Transporte iônico em géis de polifosfato de alumínio

André Galembeck*[1] (PQ), Mario Engelsberg[2] (PQ), Flamarion B. Diniz[1] (PQ), Luiz Geraldo Mendes[3] (PG), *andre@ufpe.br

1 Departamento de Química Fundamental, [2] Departamento de Física, [3] Pós-Graduação em Ciência de Materiais, CCEN – UFPE, CEP 50670-901, Recife - PE.

Palavras Chave: *sol-gel, polifosfatos, transporte iônico*

Introdução

Dentre os diversos tipos de eletrólitos sólidos que têm sido investigados, os géis se apresentam como uma interessante alternativa. Eletrólitos poliméricos gelatinizados, por exemplo, podem apresentar elevadas mobilidades para íons alcalinos como Na+ e Li^+ e têm sido propostos para diversas aplicações [1].

A estrutura dos géis, em que a fase líquida encontra-se confinada em um retículo sólido amorfo, pode permitir transporte de íons em níveis compatíveis com sua utilização como eletrólito sólido em bateriais ou células a combustível, por exemplo.

Neste trabalho investigamos as propriedades de transporte iônico em géis inorgânicos de polifosfato de alumínio, buscando identificar os transportadores de carga e determinar a condutividade destes materiais sob diversas condições de umidade relativa do ar.

Resultados e Discussão

Os géis foram obtidos a partir da adição de soluções de polifosfato de sódio e $Al(NO_3)_3$, que foram centrifugados, processados na forma de filmes auto-suportados de ~1.0 mm de espessura e armazenados em ambientes com umidade controlada.

As amostras foram caracterizadas por medidas de tempo de relaxação (T_1 e T_2) de ^1H e ^{23}Na por RMN e espectroscopia de impedância complexa (EIC). O teor de água nos géis foi determinado por análise termogravimétrica (TGA). Foram, ainda, montadas células eletroquímicas utilizando eletrodos de Zn, Cu, Al e grafite utilizando o gel como eletrólito.

As medidas de T_1 e T_2 para ^{23}Na mostraram que quando ocorre secagem dos géis, a mobilidade do íon decresce de maneira similar ao que ocorre em um meio cuja viscosidade aumenta.

Os resultados de TGA, medidas de tempo de relaxação de ^1H e condutividade mostraram que quando a umidade relativa decresce de 92 a 50% tanto T_2 quanto a condutividade decrescem aproximadamente 14 vezes, enquanto para o ^{23}Na o tempo de relaxação decai de um fator de 2,45.

Os valores de T_2 mostraram que, aparentemente, "dois tipos" de moléculas estão presentes: (i) água ligada à rede via ligações de hidrogênio e, (ii) água "livre", na fase líquida do gel. A condutividade nos géis depende, essencialmente, da presença da água "livre".

A Figura 1 apresenta os diagramas de Nyquist para uma amostra de gel armazenada durante 3 dias em atmosfera com umidade controlada, a partir dos quais foram obtidos os valores de condutividade.

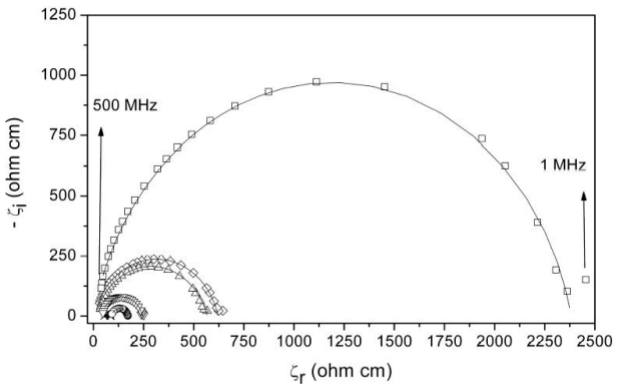

Figura 1. Gráficos de Nyquist para géis de polifosfato sob umidade relativa do ar de (?) 21%, (?) 51%, (?) 41%, (∇) 63% e (?) 75%.

Uma amostra exposta a um ambiente com umidade relativa de 18% apresenta $\sigma = 9{,}36\ 10^{-4}$ S cm^{-1}. Géis expostos a 3 dias a umidade relativa de ~75% (teor de água de 56%) apresentaram condutividades de até $2{,}6\ 10^{-2}$ S cm^{-1}.

As células eletroquímicas simples montadas com diversos tipos de eletrodos mostraram-se ativas por períodos de até 6 meses.

Conclusões

Medidas de tempo de relaxação por RMN mostraram que a contribuição preponderante para o transporte iônico em géis de polifosfato de alumínio é devida à presença de íons H^+ (mecanismo do tipo Grotthuss). A condutividade é da mesma ordem de materiais utilizados comercialmente como eletrólitos sólidos.

Agradecimentos

CNPq/CT-Energ, FACEPE, CAPES.

---

1. J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *J. Power Sources* **1986,** *77*, 183.