

Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos a partir de blenda poliuretana termoplástica: copolímero de poliéter e LiClO_4 .

Ana Carolina N. Souza (IC), Rodrigo L. Lavall (PG), Marco Túlio F. Rodrigues (IC), Hállen D. R. Calado (PQ), Glauro G. Silva(PQ)*. glauro@qui.ufmg.br, anacarol@qui.grad.ufmg.br.

Departamento de Química, UFMG. Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, CEP.: 31270-901.

Palavras Chave: Eletrólitos sólidos poliméricos, TPU, copolímero bloco, LiClO_4 .

Introdução

Eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) são uma classe de condutores iônicos sólidos proposta pelos grupos de P. V. Wright e M. B. Armand no final da década de 70. Os ESP podem ser preparados como filmes de apenas alguns micra de espessura e sua flexibilidade permite a formação de interfaces com eletrodos sólidos, as quais permanecem intactas quando as células eletroquímicas são carregadas e descarregadas. Apesar da menor condutividade comparada a um eletrólito líquido (EL), o potencial dos ESP para a construção de dispositivos “secos” (eliminando problemas de vazamento observados nos dispositivos a base de EL's), vem fomentando os esforços nesta linha de pesquisa. No presente trabalho, ESP foram preparados com blenda poliuretana termoplástica a base de poliéter (TPU):copolímero bloco de poliéter(PPP) e LiClO_4 . Os eletrólitos foram caracterizados por espectroscopia no IV, DSC e espectroscopia de impedância (EI).

Resultados e Discussão

Os ESP foram preparados por dissolução dos polímeros e sal em THF e deposição por “casting”. A matriz polimérica é formada pela blenda TPU:PPP (50:50). Filmes de ESP com cerca de 70-80 μm de espessura e boa estabilidade dimensional foram produzidos nas concentrações de 15 e 25% (m/m) de LiClO_4 . Na espectroscopia de IV, a banda de estiramento C=O foi utilizada para verificar o grau de interação entre os segmentos rígidos e flexíveis da TPU, após ajustes empregando função Gaussiana. Segundo Lee e colaboradores¹, a absorção relacionada aos grupos carbonila, próxima de 1730 cm^{-1} , pode ser atribuída a uretanas “livres”. Por outro lado, absorções em torno de 1700 cm^{-1} são atribuídas às carbonilas participando de ligação de hidrogênio entre grupos uretânicos. De acordo com a Tabela 1, 74% da área dos picos relacionados à absorção da carbonila na TPU, são referentes aos grupos uretânicos que interagem entre si, o que indica alta separação de fases. Com a formação da blenda, esse balanço é alterado sugerindo que o PPP interage tanto com os segmentos rígidos quanto com os flexíveis, diminuindo a separação de fases

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

observada na TPU. Nos ESP, a nova banda observada em 1715 cm^{-1} é atribuída a carbonila em ligação de hidrogênio entre grupos uretânicos influenciada pela coordenação com cátion metálico². Portanto, o Li^+ coordena-se com os oxigênios éter e com a carbonila dos segmentos rígidos.

Tabela 1. Dados obtidos do ajuste da banda de estiramento C=O.

Amostra*	P1 (cm^{-1})	P2 (cm^{-1})	P3 (cm^{-1})	A1 (%)	A2 (%)	A3 (%)
TPU	1731	-	1700	26	-	74
Blenda	1728	-	1702	35	-	65
ESP15% LiClO_4	1728	1715	1700	30	6	64
ESP25% LiClO_4	1728	1714	1699	19	15	66

* P1, P2 e P3 são as posições dos picos após ajuste e A1, A2 e A3 as respectivas áreas normalizadas pela área total.

Dados de DSC indicam duas Tg's para a blenda em - 64°C(Tg₁) e 62(Tg₃) e três Tg's para o ESP15Li em - 47°C(Tg₁), 4°C(Tg₂) e 50°C(Tg₃) e ESP25Li, em - 45°C(Tg₁), 20°C(Tg₂) e 37°C(Tg₃). Na blenda, verificou-se a presença de pico de cristalização seguido de outro de fusão na região esperada para a Tg₂. Nos ESP, a nova conformação adotada pelas cadeias poliméricas para a coordenação dos Li^+ leva a aumento das Tg₁ e Tg₂ e diminuição da Tg₃. A condutividade calculada a 25°C foi de 3,34x10⁻⁷ e 2,14x10⁻⁶ S/cm para os ESP com 15% e 25% (m/m) de sal, respectivamente. Após a Tg₃, a condutividade do ESP25 aumenta para 1,27 x 10⁻⁵ S/cm (45°C), indicando um papel importante dos grupamentos rígidos da TPU no mecanismo de condução iônica.

Conclusões

Os dados de IV e DSC indicam que os cátions Li^+ se coordenam com o oxigênio dos grupamentos éteres do PPP(Tg₁) e TPU(Tg₂) e com o oxigênio da carbonila dos segmentos rígidos (Tg₃), contribuindo para a alteração da estrutura de separação de fases observada na TPU.

Agradecimentos

CNPq, CT-Energia

¹ Lee, S-M.; Chen, C-Y; Wang, C-C.; Huang, Y-H. *Electrochem. Acta* **2003**, 48, 669.

² Wen, T-C.; Kuo, H-H.; Gopalan, A. *Solid State Ionics* **2002**, 147, 171.