

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

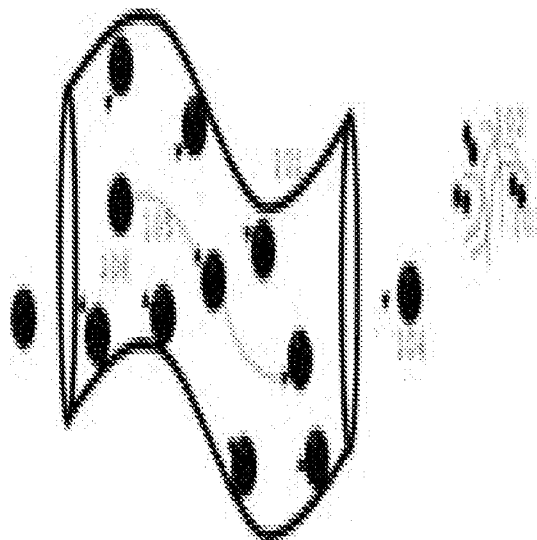
(22) Data de pedido: 2018.02.15	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA	
(30) Prioridade(s):	CAMPUS DE CAMPOLIDE 1099-085 LISBOA	PT
(43) Data de publicação do pedido: 2019.08.16	INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA	PT
(45) Data e BPI da concessão: 2021.11.10 222/2021	(72) Inventor(es): MARTA CRISTINA PARRACHO CAÑADO CORVO	PT
	MARIA DEL CORO ECHEVERRIA ZABALA	PT
	INÊS MARGARIDA MICAEL ROSETE	PT
	TIAGO GIL DA SILVA PAIVA	PT
	SUSETTE NOGUEIRA FERNANDES	PT
	(74) Mandatário: ANABELA TEIXEIRA DE CARVALHO	
	EDIFÍCIO NET - RUA DE SALAZARES, N.º 842 4149-002	
	PORTO	PT

(54) Epígrafe: **MATERIAL DE CONDUÇÃO IÓNICA EM FORMA DE GEL POLIMÉRICO E RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO.**

(57) Resumo:

APRESENTA-SE UM MATERIAL DE CONDUÇÃO IÓNICA EM FORMA DE GEL POLIMÉRICO E RESPECTIVO MÉTODO DE PRODUÇÃO. O REFERIDO MATERIAL DE CONDUÇÃO IÓNICA EM FORMA DE GEL POLIMÉRICO APRESENTA CONDUTIVIDADES MUITO SUPERIORES AO ESTADO DA TÉCNICA, A TEMPERATURAS MODERADAS, CONJUGANDO A SEGURANÇA E ESTABILIDADE CONFERIDA PELA MATRIZ POLIMÉRICA (101) DE UM POLÍMERO NATURAL DE LÍQUIDO IÓNICO (PNLI), FORMADO PELO ENXERTO DE UM LÍQUIDO IÓNICO (103) EM UM

POLÍMERO NATURAL (102), COM O DESEMPENHO DE LÍQUIDO IÓNICO LIVRE (104), DEVIDO A UM MECANISMO DE CONDUTIVIDADE DUPLA, ATRAVÉS DA MATRIZ E DA COMPONENTE LÍQUIDA. O MÉTODO DE PRODUÇÃO DO REFERIDO MATERIAL COMPREENDE A SÍNTESE DO PNLI SEGUIDA DA SUA GELIFICAÇÃO. ESTE MATERIAL DE CONDUÇÃO IÓNICA EM FORMA DE GEL POLIMÉRICO TEM APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS NO CAMPO DA ENERGIA.



RESUMO

"Material de condução iônica em forma de gel polimérico e respetivo processo de produção"

Apresenta-se um material de condução iônica em forma de gel polimérico e respetivo método de produção. O referido material de condução iônica em forma de gel polimérico apresenta condutividades muito superiores ao estado da técnica, a temperaturas moderadas, conjugando a segurança e estabilidade conferida pela matriz polimérica (101) de um polímero natural de líquido iônico (PNLI), formado pelo enzerto de um líquido iônico (103) em um polímero natural (102), com o desempenho de líquido iônico livre (104), devido a um mecanismo de condutividade dupla, através da matriz e da componente líquida. O método de produção do referido material compreende a síntese do PNLI seguida da sua gelificação. Este material de condução iônica em forma de gel polimérico tem aplicações em dispositivos eletroquímicos no campo da energia.

DESCRIÇÃO

**"Material de condução iónica em forma de gel polimérico e
respetivo processo de produção"**

Domínio Técnico da Invenção

O presente pedido descreve um material de condução iónica em forma de gel polimérico, respetivo processo de produção e aplicação em dispositivos eletroquímicos para aplicações no campo da energia.

Antecedentes da Invenção

Os líquidos iónicos (LIs) são sais com um ponto de fusão inferior a 100°C, compostos exclusivamente por iões (catiões e aniões). Normalmente estes compostos contêm um catião orgânico volumoso, assimétrico, e um anião inorgânico ou orgânico. Esta combinação contribui para os seus baixos pontos de fusão. Os LIs possuem alta estabilidade térmica, química e eletroquímica, volatilidade negligenciável e são praticamente não inflamáveis. As propriedades físicas e químicas de LIs podem ser ajustadas para atender aos requisitos de aplicações específicas de acordo com a diversidade de combinações de catiões e aniões. Por esse motivo, os LIs também são conhecidos como solventes feitos por medida. Devido a estas características, os LIs foram propostos como eletrólitos alternativos para aplicações de energia que incluem células solares dopadas com corantes, células de combustível, supercondensadores, células

eletroquímicas emissoras de luz e transístores de efeito de campo [1].

Uma das principais aplicações de LIs é como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos [2]. O uso de LIs como eletrólitos e/ou transportadores para outras espécies eletroativas tem um enorme potencial que ainda não foi explorado. Idealmente, os eletrólitos devem ter uma ampla janela de potencial, alta condutividade iónica, alta estabilidade química e eletroquímica, ampla faixa de temperatura operacional, baixa volatilidade e inflamabilidade, devem ser ecologicamente sustentáveis e de baixo custo de produção [3].

Os eletrólitos, durante o seu funcionamento, não devem ser reativos e não se devem degradar. De facto, reações indesejadas entre diferentes componentes da bateria e o eletrólito podem induzir superaquecimento local, levando a reações exotérmicas eventualmente explosivas. Além disso, os eletrólitos têm que promover o transporte iónico. Existem vários tipos de eletrólitos: líquidos, sólidos e poliméricos.

No caso dos eletrólitos líquidos, uma das dificuldades mais importantes a superar, conforme descrito por Jabbour et al., é a prevenção de derrames e a vaporização durante o funcionamento do dispositivo ou quando armazenados [4].

Os eletrólitos sólidos apresentam maior estabilidade mecânica devido ao estado sólido, maior segurança e facilidade de processamento. Contudo a condutividade é insuficiente para um uso prático, precisamente porque o estado sólido dificulta a mobilidade iónica [5].

Uma forma de diminuir os derrames e a vaporização, consiste na utilização de eletrólitos poliméricos, em que o eletrólito

líquido é incorporado em matrizes poliméricas que contêm, por exemplo, sais de hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) dissolvidos em solventes orgânicos. Esta estratégia apenas resolve os problemas de segurança porque diminui o derrame de compostos inflamáveis e voláteis. A matriz de polímero atua como uma estrutura que contém e restringe o eletrólito. Nestes eletrólitos, a porosidade da matriz de polímero confere aos iões um modo de transporte (condução) que, no entanto, reduz bastante o espaço disponível em que os iões se deslocam, comprometendo a condutividade iónica. O volume da matriz polimérica limita a quantidade e a mobilidade dos iões no eletrólito.

Na tentativa de melhorar a condutividade iónica e a estabilidade dos eletrólitos poliméricos, foi recentemente proposta a utilização de polímeros de líquidos iónicos (PLIs). Os PLIs conjugam as propriedades de LIs (condutividade, estabilidade térmica e química, adaptabilidade) com as propriedades intrínsecas da matriz polimérica, cuja forma é importante para conferir estabilidade mecânica. Além disso, aproveitando a alta compatibilidade dos PLIs e LIs, ambos podem ser misturados para dar origem a eletrólitos poliméricos em forma de gel [6]. As condutividades iónicas de tais eletrólitos poliméricos encontram-se na gama de 0.1-0.001 Siemens/metro (S/m) à temperatura de 25°C, que é um valor intermédio entre a condutividade dos LIs, geralmente na ordem de 1 S/m e dos PLIs que é de 10^{-4} S/m [1].

A maioria das matrizes poliméricas utilizadas em eletrólitos compreende polímeros sintéticos obtidos a partir de combustível fóssil. Em CN103682434 a utilização de polímeros sintéticos em conjunto com LIs permite a obtenção de elevadas condutividades utilizando o eletrólito de óxido de

polietileno/hexafluorofosfato de 1-butil-N-metilimidazólio.

O uso de fontes renováveis para criar a matriz polimérica com os requisitos de um eletrólito em gel apresenta vantagens como o baixo custo de produção, biodegradabilidade e fácil processamento. No entanto ainda é raro [7]. Por exemplo, a celulose e seus derivados foram utilizados com sucesso como aglomerante ou substratos para elétrodos, separadores ou como agentes de reforço em polímeros de gel. Em CN103441300 e CN103915651, são utilizados polímeros naturais, incluindo celulose e amido, em eletrólitos de polímero sólido.

Em CN103441300 reivindica-se a produção de um gel eletrólito baseado numa membrana imersa num eletrólito líquido. Estas membranas derivadas de polissacárido podem também conter materiais seus derivados (por funcionalização química) e misturas de polímeros sintéticos, para além de enchimentos inorgânicos. Contudo a condutividade iónica destes géis eletrólitos é ainda muito baixa, na gama de 10^{-1} a 10^{-2} S/m. Ainda em CN103441300 a utilização de polímeros naturais, modificados, sintéticos e compósitos é reivindicada na produção de géis eletrólitos poliméricos compreendendo também um composto orgânico com um sal de metal alcalino ou uma solução de LI, obtendo-se condutividades na gama de 10^{-1} a 10^{-2} S/m.

Em CN103840198 reivindica-se a produção de um gel eletrólito para baterias de ião lítio composto por um polímero sintético ou misturas de polímeros sintéticos, um líquido iónico, um solvente orgânico, um sal de lítio e um aditivo para formar um filme. Na produção destes eletrólitos são utilizadas temperaturas de 120°C. O material gerado forma membranas elásticas com condutividade iónica na ordem de 10^{-1} S/m.

Não foi encontrado no estado da técnica um material de condução iónica em forma de gel polimérico bem como o seu

respetivo método de produção que apresente as características da invenção descrita no presente documento.

Sumário da invenção

O presente pedido refere-se a um material de condução iónica em forma de gel polimérico caracterizado por compreender (i) uma matriz polimérica (101) que compreende pelo menos um polímero natural (102) enxertado com pelo menos um líquido iónico (103), originando um polímero natural de líquido iónico (PNLI), presente numa percentagem em peso (%p/p) compreendida entre 1% e 20%, mais especificamente entre 5% e 15%; (ii) pelo menos um líquido iónico livre (104) numa percentagem (%p/p) compreendida entre 5% e 90%, mais especificamente entre 25% e 50% e (iii) pelo menos um solvente molecular numa percentagem (%p/p) compreendida entre 5% e 90%, mais especificamente entre 45% e 65%.

Apresenta-se também o método de produção do referido material de condução iónica em forma de gel polimérico que compreende um passo de síntese do PNLI e um passo de gelificação do PNLI. A gelificação do PNLI, compreende os processos de (i) dissolução total do PNLI e (ii) posterior coagulação.

O material de condução iónica em forma de gel polimérico apresenta condutividades muito superiores ao estado da técnica, a temperaturas moderadas, e conjuga a segurança e estabilidade conferida pela matriz polimérica (101) do PNLI com o desempenho de líquido iónico livre (104), devido a um mecanismo de condutividade dupla.

Este material de condução iónica em forma de gel polimérico tem aplicações em dispositivos eletroquímicos no campo da energia.

Descrição geral

O presente documento descreve um material de condução iônica em forma de gel polimérico obtido de fontes naturais derivado de líquidos iônicos (PLIs) e o respetivo processo de obtenção. Este material de condução iônica pode ser utilizado em dispositivos eletroquímicos para aplicações no campo da energia.

Este material de condução iônica em forma de gel polimérico compreende uma matriz polimérica (101) que contém pelo menos um polímero natural (102) enxertado com pelo menos um LI (103), dando origem a um polímero natural de líquido iónico (PNLI), e um sistema de solventes constituído por uma mistura de pelo menos um LI livre (104) e pelo menos um solvente molecular.

No contexto da presente invenção, um líquido iónico livre deve ser entendido como um líquido iónico não ligado a um polímero, em oposição ao líquido iónico enxertado no polímero natural.

O material de condução iônica em forma de gel polimérico aqui descrito compreende a referida matriz polimérica (101) que contém pelo menos o referido polímero natural (102), como por exemplo, mas não se limitando a, polissacáridos como o amido, celulose e seus derivados, glicogénio, quitina, quitosano e seus derivados, pululanos e dextranos, entre outros.

Este material de condução iônica em forma de gel polimérico compreende a matriz polimérica (101) que contém um LI enxertado (103) no referido polímero natural (102), em que o catião do LI é por exemplo, mas não se limitando a, um derivado de imidazólio, oxazólio, piperidínio, pirazínio, pirazólio, piridazínio, piridínio, pirimidínio,

pirrolidínio, pirrolínio, pirílio, tiazole e triazólio entre outros, e o anião do LI é por exemplo, mas não se limitando a, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $[N(CN)_2]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[RSO_3]^-$, $[RCOO]^-$ (onde R é um grupo alquilo C1 a C9 ou grupo fenilo); $[PF_6]^-$, $[(CF_3)_2PF_4]^-$, $[(CF_3)_3PF_3]^-$, $[(CF_3)_4PF_2]^-$, $[(CF_3)_5PF]^-$, $[(CF_3)_6P]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CF_3CF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_3)_2N]^-$, $[CF_3CF_2(CF_3)_2CO]^-$, $[(CF_3SO_2)_2CH]^-$, $[(SF_5)_3C]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3(CF_2)_7SO_3]^-$, $[CF_3CO_2]^-$ e $[CH_3CO_2]^-$.

Este material de condução iónica em forma de gel polimérico compreende também um sistema de solventes, que contém pelo menos um LI livre (104), que pode ou não ser igual ao LI enxertado (103) no polímero natural (102), em que o catião do LI é por exemplo, mas não se limitando a, um derivado de imidazólio, oxazólio, piperidínio, pirazínio, pirazólio, piridazínio, piridínio, pirimidínio, pirrolidínio, pirrolínio, pirílio, tiazole e triazólio entre outros e o anião do LI é por exemplo, mas não se limitando a, um F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $[N(CN)_2]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[RSO_3]^-$, $[RCOO]^-$ (onde R é um grupo alquilo C1 a C9 ou grupo fenilo); $[PF_6]^-$, $[(CF_3)_2PF_4]^-$, $[(CF_3)_3PF_3]^-$, $[(CF_3)_4PF_2]^-$, $[(CF_3)_5PF]^-$, $[(CF_3)_6P]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CF_3CF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_3)_2N]^-$, $[CF_3CF_2(CF_3)_2CO]^-$, $[(CF_3SO_2)_2CH]^-$, $[(SF_5)_3C]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3(CF_2)_7SO_3]^-$, $[CF_3CO_2]^-$ e $[CH_3CO_2]^-$.

Este material de condução iónica em forma de gel polimérico compreende no referido sistema de solventes, pelo menos um solvente molecular como por exemplo, mas não se limitando a, acetona, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida ou N,N-dimetilacetamida, cloreto de N-etilpiridínio, N-óxido de N-metilmorfolina, e N-óxido de trietilamina.

O processo de produção do material de condução iónica em forma de gel polimérico é realizado em dois passos: (i)

síntese do polímero natural com um enxerto de LI (PNLI) e (ii) gelificação do PNLI.

O passo de síntese do polímero natural com um enxerto de LI (PNLI), já conhecido no estado da técnica, envolve o uso de polímeros naturais, não exclusivamente, polissacáridos. De um modo genérico, no PNLI os designados polímeros naturais, como por exemplo mas não exclusivamente polissacáridos, são enxertados com um precursor de LI. Para tal, obtém-se primeiramente um derivado clorado do polissacárido, através da reação do mesmo com um agente de cloração nomeadamente, mas não limitado a, cloreto de tionilo, cloreto de mesilo ou N-clorosuccinimida, para produzir um derivado clorado. Este derivado clorado atua como um composto intermediário que posteriormente reage com o precursor do LI adequado a ser enxertado, como por exemplo, mas não se limitando a, N-alquilimidazole, N-alquilpirrolidina, N-alquilpiridina e trialquiamónio, dando origem ao PNLI.

No segundo passo, a gelificação do PNLI envolve dois processos: a dissolução e a coagulação do PNLI. Na dissolução do PNLI é necessária a presença de um sistema de solventes contendo pelo menos um LI livre (104), que pode ou não ser igual ao LI (103) utilizado para enxertar o polímero natural (102), e pelo menos um solvente molecular. A mistura de PNLI e solventes moleculares contendo pelo menos um LI livre (104), compreende uma percentagem em peso de PNLI relativamente ao total da mistura (% peso/peso (p/p)) compreendida entre 1% e 20%, mais especificamente entre 5% e 15%; uma percentagem de LI livre (104) compreendida entre 5% e 90%, mais especificamente entre 25% e 50%, e uma percentagem de solvente molecular compreendida entre 5% e 90%, mais especificamente entre 45% e 65%.

A utilização do PNLI é crucial para a obtenção de um gel

polimérico com elevada condutividade. O enxerto de LI (103) na matriz polimérica (101) permite aos iões dois modos de transporte, nomeadamente através da componente líquida do material de condução iónica (105) e através da matriz polimérica (106).

No passo de dissolução, é utilizado um sistema de solventes previamente preparado, constituído por uma mistura do LI livre (104) e o solvente molecular. A mistura do PNLI com o sistema de solventes é aquecida entre 60°C e 100°C, mais especificamente entre 70°C e 90°C, até 100% de dissolução do PNLI. Antes do processo de coagulação a solução é mantida a 80-100°C para eliminar as bolhas de ar.

Na coagulação da solução do PNLI, utiliza-se como agente coagulante não exclusivamente água, etanol, acetona ou isopropanol, para obter o gel desejado. A coagulação ocorre a uma temperatura entre 15°C e 30°C, mais especificamente entre 20°C e 25°C, colocando a solução de PNLI dissolvido em contacto com vapor do agente de coagulação, num recipiente fechado. A gelificação da solução de PNLI ocorre imediatamente, e a estabilidade mecânica do PNLI aumenta com o aumento da exposição da solução de PNLI ao agente coagulante.

Após a coagulação, o gel formado é utilizado como está ou é seco sob atmosfera de azoto a uma temperatura entre 15°C e 30°C, mais especificamente entre 20°C e 25°C, ou sob vácuo, a uma temperatura entre 25°C e 80°C, mais concretamente entre 40°C e 70°C, para remover os vestígios de agente coagulante.

O processo aqui descrito permite a produção de um material de condução iónica em forma de gel polimérico que apresenta comportamento de gel, que possui condutividades compreendidas entre 1 a 10 S/m, superiores ao estado da técnica. As temperaturas de produção nunca ultrapassam os

100 °C, o que representa um ganho energético.

Aproveitando a alta compatibilidade entre PNLIIs e LIIs, o material de condução iónica em forma de gel polimérico à base de PNLIIs pode ser usado como eletrólito polimérico, conciliando as propriedades do polímero natural e a condutividade de LIIs.

O polímero natural, sendo uma fonte renovável, contribui para a sustentabilidade do processo de produção do material de condução iónica e, combinado com as propriedades dos LIIs, permite produzir eletrólitos altamente condutores. A natureza não-inflamável do LI livre (104) associado à forma de gel confere segurança e estabilidade ao eletrólito.

Este material de condução iónica em forma de gel polimérico apresenta elevada condutividade face aos geis poliméricos no estado da técnica para aplicação no mercado energético em franca expansão, e que está a evoluir para a utilização de dispositivos de armazenamento de energia sustentável e recicláveis. O material de condução iónica em forma de gel polimérico descrito neste pedido tem como principais aplicações, não exclusivamente, o uso em baterias para dispositivos eletrónicos, meios de transporte e dispositivos médicos.

Breve Descrição das Figuras

As características da presente invenção são facilmente compreendidas através do caderno de desenhos do presente pedido e que deverão ser entendidos como exemplo e de maneira alguma limitam o âmbito da presente invenção.

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática do material de condução iónica em forma de gel polimérico onde

é possível observar a matriz polimérica (101), na qual se pode distinguir o polímero natural (102) e o LI enxertado (103), o LI livre (104), e o modo de transporte dos iões, ou seja, condutividade, através da componente líquida do material de condução iónica (105) e o modo de transporte através da matriz polimérica (106).

A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier acoplado com refletância total atenuada (ATR-FTIR) dos polissacáridos: não modificado (201), do derivado clorado - Exemplo 2 (202) e do PNLI Exemplo 1 (203) onde se pode observar a variação da transmitância (T em % nas ordenadas) com o número de onda (em cm^{-1} nas abcissas).

A Figura 3 apresenta a evolução dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') (em Pascal -Pa- nas ordenadas) com a frequência (em Hz nas abcissas), para PNLI do Exemplo 1 e o polissacárido clorado - Exemplo 2.

A Figura 4 apresenta a medida de impedância representativa do comportamento de uma forma de realização preferencial de um gel PNLI onde se pode ver a variação da condutividade (em S/m nas ordenadas) com a frequência (em Hz nas abcissas).

Descrição detalhada da invenção

O presente pedido descreve um material de condução iónica em forma de gel polimérico e respetivo método de produção.

Material de condução iónica em forma de gel polimérico

O material de condução iónica em forma de gel polimérico

compreende (i) uma matriz polimérica (101) em que pelo menos um polímero natural (102) é enxertado com pelo menos um líquido iónico (103), dando origem a um polímero natural de líquido iónico (PNLI) presente numa percentagem (%p/p) compreendida entre 1% e 20%, mais especificamente entre 5% e 15%; (ii) pelo menos um líquido iónico livre (104), numa percentagem (%p/p) entre 5% e 90 %, mais especificamente entre 25% e 50%; e (iii) pelo menos um solvente molecular, presente numa percentagem (%p/p) compreendida entre 5% e 90%, mais especificamente entre 45% e 65%.

Numa forma de realização preferencial o polímero natural (102) utilizado na referida matriz polimérica (101) é um polissacárido, um derivado de polímero natural polissacárido ou um compósito do polímero natural polissacárido com um polímero sintético.

Numa forma de realização preferencial, o polímero natural (102) polissacárido pode ser amido, celulose e seus derivados, glicogénio, quitina, quitosano e seus derivados, pululanos, dextranos.

Numa forma de realização preferencial, o LI enxertado (103) no polímero natural (102) pode ser igual ou diferente do LI livre (104) e tanto o referido LI enxertado (103) como o referido LI livre (104) compreendem pelo menos um catião não exclusivamente do grupo que contém derivados de imidazólio, oxazólio, piperidínio, pirazínio, pirazólio, piridazínio, piridínio, pirimidínio, pirrolidínio, pirrolínio, pirílio, tiazole e triazólio; e pelo menos um anião que pode ser, não exclusivamente, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $[N(CN)_2]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[RSO_3]^-$, $[RCOO]^-$ (onde R é um grupo alquila C1 a C9 ou grupo fenilo); $[PF_6]^-$, $[(CF_3)_2PF_4]^-$, $[(CF_3)_3PF_3]^-$, $[(CF_3)_4PF_2]^-$, $[(CF_3)_5PF]^-$, $[(CF_3)_6P]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CF_3CF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_3)_2N]^-$, $[CF_3CF_2(CF_3)_2CO]^-$, $[(CF_3SO_2)_2CH]^-$, $[(SF_5)_3C]^-$,

$[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3(CF_2)_7SO_3]^-$, $[CF_3CO_2]^-$ e $[CH_3CO_2]^-$

Numa forma de realização preferencial o solvente molecular pode ser acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, cloreto de N-etilpiridínio, N-óxido de N-metilmorfolina, N-óxido de trietilamina.

Exemplo 1

O material de condução iónica em forma de gel polimérico compreende a matriz polimérica (101) que contém o polímero natural (102) polissacárido celulose enxertado com o LI cloreto de N-metilimidazólio (103) presente numa percentagem (%p/p) de 10%, o LI livre (104) cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio presente em 25% e o solvente molecular dimetilsulfóxido presente em 65%.

Exemplo 2

O material de condução iónica em forma de gel polimérico compreende a matriz polimérica (101) que contém o polímero natural polissacárido celulose clorada presente numa percentagem (%p/p) de 10%, LI livre (103) cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (104) presente em 25% e o solvente molecular dimetilsulfóxido presente em 65%. Este material de condução iónica em forma de gel polimérico é o controlo negativo.

Método de produção do material de condução iónica em forma de gel polimérico

O método de produção do material de condução iónica em forma de gel polimérico é caracterizado por compreender os seguintes passos:

a) síntese de polímero natural com um enxerto de LI (PNLI).

b) gelificação do PNLI.

a) Síntese de polímero natural com um enxerto de LI - Forma de realização preferencial

Numa forma de realização preferencial, já conhecida do estado da técnica, o derivado clorado é obtido através da suspensão do polissacárido celulose microcristalina em N,N-dimetilformamida, seguido do aquecimento entre 70 e 90 °C sob agitação não limitada a magnética durante cerca de 20 minutos. O agente de cloração, nomeadamente cloreto de tionilo, é gradualmente adicionado à suspensão de celulose microcristalina em N,N-dimetilformamida. Após a adição estar completa, a reação continua durante 3 horas (h). Em seguida, a solução viscosa é arrefecida até à temperatura ambiente e vertida em água gelada com agitação. O precipitado é filtrado, lavado com uma solução de hidróxido de amónio a 5% e depois lavado com água para tornar o pH neutro. Finalmente, o produto é dialisado durante 48 h e liofilizado durante 24 h. A inserção de cloro é confirmada na análise de infravermelho por transformada de Fourier acoplado com refletância total atenuada ATR-FTIR (202) pela presença de duas novas bandas de absorção a 752 cm⁻¹ e 722 cm⁻¹ quando comparado com o material de partida (201).

O PNLI é obtido fazendo reagir o derivado clorado com um precursor de líquido iónico, numa realização preferencial com N-metilimidazole, a 85°C sob agitação não limitada a magnética durante 24 h. A solução é vertida num álcool, o precipitado é lavado com o mesmo álcool e depois seco em vácuo entre 40°C a 50°C até peso constante. Finalmente, o PNLI é dialisado por 48 h e seco novamente sob vácuo a uma temperatura entre os 40 e 60°C até que o seu peso deixe de variar. A percentagem de LI enxertado (103) no polímero natural (102), determinado pela análise elementar, através

da relação entre a percentagem de azoto e a de carbono total no PNLI neste exemplo resulta entre 0.3 e 0.7 por cada unidade monomérica do polímero, neste caso D-glicose. O enxerto do LI N-metilimidazólio também é confirmado através de análise de ATR-FTIR com as novas bandas a 1564, 1110 e 1062 cm^{-1} , bem como a banda alargada a 3342 cm^{-1} (203).

b) Gelificação do PNLI - Forma de realização preferencial

Aqui descreve-se uma forma de realização preferencial para preparação do gel de PNLI, processo esse que ocorre em duas etapas, compreendendo primeiro a dissolução do PNLI e de seguida a coagulação da solução do PNLI.

Numa forma de realização preferencial, a dissolução do PNLI é realizada com uma mistura cuja composição contém (% p/p): 10% do PNLI em que polímero natural (102) de polissacárido é a celulose e o LI enxertado (103) é cloreto de N-metilimidazólio; 25% cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio como o LI livre (104); e 65% de dimetilsulfóxido como o solvente molecular. O PNLI apresenta enxerto de LI (103) entre 0.3 e 0.7 por cada unidade D-glicose. A mistura de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (104) e dimetilsulfóxido constitui o sistema de solventes do processo. A mistura é aquecida entre 70°C e 90°C até 100% de dissolução. Antes do processo de coagulação, a solução do PNLI é aquecida a 100°C por 10 minutos.

No passo de coagulação utilizou-se o agente coagulante água, colocando-se a solução de PNLI sob presença de vapor de água num recipiente fechado à temperatura de 20°C.

O estado de gel é confirmado através de medidas reológicas efetuadas para o material resultante do PNLI (Exemplo 1) e o resultante do polissacárido clorado (Exemplo 2). O estado de gel confirma-se mediante varrimentos de frequência que

apresentam as seguintes condições: (i) módulo elástico G' maior do que o módulo viscoso G'' (Exemplo 1: G' (303), G'' (304); Exemplo 2: G' (301); G'' (302)) e (ii) módulo elástico G' independente da frequência em toda a faixa de frequência e um valor finito em frequência zero. O estado de gel confirma-se quer para o material resultante do PNLI (Exemplo 1) quer para o resultante do polissacárido clorado (Exemplo 2). Para a mesma percentagem de matriz polimérica, o material de condução iónica resultante do polissacárido clorado, apresenta um carácter mais sólido. Este resultado evidencia a influência do LI enxertado (103) no gel final, nomeadamente na obtenção de um gel mais flexível.

A condutividade dos géis PNLI foi caracterizada através de medidas de impedância que revelaram um valor na gama de 1 a 10 S/m (401).

REFERÊNCIAS

1. Mecerreyes, D. Progress in Polymer Science 2011, 36, 1629-1648.
2. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Nat Mater 2009, 8, 621-629.
3. Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Chemical Society Reviews 2015, 44, 7484-7539.
4. Jabbour, L.; Bongiovanni, R.; Chaussy, D.; Gerbaldi, C.; Beneventi, D. Cellulose 2013, 20, 1523-1545.
5. Shaplov, A. S.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D. Electrochimica Acta 2015, 175, 18-34.
6. Marcilla, R.; Alcaide, F.; Sardon, H.; Pomposo, J. A.; Pozo-Gonzalo, C.; Mecerreyes, D. Electrochemistry Communications 2006, 8, 482-488.
7. Larcher, D.; Tarascon, J.-M. Nature chemistry 2015, 7,

19-29.

REIVINDICAÇÕES

1. Material de condução iônica em forma de gel polimérico caracterizado por compreender:

a) uma matriz polimérica (101) que compreende pelo menos um polímero natural (102) enxertado com pelo menos um líquido iônico (103), originando um polímero natural de líquido iônico presente numa percentagem em peso (%p/p) compreendida entre 5% e 15%;

b) pelo menos um líquido iônico livre (104) numa percentagem (%p/p) compreendida entre 25% e 50%;

c) pelo menos um solvente molecular numa percentagem (%p/p) compreendida entre 45% e 65%;

em que o polímero natural é um polímero natural polissacárido (102) selecionado de uma lista constituída por: amido, celulose e seus derivados, glicogénio, quitina, quitosano e seus derivados, pululanos e dextranos;

em que os líquidos iónicos (103 e 104) são selecionado de uma lista constituída por:

(i) um catião do grupo amónio, imidazólio, oxazólio, piperidínio, pirazínio, pirazólio, piridazínio, piridínio, pirimidínio, pirrolidínio, pirrolínio, pirílio, tiazole e triazólio e

ii) um anião do grupo F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $[N(CN)_2]^-$, $[BF_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[RSO_3]^-$, $[RCOO]^-$ (onde R é um grupo alquilo C1 a C9 ou grupo fenilo); $[PF_6]^-$, $[(CF_3)_2PF_4]^-$, $[(CF_3)_3PF_3]^-$, $[(CF_3)_4PF_2]^-$, $[(CF_3)_5PF]^-$, $[(CF_3)_6P]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CF_3CF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_3)_2N]^-$, $[CF_3CF_2(CF_3)_2CO]^-$, $[(CF_3SO_2)_2CH]^-$, $[(SF_5)_3C]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$,

$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ e $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$;

em que o solvente molecular é selecionado de uma lista constituída por: acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, cloreto de N-etilpiridínio, N-óxido de N-metilmorfolina, N-óxido de trietilamina.

2. Material de condução iónica em forma de gel polimérico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o líquido iónico enxertado (103) no polímero natural (102) ser igual ao líquido iónico livre (104).
3. Método de produção do material de condução iónica em forma de gel polimérico descrito em qualquer uma das reivindicações anteriores caracterizado por compreender os seguintes passos:
 - a) síntese de polímero natural com um enxerto de líquido iónico;
 - b) gelificação do polímero natural com enxerto de líquido iónico;em que o processo de gelificação do polímero natural com enxerto de líquido iónico (101) compreende os passos de (i) dissolução total e (ii) coagulação; e em que o passo de dissolução compreende o aquecimento de uma mistura contendo o polímero natural enxertado com líquido iónico (101), o líquido iónico livre (104) e o solvente molecular, entre 60°C e 100°C, até que o polímero natural enxertado com líquido iónico (101) seja totalmente dissolvido;

em que o passo de coagulação compreende a colocação da solução de polímero natural enxertado com líquido iónico (101) totalmente dissolvido em contacto com vapor de um agente de coagulação a uma temperatura entre 15°C e 30°C, mais especificamente entre 20°C e 25°C.

4. Método de produção, de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por o passo de dissolução compreender o aquecimento de uma mistura contendo o polímero natural enxertado com líquido iónico (101), o líquido iónico livre (104) e o solvente molecular, entre 70°C e 90°C.
5. Método de produção, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o agente de coagulação ser água, etanol, acetona, metanol, isopropanol.
6. Método de produção, de acordo com a reivindicação 3 e 5, caracterizado por compreender adicionalmente um passo de secagem do material de condução iónica em forma de gel polimérico.
7. Método de produção, de acordo com a reivindicação 6, em que o material de condução iónica em forma de gel polimérico é seco sob atmosfera de azoto a uma temperatura entre 15°C e 30°C, mais especificamente entre 20°C e 25°C.
8. Método de produção, de acordo com a reivindicação 6, em que o material de condução iónica em forma de gel polimérico é seco sob vácuo a uma temperatura entre 40°C e 80°C, mais especificamente entre 40°C e 70°C.

9. Utilização do material de condução iónica em forma de gel polimérico, descrito em qualquer uma das reivindicações 1 a 2, como um eletrólito.

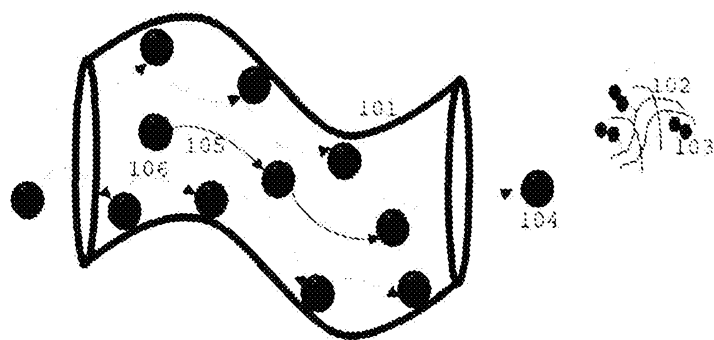


Figura 1

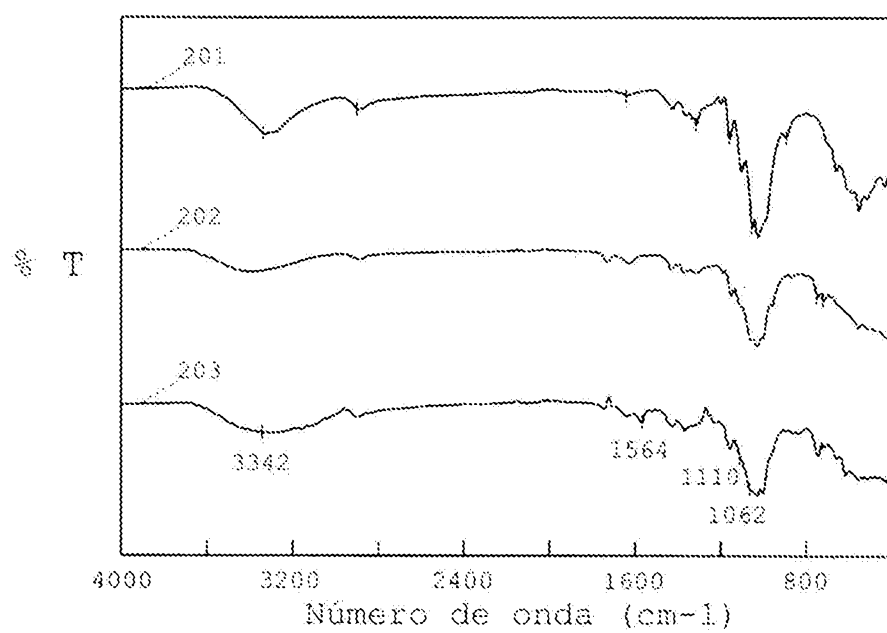


Figura 2

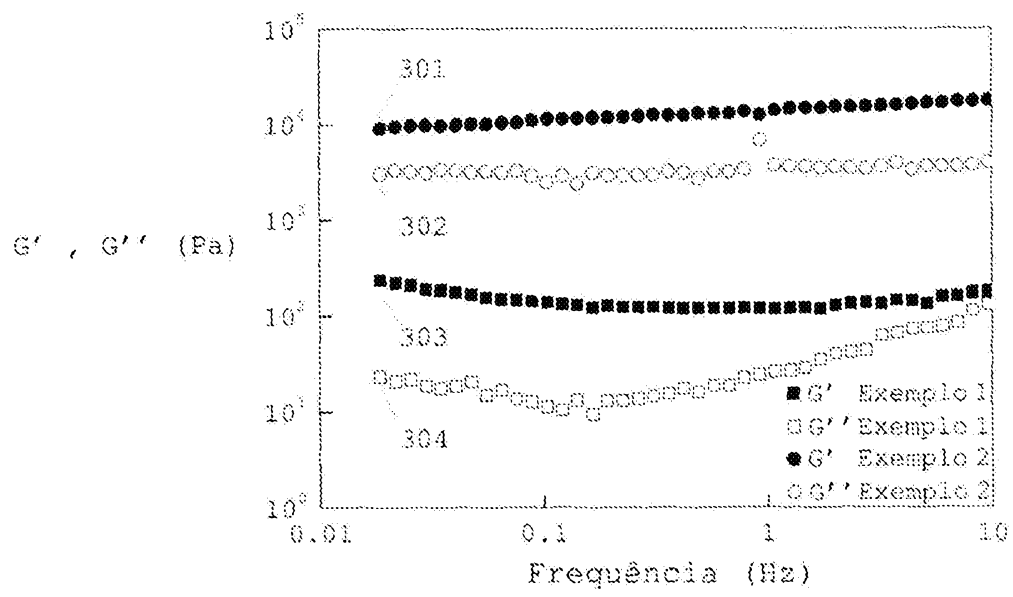


Figura 3

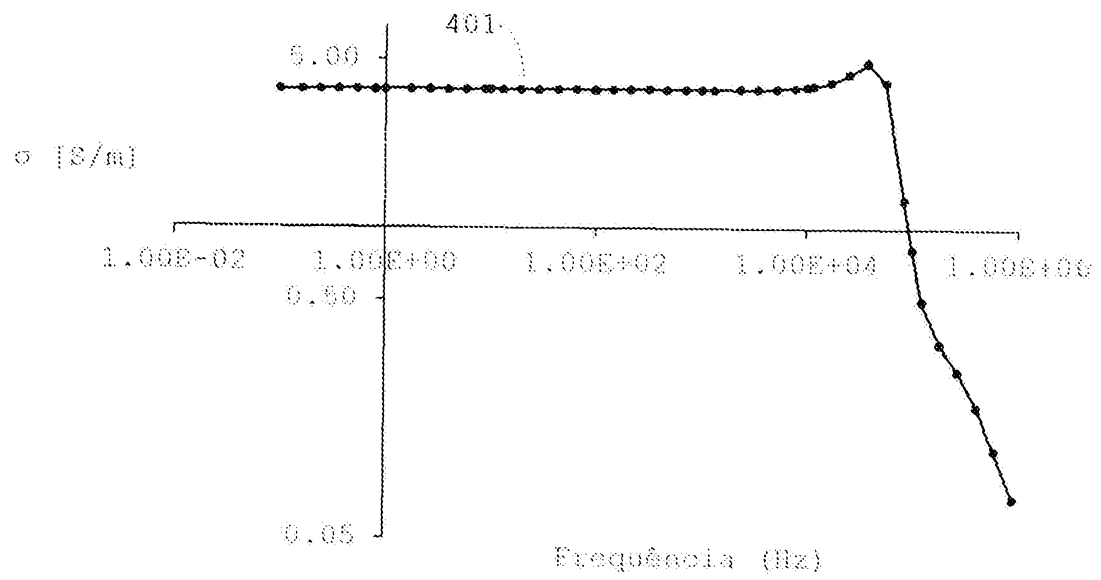


Figura 4