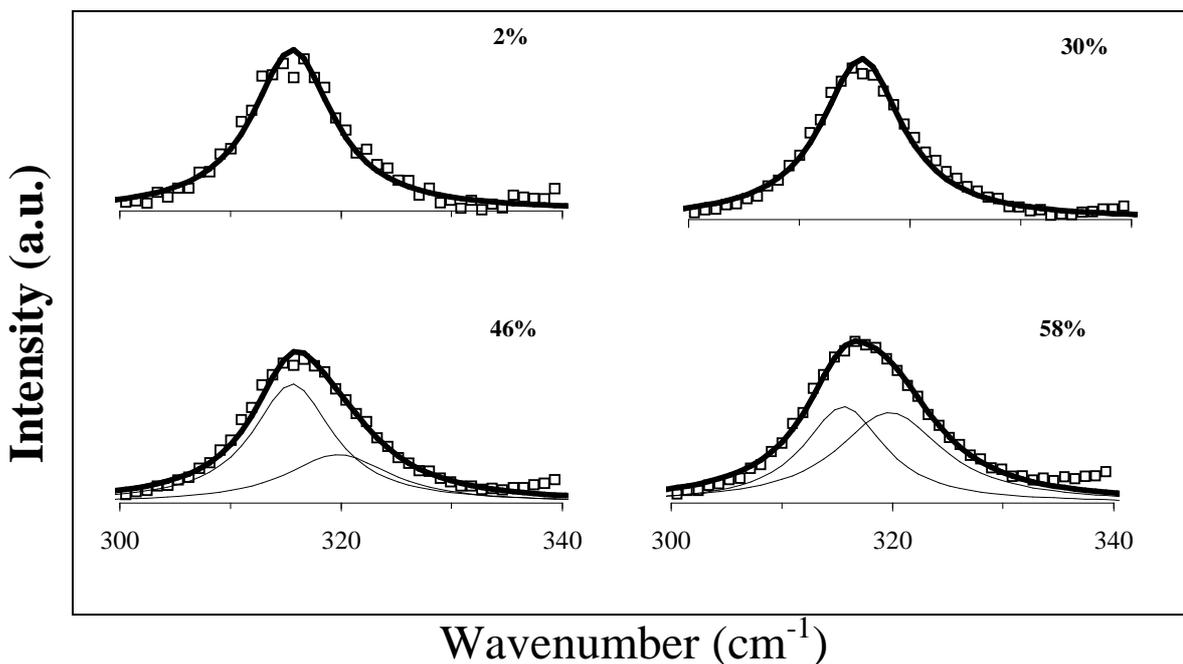


**Figura 6.6** – Área relativa das bandas Raman em função da concentração de sal.

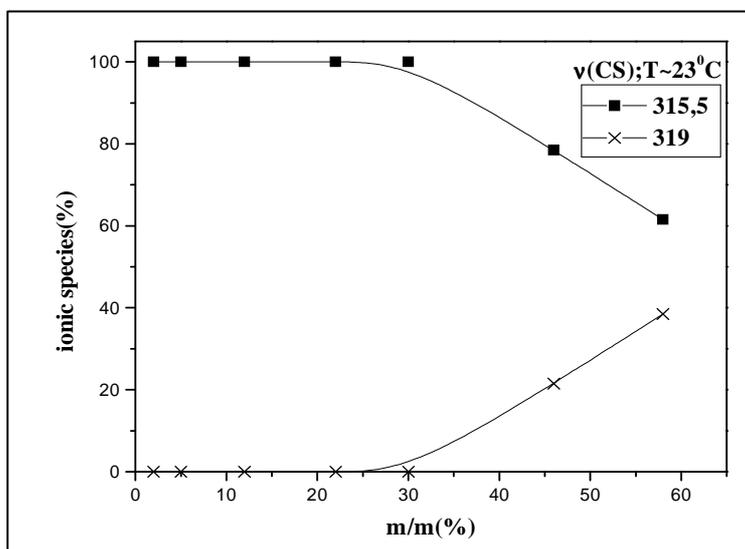
Como podemos ver na Figura 6.6.(a), a proporção de cargas livres ( $1030\text{cm}^{-1}$ ) é dominante nos compostos para  $x \leq 12\%$  m/m. Ela decresce rapidamente nesta faixa de baixas concentrações e este decréscimo é acompanhado pelo aumento na proporção de pares iônicos ( $1038\text{cm}^{-1}$ ). A proporção de pares iônicos satura por volta de  $12\%$  m/m e diminui no caso dos sistemas mais concentrados. A saturação dos pares iônicos coincide com o aparecimento dos tripletos negativos ( $1042\text{cm}^{-1}$ ). Entre  $22 \leq x \leq 30\%$  m/m, os tripletos negativos estão em maior proporção e aumentam com a concentração de sal. A partir de  $x = 46\%$  m/m, o pico a  $1050\text{cm}^{-1}$  passa a ser o dominante no espectro, e um quinto pico surge ( $1056\text{cm}^{-1}$ ) e aumenta de intensidade com o aumento da concentração de sal.

Uma outra banda interessante no espectro Raman corresponde ao modo de estiramento simétrico  $\nu(\text{CS})$ , centrado na região entre  $300\text{-}340\text{cm}^{-1}$ , e traz informações complementares sobre os fenômenos de agregação iônica. A Figura 6.7 mostra a evolução desta banda com o aumento da concentração de sal, e seu ajuste com uma ou

duas Lorentzianas. A Figura 6.8 mostra a evolução das áreas relativas das duas Lorentzianas.



**Figura 6.7** – Picos Raman associados ao modo  $\nu(\text{CS})$  para diferentes concentrações de sal, ajustados pela soma de Lorentzianas.



**Figura 6.8** – Área relativa das espécies iônicas em função da concentração de sal.

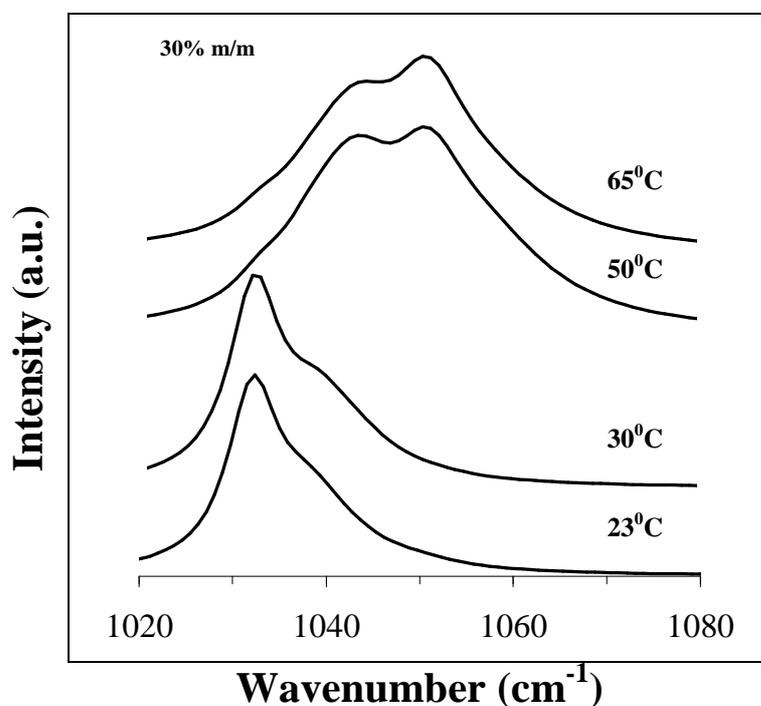
Podemos notar que, para  $x \leq 30\%$  m/m temos somente um pico em  $316\text{cm}^{-1}$ . Para concentrações maiores que esta, um novo pico aparece em torno de  $319\text{cm}^{-1}$  e aumenta de intensidade com o aumento da concentração do sal. O aparecimento deste segundo pico na banda do modo  $\nu(\text{CS})$  é provavelmente devido ao acoplamento das

vibrações de estiramento da ligação C-S de dois ou mais ânions triflatos. No caso de dois osciladores acoplados, temos o aparecimento de dois novos modos, o simétrico e o anti-simétrico, que correspondem às vibrações em fase e fora de fase dos dois osciladores.

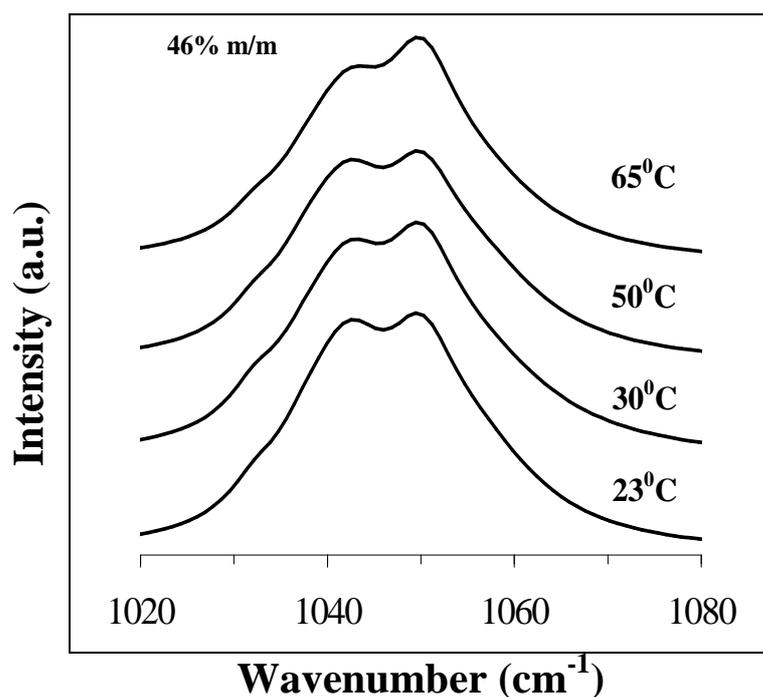
Comparando a Figura 6.8 com a Figura 6.6, notamos que o aparecimento do pico em  $319\text{cm}^{-1}$  coincide com o aparecimento do pico em  $1056\text{cm}^{-1}$ . Este resultado sugere que o pico em  $1056\text{cm}^{-1}$ , encontrado no ajuste da banda  $\nu(\text{SO}_3)$ , esteja associado a um agregado iônico superior, no qual pelo menos dois ânions triflatos estejam significativamente próximos e, portanto, acoplados.

### 6.4.3 – Estudo Raman com Variação de Temperatura

Nesta seção, apresentaremos os resultados Raman com a temperatura para o sistema TribI./LiTf, analisando novamente o modo  $\nu(\text{SO}_3)$ . Os procedimentos de obtenção dos espectros e o ajuste destas bandas são os mesmos relatados no capítulo 5 para o sistema PDXL/LiTf. A fim de discutir os resultados Raman com a temperatura, escolhemos duas concentrações de sal (30% e 46% m/m) pois, como visto através das Figuras 6.5 a 6.8, estas concentrações apresentam maiores associações iônicas com o aumento da concentração de sal.

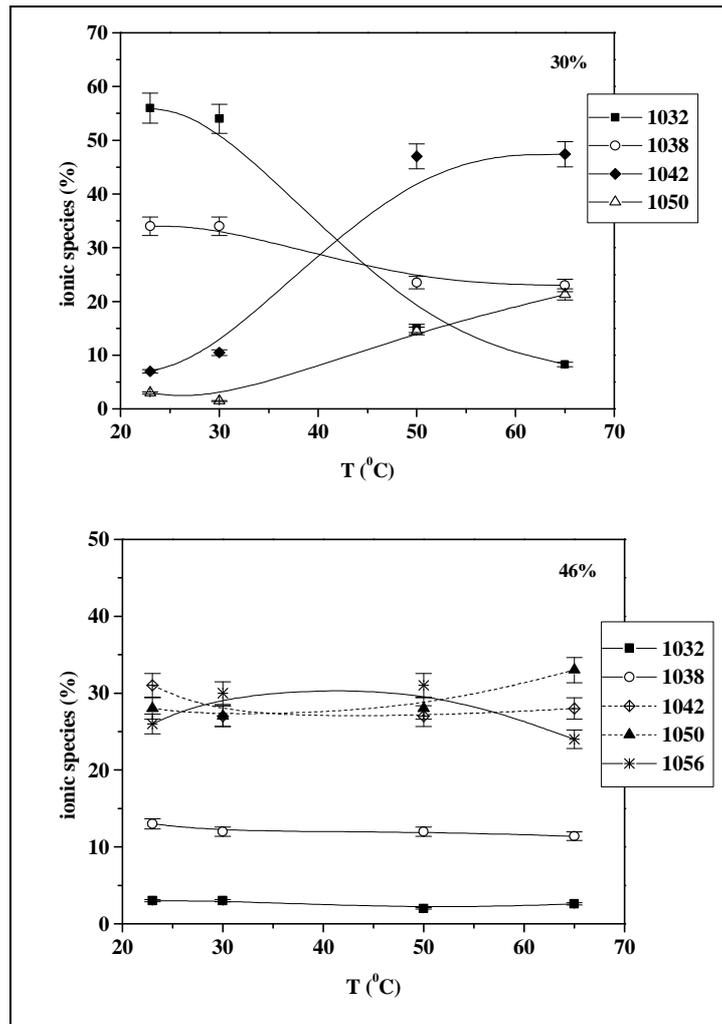


**Figura 6.9** – Bandas Raman associadas ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  em função da temperatura para a amostra de 30% m/m.



**Figura 6.10** – Bandas Raman associadas ao modo  $\nu(\text{SO}_3)$  em função da temperatura para a amostra de 46% m/m.

As Figuras 6.9 e 6.10 mostram a evolução da banda  $\nu(\text{SO}_3)$  para as amostras de 30% e 46% m/m em função da temperatura. Podemos observar na Figura 6.9, um grande alargamento dessa banda com o aumento da temperatura para a amostra de 30% m/m em especial para temperaturas acima de 50°C. Já na Figura 6.10, referente a amostra de 46% m/m, o alargamento da banda com o aumento da temperatura é menos pronunciado. A fim de tentarmos observar com mais clareza o que está acontecendo, a Figura 6.11 apresenta a evolução da proporção das espécies iônicas associadas em função da temperatura para as amostras de 30 e 46% m/m.

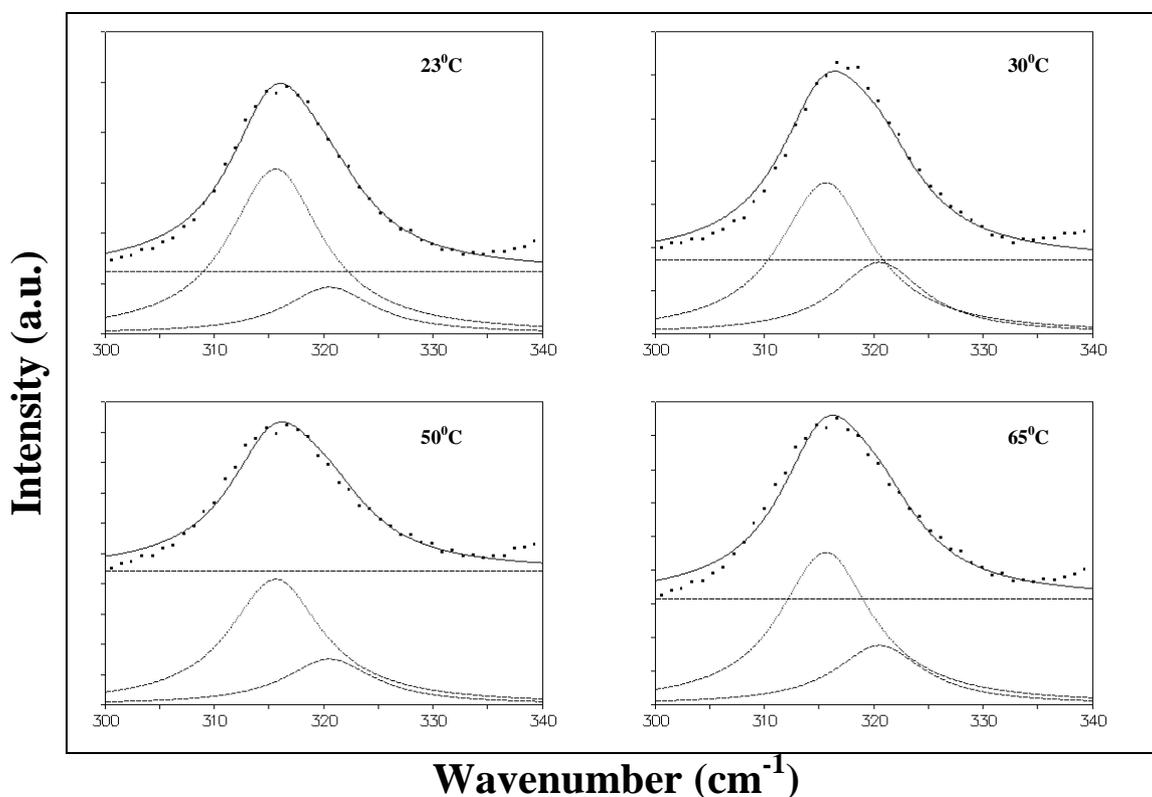


**Figura 6.11** – Espécies associadas em função da temperatura para as amostras de 30 e 46% m/m para o modo  $\nu(\text{SO}_3)$ .

Podemos notar na Figura 6.11 que, a proporção de cargas livres ( $1032\text{cm}^{-1}$ ) para a amostra de 30% m/m cai de 55% à  $T\sim 23^\circ\text{C}$  para 8% à  $T\sim 65^\circ\text{C}$ , enquanto que para a amostra de 46% m/m, esta se mantém em  $\sim 3\%$  em toda a faixa de temperatura medida. O mesmo efeito é observado para os pares iônicos ( $1038\text{cm}^{-1}$ ) nas duas concentrações. Já as espécies associadas maiores, correspondentes aos picos de  $1042$  e  $1050\text{cm}^{-1}$ , aumentam muito com a temperatura para a amostra de 30% m/m. Para temperaturas superiores a  $30^\circ\text{C}$ , observamos na amostra de 46% m/m (Figura 6.11-b) um ligeiro decréscimo na banda de  $1056\text{cm}^{-1}$ , e um correspondente aumento nas bandas imediatamente inferiores ( $1042$  e  $1050\text{cm}^{-1}$ ).

A Figura 6.12, apresenta o ajuste da banda  $\nu(\text{CS})$  para a amostra de 46% m/m para as temperaturas estudadas. Podemos notar que as intensidades relativas dos dois picos não variam com o aumento da temperatura. Este resultado está de acordo com a

análise da banda  $\nu(\text{SO}_3)$  para a amostra de 46% m/m, que mostra uma pequena dependência com a temperatura. No caso da amostra de 30% m/m, a banda  $\nu(\text{CS})$  é sempre ajustada por apenas uma Lorentziana.



**Figura 6.12** – Bandas Raman associadas ao modo  $\nu(\text{CS})$  em função da temperatura para a amostra de 46% m/m.

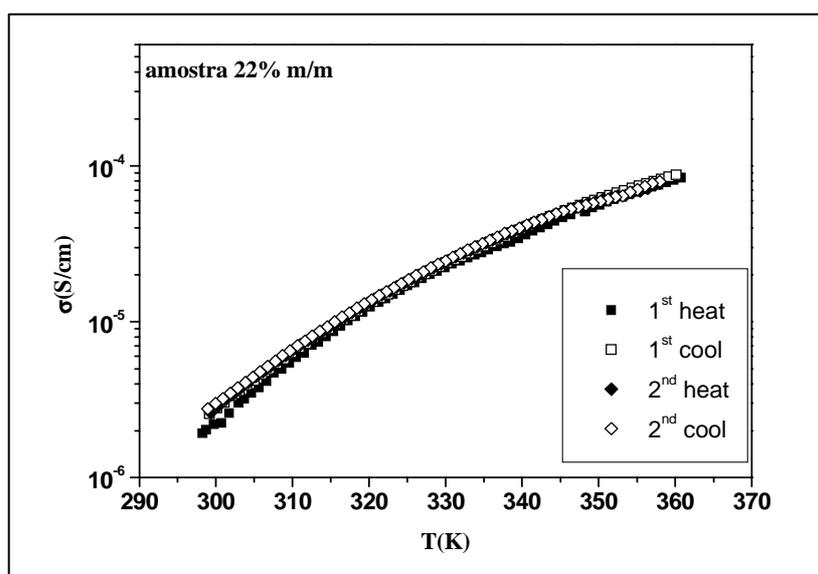
#### 6.4.4 – Estudo no Tempo dos Espectros Raman

Como foi dito no capítulo anterior, o tempo tem uma grande influência na análise das bandas Raman para os eletrólitos poliméricos. Se compararmos a Figura 6.11 (anteriores) com a Figura 6.6 (atuais) à temperatura ambiente, notamos diferenças entre as proporções relativas de cada pico entre uma medida e outra com defasagem temporal de ~18 meses. Para a amostra de 30% m/m observamos a diminuição na proporção de íons livres e pares iônicos e um aumento na formação dos tripletos positivos. No caso da amostra de 46% m/m observamos a dissolução de espécies associadas maiores em espécies livres e pares iônicos com o passar do tempo. Este resultado está provavelmente associado à presença de umidade nesta amostra, levando ao aumento da dissociação do sal.

## 6.5 – CONDUTIVIDADE IÔNICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Nesta seção, apresentaremos os resultados de condutividade iônica ( $\sigma$ ) em função da temperatura. As medidas de condutividade foram feitas usando os mesmos procedimentos apresentados no capítulo 5.

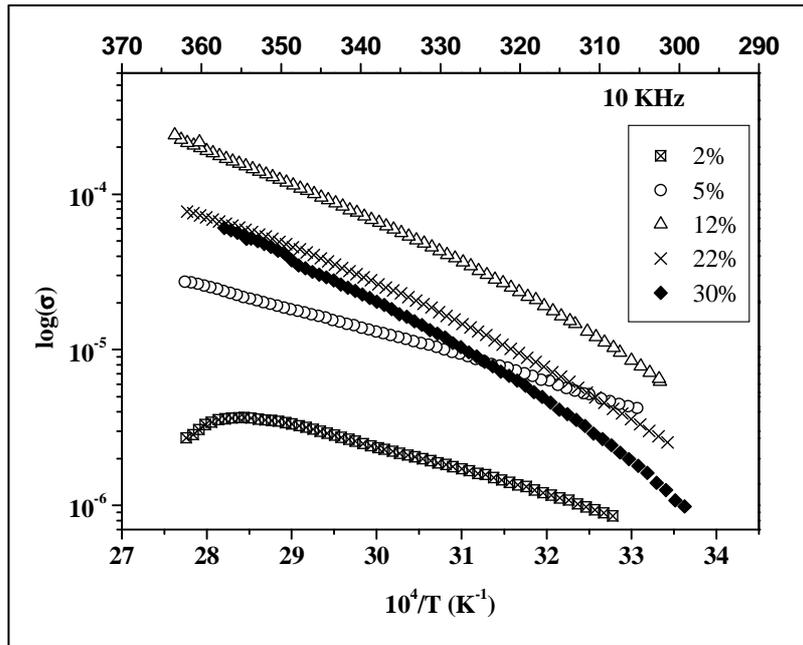
Em primeiro lugar, com o intuito de estudarmos a influência da história térmica das amostras nas medidas de condutividade, foram realizadas medidas em função da temperatura para dois ciclos completos como se segue: de  $T \sim 23^\circ\text{C}$  até  $100^\circ\text{C}$  seguido de uma isoterma de 20min e, de  $T = 100^\circ\text{C}$  até a temperatura ambiente. Como pode ser visto na Figura 6.13 para a amostra de 22% m/m, nenhuma histerese térmica entre os dois ciclos de aquecimento e resfriamento é observada, evidenciando a reprodutibilidade das medidas.



**Figura 6.13** – Tratamento térmico para a amostra de 22% m/m;  $f = 10\text{KHz}$

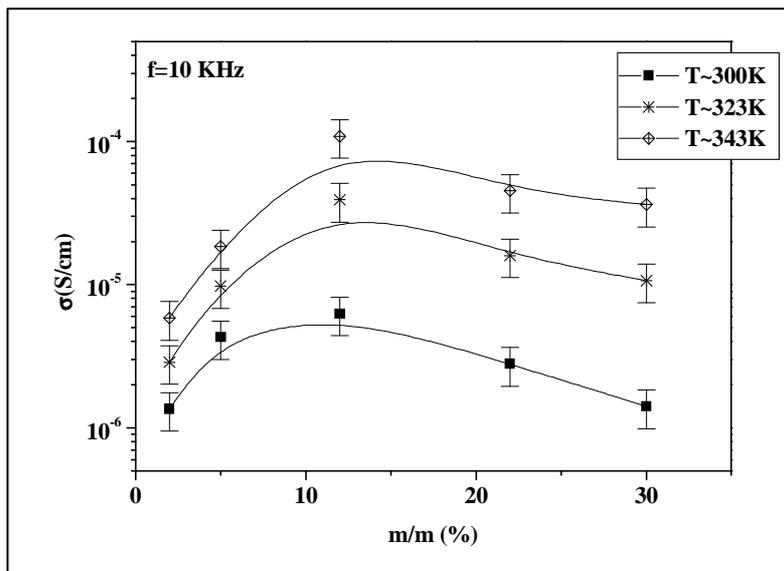
A seguir, apresentaremos os dados de condutividade em função da temperatura  $\sigma(T)$ , correspondente ao segundo ciclo de aquecimento. A Figura 6.14 representa a dependência da condutividade iônica com a temperatura para o sistema Trib1./LiTf em diferentes concentrações, representada em um gráfico de Arrhenius ( $\log \sigma \times 1/T$ ). As amostras de concentrações maiores que 30% m/m não estão presentes na figura devido ao fato destas serem extremamente difíceis de se medir, não apresentando reprodutibilidade entre uma medida e outra, devido, principalmente, à sua consistência granular. Sendo assim, os resultados de condutividade iônica para as amostras de 46% e

58% m/m não se apresentaram confiáveis. Pode-se observar na Figura 6.14 que a condutividade iônica para as amostras de  $x \leq 30\%$  m/m, varia lentamente com a temperatura. Podemos ressaltar que os valores de condutividade determinados nesse trabalho encontram-se na faixa de condutividades obtidas para sistemas a base de POE, como por exemplo, o POE/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ( $x = 12\%$  m/m) [6.1,6.4-6.5] onde  $\sigma \sim 10^{-4}$  S/cm para  $T=358$ K, e para sistemas a base de PPG [6.6,6.7] e (POE-POP-POE) [6.2] na mesma faixa de concentração e temperatura.



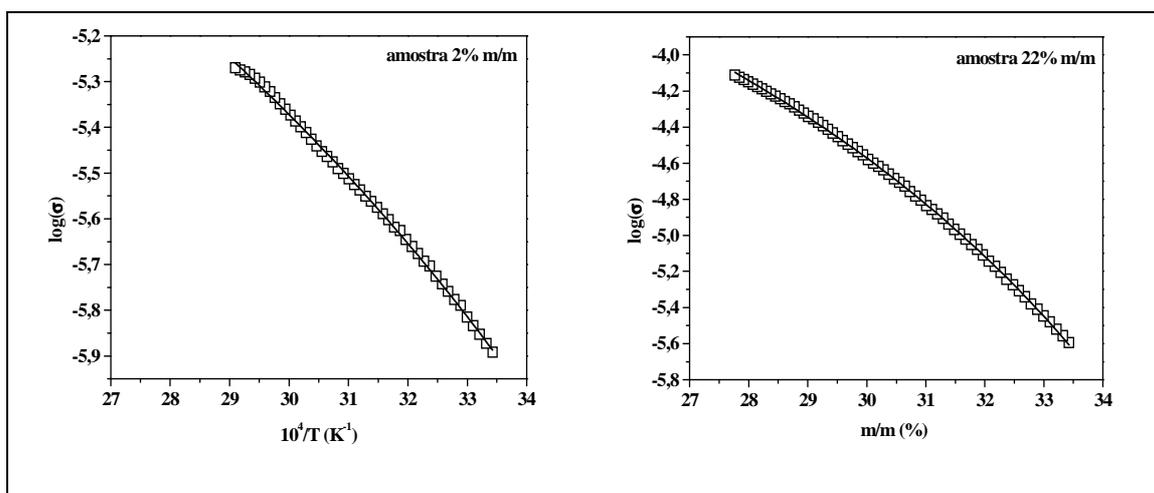
**Figura 6.14** – Condutividade em função da temperatura recíproca para diversas concentrações.

A Figura 6.15 mostra a dependência da condutividade iônica com a concentração de sal em três diferentes temperaturas. Como pode ser observado nesta figura, a condutividade aumenta para baixas concentrações de sal ( $x < 12\%$  m/m), atinge um máximo para a amostra de  $12\%$  m/m, e diminui no caso das amostras mais concentradas ( $x > 12\%$  m/m).



**Figura 6.15** – Condutividade em função da concentração de sal para 3 temperaturas diferentes.

As curvas experimentais apresentadas na Figura 6.14 foram ajustadas à relação VTF (equação 2.2) como pode ser visto na Figura 6.16. Os parâmetros de ajuste  $B$  (pseudo energia de ativação),  $T_0$  (temperatura de transição vítrea ideal) e o fator pré-exponencial  $A$  obtidos do ajuste das curvas experimentais estão listados na tabela 6.2. Usando o mesmo procedimento adotado no capítulo 5, os valores de  $T_0$  foram amarrados aos valores de  $T_g$  medidos experimentalmente por DSC. Os melhores ajustes foram obtidos usando-se a relação  $\frac{T_g}{T_0} = 1.24$ . Desta forma os parâmetros  $A$  e  $B$  são aqueles que melhor ajustam as curvas de condutividade em função da temperatura.



**Figura 6.16** – Ajuste VTF para duas amostras diferentes;  $f = 1\text{KHz}$

**Tabela 6.2** - Parâmetros de ajuste VTF em função da concentração de sal;  $f = 1\text{KHz}$ 

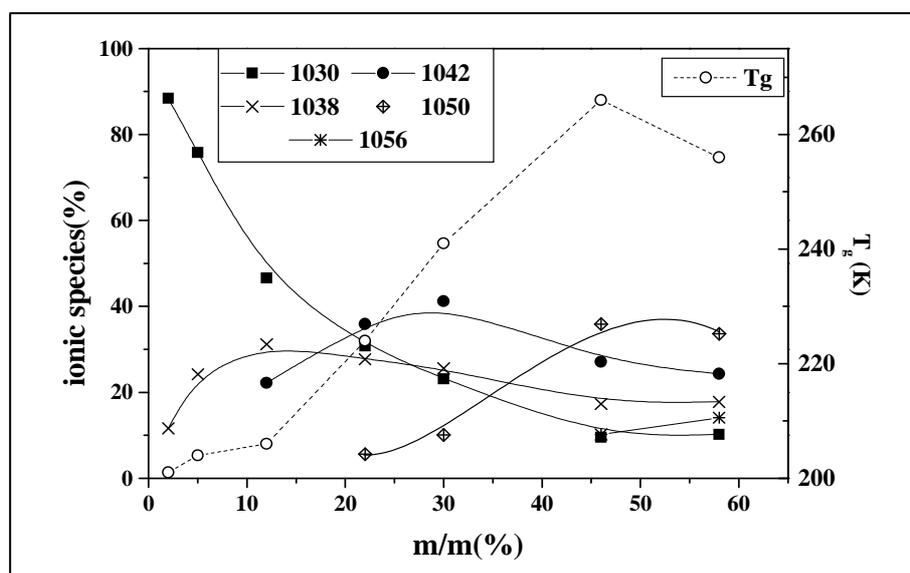
$x(\% \text{ m/m})$	$A (\text{S/cm}^{-1}\text{K}^{1/2})$	$B (x 10^{-1} \text{ eV})$	$T_0 (\text{K})$	$T_g (\text{K})$
2	0,013	0,78	162	201
5	0,056	0,790	165	204
12	11,5	1,32	166	206
22	1,56	1,06	181	224
30	2,07	1,03	194	241

Com relação à pseudo-energia de ativação  $B$ , podemos observar na tabela 6.2 a existência de regiões distintas, uma delas para as amostras menos concentradas (2% e 5% m/m) onde  $B$  é da ordem de  $0,08\text{eV}$  e para as amostras mais concentradas ( $x > 12\%$  m/m) os valores de  $B$  se mantêm praticamente constante, dentro da margem de erro na determinação de  $B$ . Assim, podemos ver que a dinâmica da cadeia é praticamente independente da concentração de sal em sistemas concentrados (no presente caso, acima de 12% m/m) e que o aumento em  $T_0$  com a concentração é devido a formação de reticulações intercadeias que reduzem a flexibilidade da cadeia polimérica. Os valores do fator pré-exponencial  $A$  mostrados na tabela 6.2 apresentam um comportamento bastante anômalo, com variações de várias ordens de magnitude. Este resultado provavelmente, se deve ao fato de termos usado a relação VTF para ajustar os dados de condutividade em apenas um pequeno intervalo de temperatura (296 – 363K), o que certamente leva a importantes distorções nos valores extrapolados para baixas e altas temperaturas.

## 6.6 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção faremos uma comparação entre as análises empregadas para caracterizar o sistema Tribl./LiTf. A Figura 6.18 mostra a dependência da associação iônica e da variação de  $T_g$  com a concentração de sal. Podemos observar na Figura 6.18 que a introdução do sal na matriz polimérica causa um aumento em  $T_g$ , uma diminuição das espécies livres presentes no sistema e um aumento na proporção de espécies associadas. Como dito anteriormente, esse aumento em  $T_g$  indica uma redução na mobilidade do sistema causada pela formação de reticulações intercadeia através do

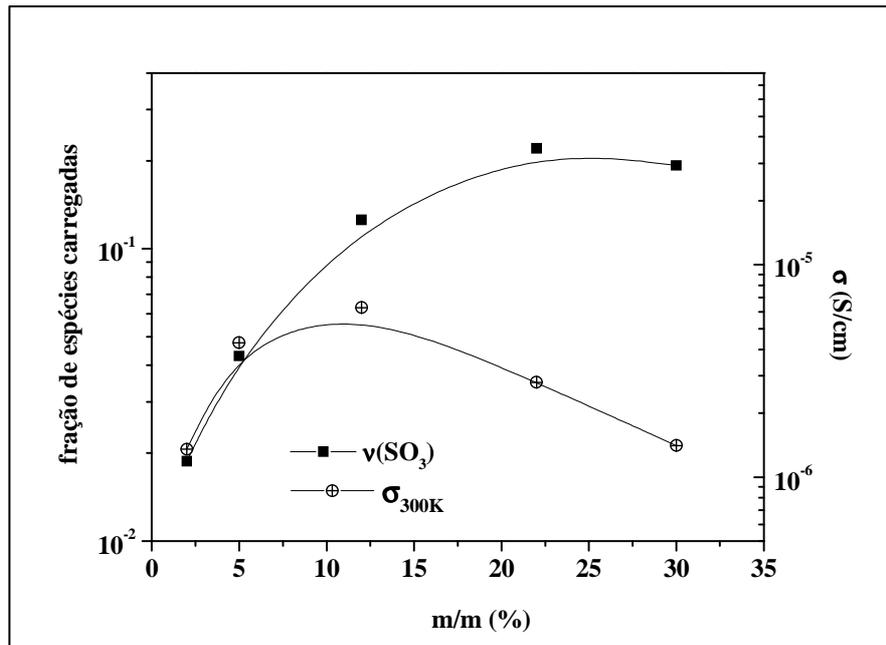
ânion, devido ao aparecimento de espécies agregadas. Notamos ainda uma diminuição na  $T_g$  da amostra de 58% m/m, indicando uma não homogeneidade da amostra.



**Figura 6.18** – Comparação DSC e Raman em função da concentração de sal.

Ao variarmos a concentração de sal no sistema Tribl./LiTf, não observamos uma variação grande na sua temperatura de início de degradação térmica como pode ser visto na Figura 6.1, demonstrando assim a sua grande estabilidade térmica e a sua ampla faixa de aplicação térmica. Além disso, através da análise das curvas DSC (Figura 6.2) e difração de raios X (Figura 6.3), podemos ver que esse sistema permanece amorfo à temperatura ambiente em toda a faixa de concentração estudada, como evidenciado pelo não aparecimento de picos endotérmicos relativos a fusão de fases cristalinas em DSC e pela presença somente do halo amorfo nos difratogramas de raios X.

Sabendo-se que a condutividade iônica nesses sistemas eletrólitos líquidos se dá principalmente na parte amorfa do sistema e que o grau de associação iônica entre as espécies presentes na solução é um fator limitante para essa condução, a Figura 6.19 apresenta a fração de espécies carregadas de obtidas dos dados Raman e o valor da condutividade iônica à temperatura ambiente, em função da concentração de sal. A fração de espécies carregadas é tomada como a soma das proporções relativas dos picos referentes aos íons livres e tripletos multiplicada por m/m que são as espécies carregadas no sistema e conseqüentemente, portadoras.



**Figura 6.19** – Comparação da condutividade e Raman em função da concentração de sal.

Como podemos observar na Figura 6.19 para baixas concentrações de sal ( $x \leq 12\%$  m/m), a condutividade aumenta com o aumento na proporção de espécies portadoras presentes no sistema. Para concentrações próximas de  $x = 22\%$  m/m, temos uma tendência a valores constantes para a fração de espécies carregadas enquanto a condutividade tende a diminuir. Através dessa análise, podemos sugerir que a condução iônica em concentrações mais baixas ( $x \leq 12\%$  m/m) é governada pela fração de espécies carregadas disponíveis e que em concentrações maiores de sal, ela é limitada pelo aumento da  $T_g$  do sistema (aumento da viscosidade). Assim, a queda na condução para  $x \geq 22\%$  m/m deve estar relacionada ao enrijecimento da cadeia polimérica uma vez que a mobilidade iônica é altamente dependente dos movimentos da matriz polimérica.

## REFERÊNCIA

- [6.1] D. Fauteaux, J. Prud'Homme e P.E. Harvey "Solid State Ionics", **28-30**, 923 (1988).
- [6.2] F.M. Gray "Polymer Electrolytes", RSC, Cambridge (1997).
- [6.3] P. Lightfoot, M.A. Mehta e P.G. Bruce "Science", **262**, 883 (1993).
- [6.4] C.D. Robitaille e D. Fauteaux "J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology", **133 (2)**, 315 (1986)
- [6.5] H.V.St.A. Hubbard, J.P. Southall, J.M. Cruickshank, G.R. Davies e I.M. Ward "Electrochimica Acta", **43 (10-11)**, 1485 (1998).
- [6.6] I.Albinsson, B.-E. Mellander e J.R. Stevens "J. Chem. Phys", **96 (1)**, 681 (1992).
- [6.7] F.M. Gray "Solid Polymer Electrolytes", VCH, Cambridge (1991).

## CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

A partir dos nossos estudos dos eletrólitos poliméricos PDXL/LiTf e Tribl./LiTf, podemos concluir que o sistema Tribl./LiTf é mais estável termicamente que o sistema PDXL/LiTf nas mesmas faixas de concentrações de sal estudadas. Em ambos os sistemas complexados com triflato de lítio, observamos um aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com o aumento da concentração de sal o que indica um enrijecimento das cadeias poliméricas em presença de sal.

Ao aumentarmos a concentração de sal nos sistemas com o triflato, observamos das medidas de raios X uma mudança de cristalinidade no sistema PDXL/LiTf, onde em baixas concentrações ( $x < 12\%$  m/m) o difratograma apresenta picos de Bragg estreitos característicos de um sistema cristalino. Em concentrações entre  $12 < x < 30\%$  m/m uma banda alargada é observada no difratograma, demonstrando o caráter amorfo do sistema. Um resultado interessante acontece para amostras altamente concentradas ( $x > 46\%$  m/m), onde picos de Bragg são observados no difratograma, em posições diferentes dos picos correspondentes ao polímero e sal puros, indicando uma estrutura cristalina para o sistema PDXL/LiTf envolvendo o polímero e o sal. No caso do sistema Tribl./LiTf, nenhuma mudança quanto a cristalinidade é observada, sendo este completamente amorfo em toda a faixa de concentração estudada.

A introdução do sal no sistema pode levar à presença de espécies associadas através da interação íon-íon, o que acarreta uma diminuição na condução iônica dos eletrólitos poliméricos. Através do estudo Raman dos sistemas apresentados, podemos observar à temperatura ambiente um aumento no número das espécies associadas com o aumento da concentração de sal, a partir dos ajustes das bandas correspondentes aos modos  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  e  $\nu(\text{SO}_3)$ . Para os sistemas PEG/MClO<sub>4</sub> observamos a presença de íons "livres" (ou pares iônicos separados por solvente), pares iônicos e espécies associadas maiores cuja concentração relativa depende do tamanho da cadeia e do tipo de cátion envolvido. Além disso, nossas análises evidenciam que existe uma micro-segregação do sal para o sistema PEG 400 mais concentrado ( $n=2$ ) e que o sistema PEG 6000 é um material cujas propriedades pode ser comparada com sistemas POE/MClO<sub>4</sub> de alto peso molecular. Nos sistemas complexados com o sal triflato, parece existir um limite de concentração em torno de 30% m/m onde o número de espécies livres diminui drasticamente, e as espécies associadas passam a ser majoritárias no sistemas. Comparando esses dois sistemas com o eletrólito polimérico PEG/MClO<sub>4</sub> na mesma

faixa de concentração, observamos que os sistemas complexados com o sal perclorato possuem uma quantidade maior de espécies livres comparados com os sistemas complexados com o triflato, o que demonstra que o sal triflato é menos solúvel nesses polímeros.

O efeito do aumento da temperatura nos eletrólitos poliméricos também influencia muito a condução nesses sistemas. Com o aumento da temperatura nos sistemas com o triflato, podemos observar um aumento das espécies agregadas maiores para todas as concentrações.

Sabendo-se que a condutividade iônica se dá principalmente na fase amorfa do sistema, podemos observar que, nos sistemas com o triflato, o valor da condutividade aumenta para as amostras menos concentradas ( $x < 12\%$  m/m), atinge um valor aproximadamente constante para  $\sim 10 < x < 50\%$  m/m, e decresce para altas concentrações ( $x > 50\%$  m/m). Este resultado indica que todo o sal adicionado ao polímero a partir de  $\sim 30\%$  m/m forma espécies associadas que contribuem para o decréscimo da condutividade iônica.

Comparando os dois sistemas, observamos que o sistema PDXL/LiTf apresenta maiores valores de condutividade iônica como função da concentração e temperatura que o sistema Tribl./LiTf. Isto está provavelmente relacionado à presença de um número maior de oxigênios solvatantes presentes na cadeia polimérica do PDXL, e ao fato do polímero Tribloco possuir uma maior quantidade do bloco polipropileno glicol (PPG) (cerca de 74%) que possui um baixo poder de solvatação como já reportado na literatura [2.2,2.39].

Com os resultados apresentados acima, podemos concluir que o sal triflato apresenta baixa solubilidade nos polímeros estudados, levando a formação de espécies associadas mesmo em baixas concentrações de sal ( $x < 5\%$  m/m), implicando em valores baixos de condutividade iônica. Além disso, observamos que a faixa de concentração de sal escolhida para esse trabalho é ideal para o estudo do fenômeno de agregação nos eletrólitos poliméricos.

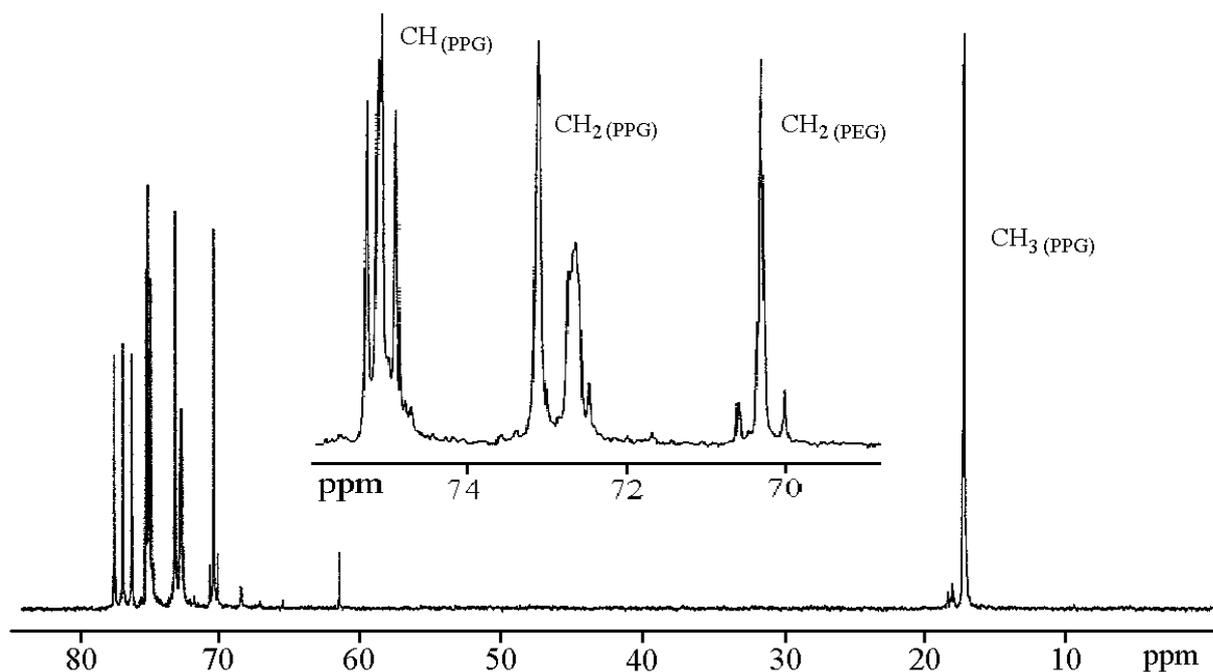
## **PERSPECTIVAS**

A partir das conclusões tiradas desse trabalho, vemos que algumas experiências poderiam ser feitas a fim de melhor entendermos os nossos eletrólitos, como por exemplo: estudar concentrações mais baixas em sal, considerando 5% m/m como um limite superior; fazer um estudo Raman dependente do tempo nesses eletrólitos, para podermos observar a evolução temporal do fenômeno de agregação; estender os estudos Raman a outras regiões, como por exemplo, a região relacionada às vibrações do esqueleto da cadeia polimérica (D-LAM), a fim de obter informações a respeito da cristalinidade do sistema por essa técnica; estudar a região correspondente à interação íon-polímero para obter informações a respeito da solvatação do cátion; fazer medidas de difração de raios X com variação de temperatura para melhor entendermos as anomalias presentes nas curvas DSC; adicionar materiais plastificantes a esses materiais para conseguir talvez maiores valores de condutividade iônica à temperatura ambiente; e, por fim, fazer estudos de estabilidade mecânica e eletroquímica desses sistemas para podermos determinar seu potencial para aplicação industrial.

## APÊNDICE A

Este apêndice apresenta um breve estudo para o copolímero comercial PEG/PPG/PEG, através da técnica de RMN dos núcleos  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , com o objetivo de elucidar a percentagem de cada bloco individual do copolímero.

As análises de RMN $^1\text{H}$  a 200 MHz e de RMN $^{13}\text{C}$  a 50 MHz foram realizadas em um equipamento Avance Bruker DPX200, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente.



**Figura A1** – Espectro RMN $^{13}\text{C}$  (50 MHz) do copolímero PEG/PPG/PEG dissolvido em  $\text{CDCl}_3$ .

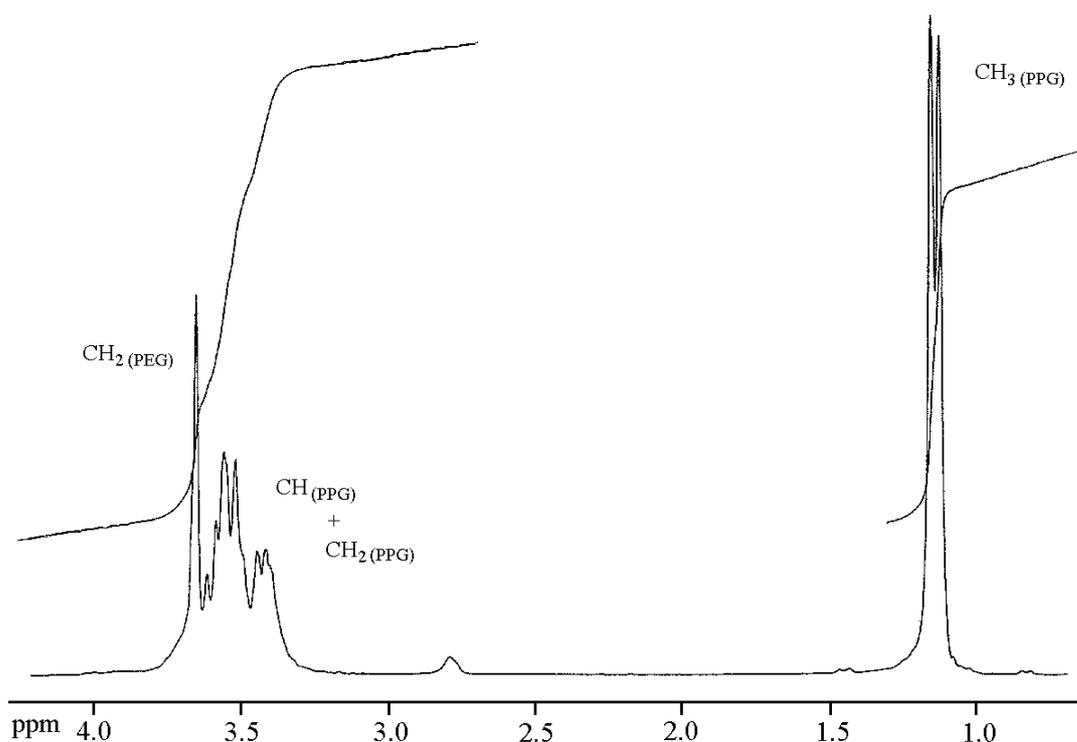
No espectro de RMN $^{13}\text{C}$  (Figura A1) foram observados picos em cinco regiões. Os 3 picos a ~ 77 ppm são atribuídos ao carbono do solvente  $\text{CDCl}_3$  utilizado. A atribuição dos picos referentes à estrutura do polímero foi feita a partir dos espectros dos monômeros puros e por associação a estudos para o polipropileno [1,2]. Os picos próximos a 17, 73 e 75 ppm podem ser atribuídos, respectivamente, a carbonos dos grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  da estrutura do PPG, e aqueles em ~ 70 ppm referem-se ao carbono metilênico da estrutura da unidade de repetição PEG. As características (forma, largura) destes últimos picos assemelham-se às características do pico de uma estrutura PEG amorfa [2].

O espectro de RMN $^{13}\text{C}$  do copolímero PEG/PPG/PEG mostrado na Figura A1, sugere uma estrutura em blocos de PEG e PPG, já que os picos característicos das unidades PEG e PPG, isoladas, são identificados claramente no espectro do copolímero, apresentando inclusive os

mesmos deslocamentos químicos em relação ao padrão TMS (tetrametilsilano). O único indicativo de organização aleatória [1,3] são os picos menores a 70,6 e 72,5 ppm, que podem estar relacionados à presença de pequenas seqüências aleatórias PEG/PPG, na região de junção entre os blocos.

No espectro de RMN<sup>1</sup>H do copolímero (Figura A2) novamente foi possível identificar os picos das estruturas PEG e PPG isoladas e com os mesmos valores de deslocamento químico em relação ao TMS encontrados nos espectros das unidades monoméricas puras. O sinal a 3,65 ppm pode ser atribuído ao próton metilênico da estrutura PEG. O dubleto a 1,3 - 1,6 ppm refere-se ao próton do grupo CH<sub>3</sub> do PPG. Na região entre 3,6 e 3,4 ppm há um multipletto formado pela superposição de sinais dos prótons dos grupos CH e CH<sub>2</sub> da estrutura PPG. Devido a essa superposição de sinais dos prótons próximos ao oxigênio não se pode observar qualquer indicativo de encadeamento aleatório nesse espectro.

Pela razão do sinal entre as integrais dos picos correspondentes ao PEG e PPG nos espectros de RMN<sup>1</sup>H, a composição do copolímero foi determinada em 74% de PPG e 26% de PEG, em massa.



**Figura A2** – Espectro RMN<sup>1</sup>H (200 MHz) do copolímero PEG/PPG/PEG dissolvido em CDCl<sub>3</sub>.

## REFERÊNCIAS

- [1] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger e G. Mendes “*Encyclopedia of Polymer and Engeneering*”, vol. 10, 2<sup>a</sup> ed., editado por John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- [2] R. A. Komoroski, *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, em *Methods in Stereochemical Analysis*, vol. 7, editado por VCH Publishers, 1986.
- [3] W. Chwialkowska, P. Kubisa, S. Penczek, *Makroml. Chem.*, **183**, 753 (1982).