

# Precursores de eletrólitos sólidos: Compósitos de NBR carboxilada (XNBR) e Líquidos Iônicos

Juliana C. Merino (IC)<sup>1</sup>, Roselena Faez<sup>1</sup> (PQ), Fernanda F. Camilo<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Híbridos, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, SP. faez@unifesp.br

Palavras Chave: XNBR, Eletrólitos sólidos, Líquidos Iônicos.

## Introdução

Líquidos Iônicos (LI) são eletrólitos atrativos devido a sua condutividade iônica intrínseca e estabilidade térmica e eletroquímica. Entretanto, esses sais são líquidos a temperatura ambiente e esta característica é indesejável no processo de empacotamento de dispositivos eletroquímicos devido a risco de vazamento. Levando em conta esses aspectos, a pesquisa por eletrólitos sólidos baseados em líquidos iônicos é objeto de intensa pesquisa<sup>1</sup>. Neste estudo foram preparados eletrólitos sólidos baseados em um elastômero comercial (copolímero de acrilonitrila butadieno carboxilada (XNBR) doado pela empresa Nitriflex) com dois líquidos iônicos distintos (bis(trifluorometanossulfonil)imideto (OMITf<sub>2</sub>N) e tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazólio (OMIBF<sub>4</sub>)<sup>2</sup>. O XNBR foi escolhido para realização deste trabalho devido propriedades mecânicas superiores (resistência à tração, módulo elástico) comparadas ao NBR.

## Resultados e Discussão

Os líquidos iônicos foram preparados em duas etapas. Primeiro, 1-metilimidazol foi quaternizado com 1-bromooctano e, na etapa seguinte, uma reação de troca iônica com LiTf<sub>2</sub>N e HBF<sub>4</sub> forneceu OMITf<sub>2</sub>N e OMIBF<sub>4</sub> com bom rendimento, respectivamente. Ambos líquidos iônicos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (RMN de H<sup>1</sup> e C<sup>13</sup> e IV) e análise elementar. Os materiais apresentaram alta estabilidade térmica (acima de 400°C, determinado por TG) e eletroquímica (janela eletroquímica maior que 4,0 V, determinado por voltametria cíclica).

O XNBR foi purificado previamente por solubilização com clorofórmio e reprecipitação com etanol e posterior filtração e secagem. A preparação dos compósitos de líquidos iônicos e elastômeros foram feitas pela mistura direta de ambos líquidos iônicos com XNBR na proporção de 25, 50 e 75% m/m. Essas misturas foram agitadas vigorosamente durante 24 h.

As matrizes elastoméricas com conteúdos superior a 50% de OMITf<sub>2</sub>N forneceram géis esbranquiçados, fato não observado com OMIBF<sub>4</sub> em qualquer proporção. A confirmação dessa interação visual entre XNBR e OMITf<sub>2</sub>N foi avaliada por IV, focando no estiramento da ligação nitrila

(Fig. 2 – Descolamento de 2 cm<sup>-1</sup>) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde apenas uma única T<sub>g</sub> com valor intermediário entre as T<sub>g</sub>'s do polímero puro e do líquido iônico (-85°C) foi registrada, Fig.1. Adicionalmente, verificou-se que a medida que a proporção de LI aumenta a T<sub>g</sub> diminui (anexo da Fig.1). Por sua vez, a ausência de interação entre XNBR e OMIBF<sub>4</sub> foi, também, confirmada por IV e DSC. Nestes compósitos não se observou deslocamento do estiramento C≡N e duas T<sub>g</sub>'s na mesma região do polímero (-22°C) e do LI (-83°C) separados foram registradas.

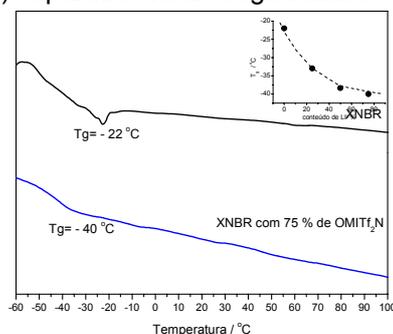


Figura 1: Curvas DSC dos compósitos de XNBR com LI. Atmosfera de N<sub>2</sub>, 10°C/min. Anexo: T<sub>g</sub> em função da % de LI.

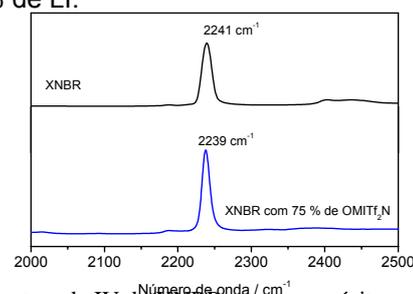


Figura 2: Espectros de IV do XNBR e seu compósito com 75% de OMITf<sub>2</sub>N

## Conclusões

Foi possível preparar precursores elastoméricos para eletrólitos sólidos utilizando-se NBR carboxilada e líquidos iônicos.

## Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

[1] J.H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, J. Electrochem. Soc. **152**, A978 (2005).

[2] E. Narwanta, T. Mizuno, H. Ohno, Solid State Ionics **178**, 227 (2007)