

Condutividade iônica em géis e xerogéis de polifosfato de alumínio

Euzébio Skovroinski¹(PG)*, Rodrigo José de Oliveira¹(PG), André Galembeck¹(PQ).

¹Laboratório de Compostos Híbridos Interfaces e Colóides, Departamento de Química Fundamental, UFPE. CEP: 50.670-901, Recife, PE. *euzebio.s@hotmail.com

Palavras Chave: Géis de polifosfatos, condutividade iônica.

Introdução

Eletrólitos sólidos na forma de géis ou xerogéis têm despertado grande interesse nos últimos anos devido à possibilidade de serem aplicados à construção de diversos dispositivos eletroquímicos, tais como¹: baterias de elevada densidade de energia, células a combustíveis, sensores e capacitores eletroquímicos.

Géis de polifosfato de alumínio apresentam elevada condutividade iônica, resultante da mobilidade de prótons², comparáveis a eletrólitos sólidos utilizados comercialmente³, que podem atingir 10^{-2} S·cm⁻¹. As propriedades elétricas dependem das características estruturais e do teor de água aprisionada na rede dos géis.

Neste trabalho são descritas as influências da umidade e do tamanho das cadeias do polifosfato utilizado na síntese do gel sobre as condutividades iônicas, de géis e xerogéis de polifosfato de alumínio, medidas por espectroscopia de impedância complexa (CIS).

Resultados e Discussão

Os géis foram preparados tendo como precursores vidros de polifosfato de sódio, obtidos pela fusão de NaH₂PO₄ em temperaturas de 650, 800 e 950°C e de hexametáfosfato de sódio comercial. Os tamanhos médios das cadeias dos polifosfatos foram estimados a partir dos espectros de ³¹P-RMN, em números de grupos (PO₃) por cadeia: 8, para o hexametáfosfato comercial; 86, 112 e 14, para os vidros fundidos a 650, 800 e 950°C. Para a síntese do gel, Al(NO₃)₃ aquoso foi adicionado aos precursores, em uma razão molar P/Al=3. Os géis obtidos foram mantidos em atmosfera com umidade controlada de 50%. Xerogéis foram obtidos por secagem sob vácuo, até um teor de umidade de cerca de 25%, triturados e pastilhados para as medidas de CIS.

A Figura 1 apresenta os diagramas das condutividades (σ) dos diferentes géis e xerogéis, em função das frequências aplicadas, de 10 mHz a 1 MHz, utilizando-se o formalismo da permissividade dielétrica, de acordo com Equação 1, em que, Z_{re} e Z_{im} , são a impedância real e imaginária, ϵ_0 , a permissividade no vácuo, C_c , a capacitância geométrica da célula utilizada na medida e 100, o fator de conversão de m para cm.

$$\sigma' = \frac{Z_{Re} \epsilon_0}{C_c ((Z_{Re})^2 + (-Z_{Im})^2) 100} \quad \text{Eq. 1}$$

Tanto nos géis quanto nos xerogéis, é possível observar regiões em que a condutividade independe da frequência, valor que corresponde à condutividade DC do material. Nos xerogéis, a condutividade do próton diminui em função do baixo teor de umidade, de acordo com o mecanismo de Grothus⁴. As diferenças nos valores de condutividades, que se observam entre os géis e entre os xerogéis obtidos com os diferentes precursores, estão relacionadas às diferenças entre os tamanhos médios da cadeia de cada polifosfato utilizado, de acordo com os dados de ³¹P-RMN. Em cadeias maiores a condutividade tende a aumentar, devido à menor dificuldade com que próton pode migrar nestas cadeias. A queda da condutividade para menores frequências resulta da polarização interfacial.

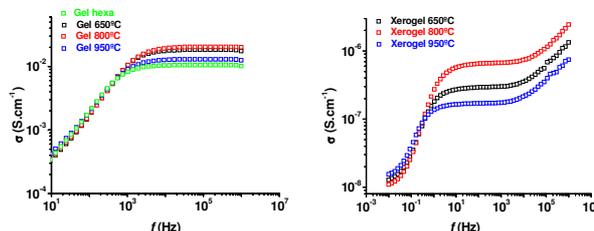


Figura 1. Variação das condutividades de géis e xerogéis de polifosfato em função da frequência aplicada.

Conclusões

O tamanho médio das cadeias dos polifosfatos utilizados como precursores, bem como o teor de umidade presente nas amostras, influenciam fortemente nos valores de condutividade iônica, cerca de 10^{-2} S·cm⁻¹ e 10^{-7} S·cm⁻¹, para géis e xerogéis, respectivamente.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FACEPE, Prof. Marcelo Navarro.

¹ Kalpana, D.; Renganathan, N.G.; Pitchumani, S. *J. Power Sources*. **2006**, *157*, 621.

² Mendes, L.G.; Galembeck, A.; Engelsberg, M.; Diniz, F.B. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2006**, *281*, 99.

³ Slade, R.C.T.; Barker, J.; Halstead, T.K. *Solid State Ionics*, **1987**, *24*, 147.

⁴ Agmon, N. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456.