

## UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO ANTIMÔNICO CRISTALINO COMO MATRIZ HOSPEDEIRA NA OBTENÇÃO DE NANOCOMPOSTOS COM POLIPIRROL

Fábio Alessandro Beleza (IC) e Aldo José Gorgatti Zarbin (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba - PR. E-mail: aldo@quimica.ufpr.br

palavras-chave: nanocompostos, polímeros condutores, matrizes hospedeiras

Polímeros eletronicamente condutores (como o polipirrol e a polianilina) têm sido extensivamente estudados nos últimos anos. Tais materiais têm suas propriedades fortemente dependentes de sua microestrutura, morfologia, presença de defeitos estruturais (como ramificações), que estão diretamente ligadas ao processo de síntese, contra-íons e outras variáveis difíceis de controlar simultaneamente. Uma maneira de obter-se polímeros condutores com um bom controle das variáveis supra-citadas, e consequentemente com melhores propriedades, consiste na obtenção de cadeias poliméricas orientadas e livres de interações com cadeias adjacentes, através de seu encapsulamento em espaços vazios de estruturas hospedeiras (poros, cavidades, lamelas, etc.). As dimensões reduzidas destes espaços vazios (em escala nanométrica) atuarão como *template* para o crescimento orientado das cadeias poliméricas, impedindo interações entre cadeias adjacentes. Utilizando-se matrizes hospedeiras inorgânicas, o material final obtido apresentará propriedades híbridas podendo ser considerado um nanocomposto.

Neste trabalho nós apresentamos a utilização do ácido antimônico cristallino (AAC),  $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ , como matriz hospedeira na formação de nanocompostos com o polipirrol. O AAC é um condutor prótonico e um trocador catiônico inorgânico, e possui estrutura tipo pirocloro, cuja representação esquemática está presente na Figura 1. Tal estrutura caracteriza-se por uma rede tridimensional que pode ser representada por  $Sb_2O_6^{2-}$ , construída a partir de infinitas cadeias de octaedros  $SbO_4$  ligados pelos vértices, formando cavidades estruturais, com aberturas de entrada possuindo diâmetros de 6Å. A neutralização das cargas é realizada por espécies  $H^+$ , que estão localizadas no interior da cavidade estrutural juntamente com moléculas de  $H_2O$ . Desta maneira, a espécie hidrogeniônica que atua como contra-íon neste composto pode ser melhor representada por  $H(H_2O)_n^+$ , sendo responsável pelas propriedades de

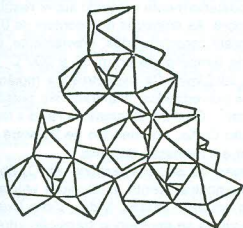


Figura 1 - Estrutura tipo pirocloro do AAC

condutividade e de troca iônica do AAC. A utilização do AAC como matriz hospedeira torna-se extremamente interessante devido ao fato de que as dimensões das cavidades estruturais são suficientes para acomodar somente uma cadeia polimérica, possibilitando a formação de verdadeiros fios moleculares. Além disso, existe a possibilidade de formação de nanocompostos com propriedades de condutividade iônica (AAC) e eletrônica (polímero condutor).

A síntese do AAC foi realizada através de uma mistura de 4,00g de  $Sb_2O_3$  com 60 ml de uma solução 31% (p/p) de  $H_2O_2$ , sob refluxo e agitação, por 30 h. O produto final foi separado por centrifugação, lavado várias vezes com água destilada e seco a 40°C.

A tentativa de realizar-se a polimerização oxidativa do pirrol pelo AAC foi realizada partindo-se de duas premissas: i) utilizando-se o potencial de redução dos átomos de antimônio presentes em sua estrutura e ii) realizando-se reações de troca iônica do AAC com íons  $Cu^{2+}$ , que atuariam como agente oxidante. A troca iônica com íons  $Cu^{2+}$  foi realizada através da reação de 0,5 g de AAC com uma solução  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Cu(NO_3)_2$ , a 60°C, por 24 horas. A amostra obtida (AAC/Cu) apresentou-se de coloração azul devido a presença de íons  $Cu^{2+}$ . A quantidade de cobre trocado foi determinada através de titulação da solução sobrenadante. A amostra AAC/Cu pode ser representada por  $H_{1,70}Cu_{0,15}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$  e foi caracterizada por DRX, EIV, Espectroscopia Raman, ATG e DSC. Os resultados obtidos confirmam a presença dos íons  $Cu^{2+}$  no interior das cavidades do AAC, evidenciando um enfraquecimento no sistema de pontes de hidrogênio.

A polimerização do pirrol foi realizada adicionando-se o AAC ou o AAC/Cu a 2 mL de pirrol e mantendo-se a mistura sob agitação por 6 h. Decorrido este período o sólido resultante foi lavado várias vezes com etanol, separado por centrifugação e seco a 40°C. A formação do polímero foi evidenciada, em ambos os casos, através da mudança de coloração dos sólidos, de branco (AAC) e azul (AAC/Cu) para preto, após a reação. Os espectros UV-Vis das amostras obtidas apresentam bandas a 470 nm, que são características do polipirrol em sua forma oxidada. O espectro Raman das amostras confirmam a formação do polipirrol, apresentando as bandas típicas deste composto a 1380 ( $\nu$  C-C) e 1570  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C). Nenhuma alteração no difratograma de raios-X do AAC ou AAC/Cu foi observada após a polimerização. Devido à baixa quantidade de polímero formado no composto (~ 1% em massa), não foi possível observar modos vibracionais do polipirrol utilizando-se a técnica de Espectroscopia Infravermelho.

Os resultados obtidos até o momento indicam que foi possível obter um composto entre o polipirrol e o AAC, utilizando-se o AAC ou o AAC trocado com cobre como agente oxidante. Entretanto, até o momento, não existem indicações diretas que evidenciem a formação do polímero somente no interior das cavidades do AAC. Medidas de EPR e uma total caracterização eletroquímica das amostras estão em andamento para tentar solucionar este problema.

[UFPR/Tesouro Nacional/FUNPAR]

## CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO ELETRÓLITO-GEL PARA MICROBATERIAS DE 4V

Carla N.P. da Fonseca (PQ)<sup>1</sup>, Silmara das Neves (PQ)<sup>2</sup>, Áurea de Souza Bassi (PG)<sup>3</sup>, Selma Matheus Loureiro Guedes (PQ)<sup>3</sup>, Annette Gorenstein (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IFGW - Universidade Estadual de Campinas, CEP 13020-904, Campinas-SP

<sup>2</sup> IQ - Universidade de São Paulo, CEP 05599-970, CP 26077, São Paulo - SP;

<sup>3</sup> Biomateriais, IPEN - Instituto de Pesquisas de Energia Nuclear, USP, SP

Palavras-chave: poli(óxido de etileno), eletrólito polimérico, janela de estabilidade eletroquímica.

### Introdução -

A utilização dos eletrólitos poliméricos em baterias de 4,0 V requer que estes materiais apresentem principalmente dois requisitos fundamentais que são: alta condutividade iônica ( $>10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) e uma janela de estabilidade eletroquímica superior a 4,0 V. Polímeros hospedeiros com cadeias longas, como o poli(óxido de etileno), PEO, apresentam tendência à formar fases cristalinas. A obtenção de blends e de copolímeros com o PEO é de grande interesse, pois visa tanto a diminuição da cristalinidade deste material, quanto a sua processabilidade [29-32]. Atualmente, novos materiais vêm sendo desenvolvidos com este objetivo.

Neste trabalho, apresentamos a utilização de um copolímero do PEO, poli(dimetilsiloxano)co-poli(óxido de etileno) (SEO)/  $LiClO_4$  como um novo eletrólito-gel para microbaterias de lítio. Os resultados preliminares, bem como a metodologia utilizada são apresentados a seguir.

**Metodologia** - Dissolveu-se 15% (m/m) de  $LiClO_4$  em poli(dimetilsiloxano)co-poli(óxido de etileno), sob agitação e aquecimento (85°C) durante 8 h. A janela de estabilidade eletroquímica do SEO/  $LiClO_4$  foi determinada pela técnica de voltametria cíclica em uma cela eletroquímica composta por dois eletrodos. Como eletrodo de referência e contra-eletródo utilizou-se uma folha de lítio metálico e como eletrodo de trabalho o SEO/  $LiClO_4$  com separador de 1 mm sobre eletrodo de aço inoxidável.

A condutividade iônica do eletrólito-gel foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica. Nas medidas de impedância (Solartron Schlumberger 1255HF; EG&PAR 273A), aplicamos ao sistema aço inoxidável | SEO/ $LiClO_4$  | aço inoxidável, perturbações senoidais de  $\pm 0,010 \text{ V}$  entre 0,1 e  $10^2 \text{ Hz}$ ,  $E_{apl} = 0,0 \text{ V}$ . Os dados foram analisados através do programa computacional EQUIVCRT/Boukamp.

A preparação e caracterização do material foram realizadas dentro de uma câmara seca.

**Resultados e Discussão** - A Fig. 1a, apresenta a voltametria cíclica do SEO/ $LiClO_4$ . A região de estabilidade eletroquímica foi de aproximadamente 4,0 V (de 1,5 a 5,5 V vs.  $Li^0$ ).

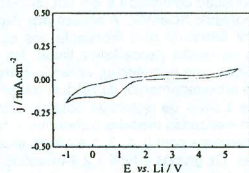


Fig. 1- Voltametria cíclica do sistema aço inoxidável | SEO/ $LiClO_4$  |  $Li^0$  (15% m/m  $LiClO_4$ ) a temperatura ambiente,  $v = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ , atm. inerte, umidade  $< 0,1 \text{ ppm}$ .

A condutividade iônica foi determinada por EIE através do diagrama de Nyquist obtido à temperatura ambiente (Fig. 2). A resistência do eletrólito foi obtida extrapolando-se o semi-círculo em altas frequências, ao eixo real. A condutividade iônica  $\sigma$  foi calculada usando a equação 1, onde  $l$ ,  $A$  e  $Z$  são a espessura, a área e a resistência do eletrólito, respectivamente.

$$\sigma = l(\text{cm}) / [Z(\Omega) \cdot A(\text{cm}^2)] \quad (1)$$

A condutividade iônica do eletrólito-gel, SEO contendo 15% m/m  $LiClO_4$ , foi da ordem de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à temperatura ambiente.

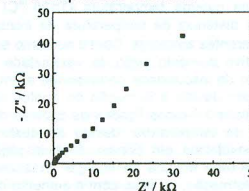


Fig.2 - Diagrama de Nyquist sistema aço inoxidável | SEO/ $LiClO_4$  | aço inoxidável (15% m/m  $LiClO_4$ )

Estes resultados foram considerados bastante promissores, principalmente em relação à janela de estabilidade eletroquímica. O seu limite anódico é superior a 5 V, o que aumenta o seu potencial de aplicações em diferentes dispositivos de armazenamento de alta energia. A caracterização térmica deste eletrólito-gel está em andamento.

Agradecimentos: FAPESP (proc. 97/10988-9 e 97/03395-1).