

DESENVOLVIMENTO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS PVA/PEO DOPADOS COM LiClO_4 E ÓXIDO DE NIÓBIO (Nb_2O_5): MELHORIA DA CONDUTIVIDADE IÔNICA PARA BATERIAS DE ÍONS LÍTIO

Álison M. Reis¹; Antero R. S. Neto²; Márcio C. Pereira³; Roberta M. Ribeiro⁴

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Teófilo Otoni, Brasil
alison.miranda@ufvjm.edu.br

²Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Teófilo Otoni, Brasil

Resumo: Este estudo apresenta o desenvolvimento de um eletrólito polimérico sólido híbrido inovador baseado na blenda poli(álcool vinílico) (PVA)/poli(óxido de etileno) (PEO) contendo perclorato de lítio (LiClO_4), plastificado com glicerol e modificado pela incorporação de óxido de nióbio (Nb_2O_5), visando aplicações em baterias de íons lítio em estado sólido. A inovação do material reside na combinação simultânea entre plastificação e adição de fase inorgânica ativa, estratégia que promove modificação estrutural da matriz polimérica e favorece o transporte iônico. Os filmes poliméricos foram preparados pelo método de solução, utilizando água e isopropanol como solventes, com a incorporação de glicerol como plastificante e óxido de nióbio (Nb_2O_5) como carga inorgânica. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica, permitindo a obtenção dos diagramas de Nyquist e a determinação da resistência elétrica dos materiais. A condutividade iônica foi calculada a partir da relação entre espessura do filme, área do eletrólito e resistência obtida experimentalmente. Os resultados indicaram que a adição simultânea de glicerol e Nb_2O_5 promoveu redução significativa da resistência elétrica e aumento da condutividade iônica, atribuídos ao aumento da fase amorfa da matriz polimérica e à maior mobilidade dos íons Li^+ no sistema.

Palavras-chave: eletrólito polimérico; baterias de íons lítio; condutividade iônica.

INTRODUÇÃO

As baterias de lítio de estado sólido têm atraído considerável interesse devido a diversas características desejáveis, incluindo alta densidade de energia, boa estabilidade mecânica e composição livre de solventes. Os eletrólitos poliméricos são polímeros condutores iônicos formados pela dispersão de um sal em nível molecular em polímero de alto peso molecular, como o PEO. O grande interesse nesses materiais decorre de suas aplicações tecnológicas como eletrólitos sólidos em dispositivos eletroquímicos, como baterias, supercapacitores e sensores.

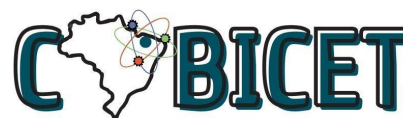
A utilização do óxido de nióbio em eletrólitos sólidos à base de PVA/PEO/ LiClO_4 representa uma estratégia promissora para a obtenção de materiais com propriedades estruturais e eletroquímicas mais equilibradas. A inovação proposta consiste na incorporação do Nb_2O_5 como fase inorgânica ativa em uma blenda polimérica PVA/PEO, associada à plastificação do sistema, promovendo simultaneamente modificação estrutural da matriz, aumento da fase amorfa e otimização do

transporte de íons Li^+ . Essa abordagem permite explorar o efeito sinérgico entre a matriz polimérica, o plastificante e o óxido metálico, configurando uma estratégia de engenharia de eletrólitos sólidos voltada à melhoria da condutividade iônica e da estabilidade funcional para aplicações em baterias de íons lítio.

O presente trabalho visa investigar as propriedades estruturais, elétricas e eletroquímicas de filmes de eletrólito polimérico sólido (SPE) baseados na mistura de óxido de polietileno (PEO) e álcool polivinílico (PVA), complexados com o sal de lítio LiClO_4 .

Em comparação com os sistemas convencionais que utilizam eletrólitos líquidos, as baterias em estado sólido apresentam potencial para minimizar problemas relacionados a vazamentos, inflamabilidade de degradação interfacial, tornando-se alternativas promissoras para aplicações em dispositivos eletrônicos portáteis, veículos elétricos e sistemas estacionários de armazenamento energético (Purwanti et al., 2024; Jinisha et al., 2018).

Nesse cenário, os eletrólitos poliméricos sólidos têm se destacado como materiais de grande relevância tecnológica, uma vez que associam



características típicas de sólidos, como flexibilidade mecânica e estabilidade dimensional, à capacidade de conduzir íons. De modo geral, esses materiais são formados pela complexação de sais de lítio em matrizes poliméricas de elevado peso molecular, nas quais os grupos funcionais do polímero atuam na solvatação dos cátions e favorecem o transporte iônico. Entre suas principais aplicações, destacam-se o uso em baterias, supercapacitores, sensores e outros dispositivos eletroquímicos avançados, nos quais a combinação entre segurança, processabilidade e desempenho eletroquímico é fundamental (Jinisha et al., 2018; Mindemark et al., 2017).

Dentre os polímeros mais investigados para essa finalidade, o poli(óxido de etileno) (PEO) ocupa posição de destaque devido à sua elevada capacidade de complexação com sais de lítio, atribuída à presença de átomos de oxigênio em sua cadeia, os quais interagem com os íons Li^+ e possibilitam seu deslocamento ao longo da polimérica. Além disso, o PEO apresenta boa compatibilidade interfacial com diferentes materiais de eletrodo, fator importante para a estabilidade de funcionamento das baterias em estado sólido. No entanto, apesar dessas vantagens, a principal limitação do PEO reside em sua elevada cristalinidade à temperatura ambiente, condição que restringe a mobilidade segmentar das cadeias e, consequentemente, reduz a condutividade iônica do material (Borodin & Smith, 2010; Mindemark et al., 2017).

Entretanto, com esse propósito, diferentes abordagens vêm sendo propostas na literatura, incluindo a formação de blendas poliméricas, a adição de plastificantes, a incorporação de cargas inorgânicas e a modificação estrutural da matriz polimérica. Entre essas estratégias, o uso de blendas tem se mostrado particularmente interessante, pois permite combinar propriedades complementares de diferentes polímeros em um único sistema. No caso do PEO, a combinação com outros materiais poliméricos pode contribuir para reduzir sua organização cristalina, aumentar a mobilidade segmentar, favorecer a condução iônica, sem comprometer de forma significativa a integridade mecânica do eletrólito (Jinisha et al., 2018; Zuo et al., 2021).

Nesse contexto, o poli(álcool vinílico) (PVA) surge como um componente promissor para compor eletrólitos poliméricos sólidos. Esse polímero apresenta alta densidade de grupos hidroxila, boa processabilidade em solução, flexibilidade mecânica e estabilidade térmica, características que o tornam atrativo para formulações voltadas ao desenvolvimento de membranas eletrolíticas. Além disso, estudos recentes têm demonstrado que matrizes com cadeias poliméricas, particularmente como PEO. No entanto, o Nb_2O_5 pode exercer importante papel como fase de reforço estrutural em

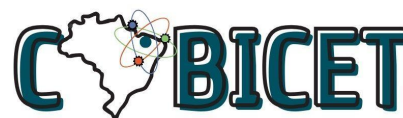
redes poliméricas, contribuindo para a obtenção de filmes mais homogêneos, mecanicamente mais resistentes e com maior estabilidade dimensional. Esse comportamento é particularmente relevante em blendas como PVA/PEO, nas quais a presença de uma fase inorgânica dispersa pode atuar como elemento estabilizador da matriz, reduzindo defeitos, favorecendo interações intermoleculares e promovendo maior integridade estrutural do eletrólito. Do ponto de vista funcional, tais características são desejáveis porque a eficiência de eletrólitos sólidos depende não apenas da condutividade iônica, mas também da manutenção da forma, da continuidade do contato interfacial e da resistência mecânica durante a operação eletroquímica (Gray, 1997; Stephan, 2006).

Sob o aspecto eletroquímico, diversos estudos indicam que a incorporação de óxidos cerâmicos ou metálicos em eletrólitos poliméricos pode favorecer a dissociação do sal, reduzir a formação de pares iônicos e aumentar o número de espécies carregadas livres na matriz. No caso do óxido de nióbio, sua superfície pode interagir com os ânions do sal de lítio e com grupos funcionais presentes nos polímeros, criando microambientes mais favoráveis ao transporte de íons Li^+ . Como resultado, observa-se potencial aumento da condutividade iônica, desde que a concentração da carga seja adequada e sua dispersão na matriz ocorra de maneira homogênea. Em contrapartida, quantidades excessivas podem gerar aglomeração e aumento da resistência interna, evidenciando que o efeito do Nb_2O_5 depende diretamente do equilíbrio entre composição, dispersão e compatibilidade com a rede polimérica (Croce et al., 1998; Wiczeorek et al., 1996).

Portanto, a utilização do óxido de nióbio em eletrólitos sólidos à base de PVA/PEO/ LiClO_4 representa uma estratégia promissora para a obtenção de materiais com propriedades mais equilibradas, reunindo reforço estrutural, estabilidade térmica e potencial melhoria da condução iônica. A presença dessa fase inorgânica pode contribuir para a formação de uma rede híbrida mais robusta e funcional, ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais em dispositivos de armazenamento de energia, especialmente baterias de íons de lítio em estado sólido.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a preparação dos eletrólitos poliméricos sólidos, foram utilizados poli(óxido de etileno) (PEO), poli(álcool vinílico) (PVA), perclorato de lítio (LiClO_4), glicerol, água destilada, isopropanol e óxido de nióbio (Nb_2O_5), este último empregado nas formulações contendo carga inorgânica. O PEO foi utilizado devido à sua capacidade de solvatar íons de lítio e favorecer o



transporte iônico na matriz polimérica. O PVA foi empregado em associação ao PEO com o objetivo de melhorar a formação de filme, a integridade mecânica e a flexibilidade dos eletrólitos. O glicerol foi utilizado como plastificante, visando aumentar a mobilidade segmentar das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, favorecer a condução iônica. O perclorato de lítio (LiClO_4) foi empregado como fonte de íons Li^+ , enquanto a mistura de água destilada e isopropanol foi utilizada como meio solvente para a preparação das soluções poliméricas.

Nas amostras contendo aditivo cerâmico, o óxido de nióbio foi incorporado com a finalidade de avaliar sua influência sobre as propriedades estruturais e eletroquímicas dos eletrólitos obtidos. Em todas as formulações, as massas dos componentes poliméricos e do sal de lítio foram mantidas constantes, utilizando-se 0,9012 g de PVA, 0,1000 g de PEO e 0,2194 g de LiClO_4 . As variações entre as amostras foram estabelecidas em função da presença ou ausência de glicerol e da incorporação de diferentes quantidades de óxido de nióbio.

FORMULAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram preparadas diferentes formulações de eletrólitos poliméricos sólidos à base de poli(álcool vinílico) (PVA), poli(óxido de etileno) (PEO) e perclorato de lítio (LiClO_4), com o objetivo de avaliar a influência da presença do plastificante glicerol e da incorporação de óxido de nióbio sobre as propriedades finais dos filmes obtidos. As composições foram estabelecidas de modo a permitir a comparação entre sistemas sem carga inorgânica e formulações contendo o óxido, bem como entre amostras plastificadas e não plastificadas.

Inicialmente, foram obtidas formulações-controle constituídas apenas pela blenda polimérica PVA/PEO e pelo sal LiClO_4 , empregando-se água destilada e isopropanol como sistema solvente. Em uma dessas formulações, não foi utilizado plastificante, enquanto na outra foi adicionada uma fração de glicerol, com a correspondente adequação da composição do meio solvente. Essas amostras de referência foram fundamentais para avaliar o efeito isolado do plastificante sobre a organização da matriz e sobre o comportamento do eletrólito.

Em seguida, foram preparadas formulações contendo adição de óxido de nióbio, com o propósito de investigar a atuação dessa fase inorgânica sobre a estrutura e as propriedades do sistema polimérico. Uma dessas composições foi obtida sem a presença de glicerol, enquanto outra incluiu simultaneamente o plastificante e o óxido de nióbio, permitindo analisar o efeito combinado desses dois componentes na matriz PVA/PEO/ LiClO_4 .

De modo geral, todas as formulações foram

preparadas com massas fixas de PVA, PEO e LiClO_4 , expressas em gramas, enquanto o óxido de nióbio foi incorporado em diferentes quantidades, expressas em miligramas, de acordo com a composição proposta para cada sistema. O uso dessa abordagem permitiu isolar os efeitos da plastificação e da incorporação do óxido de nióbio, favorecendo a análise da contribuição de cada variável sobre a formação, a homogeneidade e o desempenho dos filmes eletrólitos.

A utilização de plastificantes, como o glicerol, em eletrólitos poliméricos sólidos tem sido amplamente reportada na literatura como uma estratégia eficaz para aumentar a flexibilidade da matriz e promover maior mobilidade iônica, reduzindo a cristalinidade do sistema polimérico. Esse comportamento favorece a condução iônica, uma vez que regiões amorfas facilitam o transporte de íons ao longo da cadeia polimérica, resultando em melhorias significativas no desempenho eletroquímico dos materiais (ARMAND; TARASCON, 2008).

PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS

Os eletrólitos poliméricos sólidos foram preparados pelo método de solução. Inicialmente, realizou-se a pesagem individual dos reagentes sólidos PVA, PEO, LiClO_4 e óxido de nióbio em balança analítica, de acordo com a composição prevista para cada amostra. Paralelamente, as formulações foram previamente organizadas em tubos Falcon devidamente identificados, contendo os solventes e, quando aplicável, o glicerol e o óxido de nióbio, conforme a composição de cada sistema.

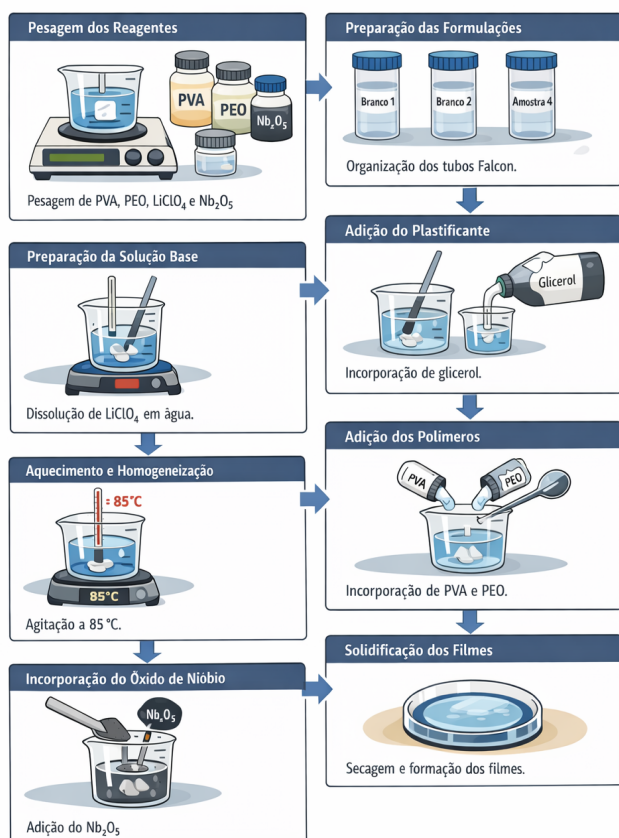
Em seguida, o perclorato de lítio previamente pesado foi dissolvido em água destilada, utilizando-se 13 ou 14 mL, conforme a formulação de cada amostra. A solução foi mantida sob agitação moderada e aquecimento em banho-maria até completa dissolução do sal. Para as amostras plastificadas, adicionou-se 1 mL de glicerol ao final dessa etapa, mantendo-se a homogeneização do sistema. Posteriormente, a solução foi transferida para uma chapa de aquecimento sob agitação constante, sendo aquecida até aproximadamente 85 °C.

Nesse sentido, com a solução aquecida e homogênea, o PVA e o PEO foram adicionados lentamente e de forma contínua, evitando-se a formação de grumos e favorecendo a dissolução completa dos polímeros. Após a incorporação dos polímeros, nas amostras contendo aditivo cerâmico, o óxido de nióbio foi adicionado à solução ainda aquecida, mantendo-se a agitação constante para promover uma dispersão mais uniforme do material na matriz polimérica.

Após completa homogeneização, a mistura foi retirada da chapa de aquecimento e mantida em repouso à temperatura ambiente até o seu resfriamento. Em seguida, o material foi vertido ou mantido em recipiente apropriado para secagem e solidificação, possibilitando a obtenção dos filmes de eletrólito polimérico sólido. Após a evaporação do solvente e formação dos filmes, as amostras foram armazenadas em recipiente fechado até a realização das análises.

ETAPAS DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para obtenção dos eletrólitos poliméricos sólidos pode ser resumido nas seguintes etapas:



1. Pesagem dos reagentes: pesagem individual de PVA, PEO, LiClO_4 e óxido de nióbio em balança analítica.
2. Preparação das formulações: organização prévia das amostras em tubos Falcon identificados, contendo solventes, glicerol e/ou óxido de nióbio, conforme cada composição.
3. Preparação da solução base: dissolução do LiClO_4 em água destilada sob agitação e aquecimento.
4. Adição do plastificante: incorporação de glicerol nas amostras correspondentes.

5. Aquecimento e homogeneização: manutenção da solução sob agitação constante até aproximadamente 85°C .
6. Adição dos polímeros: incorporação gradual do PVA e do PEO à solução aquecida.
7. Incorporação do óxido de nióbio: adição do material cerâmico nas amostras contendo carga inorgânica.
8. Resfriamento: repouso da mistura até atingir temperatura ambiente.
9. Solidificação: formação dos filmes poliméricos sólidos para posterior caracterização.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras obtidas foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização com o objetivo de avaliar suas propriedades físicas, estruturais e elétricas. A caracterização elétrica foi realizada por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), técnica amplamente empregada para investigar o comportamento elétrico de materiais condutores iônicos em função da frequência aplicada.

A partir dos dados obtidos por essa técnica, foram construídos diagramas de Nyquist, nos quais a parte imaginária da impedância é representada em função da parte real. A análise desses diagramas permite compreender o comportamento eletroquímico do material, além de possibilitar a determinação da resistência elétrica associada ao eletrólito polimérico.

$$\sigma = L / (R \times A)$$

Onde σ corresponde à condutividade iônica (S cm^{-1}), L representa a espessura do filme polimérico (cm), R é a resistência obtida a partir do diagrama de Nyquist (Ω) e A corresponde à área efetiva do eletrólito (cm^2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) são apresentados nas Figuras 1–6. Esses gráficos permitem avaliar o comportamento elétrico dos eletrólitos poliméricos sólidos, sendo a resistência eletrolítica (R_e) determinada a partir da interseção do arco semicircular com o eixo real (Z'). A partir desses valores, foi possível calcular a condutividade iônica (σ) das amostras, parâmetro fundamental para avaliar o desempenho desses materiais em dispositivos eletroquímicos, como baterias de íons de lítio.

De forma geral, todos os diagramas apresentam um arco semicircular na região de altas frequências, associado à condução no volume do eletrólito (bulk), seguido de uma tendência linear em

baixas frequências, relacionada a efeitos difusionais e polarização interfacial. A variação no diâmetro dos arcos observados reflete diretamente a resistência elétrica das amostras, permitindo comparar o efeito da composição na condução iônica.

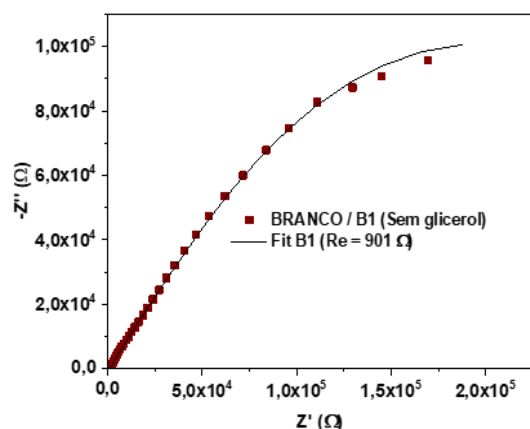


Figura 1. Diagrama de Nyquist do eletrólito PVA/PEO/LiClO₄ (B1) por EIS (Re = 901 Ω).

O diagrama de Nyquist da amostra B1 apresenta um arco semicircular de grande diâmetro, cuja interseção com o eixo real indica uma elevada resistência elétrica ($R_e = 901 \Omega$). Esse comportamento evidencia uma baixa capacidade de condução iônica, confirmada pelo reduzido valor de condutividade ($3,49 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Esse resultado pode ser atribuído à elevada cristalinidade da matriz polimérica PVA/PEO na ausência de aditivos. Em sistemas poliméricos, a condução iônica ocorre predominantemente na fase amorfa, onde há maior mobilidade segmentar das cadeias. Assim, a estrutura mais organizada do sistema B1 dificulta a movimentação dos íons Li^+ , resultando em baixa eficiência de transporte iônico. Dessa forma, essa amostra é classificada como a de pior desempenho eletroquímico.

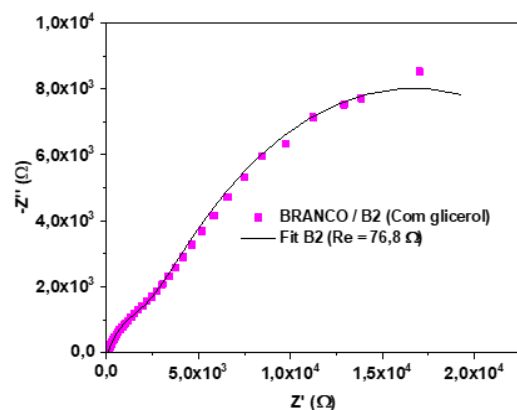


Figura 2. Diagrama de Nyquist do eletrólito PVA/PEO/LiClO₄ (B2) por EIS (Re = 76,8 Ω).

A adição de glicerol promove uma mudança significativa no comportamento eletroquímico do sistema, conforme observado no diagrama de Nyquist da amostra B2. O arco semicircular apresenta menor diâmetro, indicando uma redução expressiva da resistência elétrica ($R_e = 76,80 \Omega$) em comparação à amostra B1. Essa redução está associada à atuação do glicerol como plastificante, aumentando a flexibilidade das cadeias poliméricas e reduzindo as interações intermoleculares. Como consequência, ocorre um aumento da fração amorfa do material, favorecendo o movimento segmentar e a migração dos íons. Esse efeito resulta em um aumento significativo da condutividade iônica ($4,45 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), aproximadamente uma ordem de grandeza superior à da amostra sem aditivo.

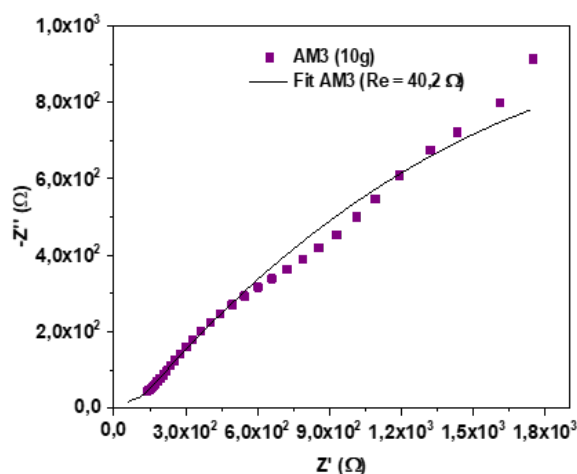


Figura 3. Diagrama de Nyquist do eletrólito PVA/PEO/LiClO₄ (AM3) por EIS (Re = 40,2 Ω).

A incorporação de 10 mg de óxido de nióbio (Nb_2O_5) resulta em uma nova redução da resistência elétrica ($R_e = 40,20 \Omega$), evidenciada pelo menor diâmetro do arco no diagrama de Nyquist. A condutividade iônica correspondente ($8,64 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) indica uma melhora no transporte iônico em relação às amostras B1 e B2.

Esse comportamento pode ser explicado pela atuação do Nb_2O_5 como fase dispersa inorgânica, promovendo desordem estrutural na matriz polimérica. Além disso, a presença do óxido pode favorecer a dissociação do sal de lítio, aumentando a concentração de portadores de carga. No entanto, como a concentração ainda é relativamente baixa, o efeito na formação de caminhos condutores ainda é limitado.

A redução da resistência elétrica observada com a adição de Nb_2O_5 está em concordância com estudos recentes que destacam o papel de cargas inorgânicas na modificação da microestrutura de eletrólitos poliméricos. A dispersão homogênea dessas partículas na matriz favorece a formação de regiões amorfas e aumenta a mobilidade segmentar

das cadeias poliméricas, o que contribui diretamente para a melhoria da condutividade iônica. Além disso, a interação entre o óxido e os grupos funcionais do polímero pode facilitar o transporte de íons, reduzindo a energia de ativação do sistema (ZHANG et al., 2020).

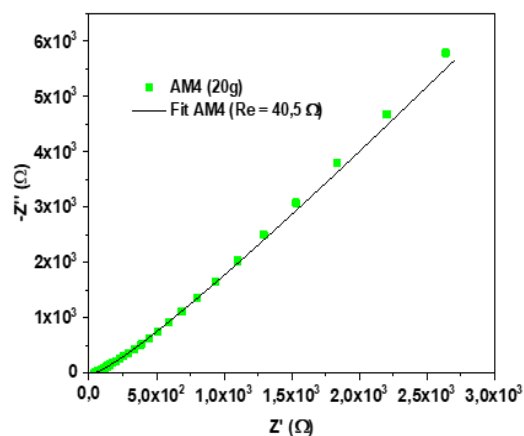


Figura 4. Diagrama de Nyquist do eletrólito PVA/PEO/LiClO₄ (AM4) por EIS (Re = 40,5 Ω).

A amostra AM4 apresenta comportamento eletroquímico semelhante ao da AM3, com resistência elétrica de 40,50 Ω e condutividade de $8,26 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. O diagrama de Nyquist evidencia um arco com diâmetro próximo ao da amostra anterior, indicando que o aumento da concentração de Nb₂O₅, nesse intervalo, não promove mudanças significativas no transporte iônico. Esse resultado sugere que, em baixas concentrações, o óxido de nióbio ainda não forma uma rede suficientemente conectada para otimizar os caminhos de condução. Assim, o sistema encontra-se em uma região de transição, onde os efeitos estruturais começam a surgir, mas ainda não são plenamente efetivos.

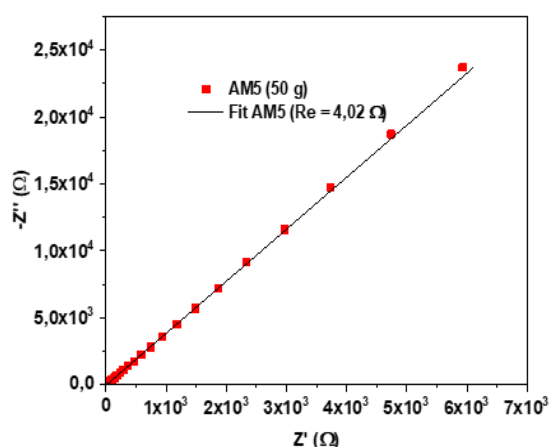


Figura 5. Diagrama de Nyquist do eletrólito PVA/PEO/LiClO₄ (AM5) por EIS (Re = 4,02 Ω).

Na amostra AM5, observa-se uma redução

significativa da resistência elétrica (Re = 4,02 Ω), refletida em um arco semicircular de pequeno diâmetro no diagrama de Nyquist. A condutividade iônica aumenta para $1,63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, indicando um avanço importante no desempenho eletroquímico. Esse comportamento sugere que, a partir dessa concentração, o Nb₂O₅ passa a atuar de forma mais efetiva na modificação da matriz polimérica. A maior quantidade de partículas favorece a formação de interfaces polímero-cerâmica, que podem atuar como regiões facilitadoras para o transporte de íons. Além disso, a redução da espessura do filme contribui para a diminuição da resistência total do sistema.

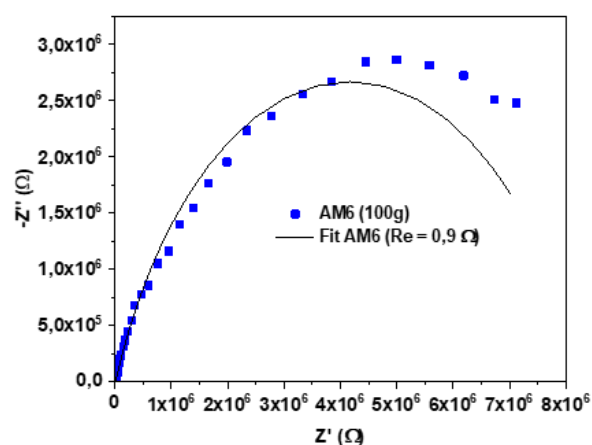


Figura 6. Diagrama de Nyquist do eletrólito PVA/PEO/LiClO₄ (AM6) por EIS (Re = 0,90 Ω)

A amostra AM6 apresenta o melhor desempenho entre todas as analisadas, com a menor resistência elétrica (Re = 0,90 Ω) e a maior condutividade iônica ($1,14 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). O diagrama de Nyquist mostra um arco extremamente reduzido, indicando elevada eficiência na condução iônica. Esse resultado pode ser atribuído à elevada concentração de Nb₂O₅, que promove intensa desordem estrutural e aumento significativo da fase amorfa. Além disso, a formação de caminhos contínuos de condução iônica e o aumento da dissociação do sal de lítio contribuem para o alto desempenho observado. As interfaces entre o polímero e o óxido também desempenham papel fundamental, atuando como regiões de facilitação para o transporte de íons Li⁺.

De acordo com a Equação 1, a condutividade iônica é inversamente proporcional à resistência elétrica do material. Dessa forma, eletrólitos que apresentam menores valores de resistência tendem a favorecer o transporte iônico, resultando em maior mobilidade dos íons no interior da matriz polimérica.

Os valores experimentais de resistência, juntamente com os parâmetros geométricos dos filmes, foram utilizados para calcular a condutividade iônica das amostras estudadas. Os resultados obtidos

são apresentados na Tabela 1, que reúne os principais parâmetros utilizados no cálculo da condutividade iônica.

Tabela 1. Parâmetros para cálculo da condutividade iônica (σ).

Amostra	Área m ²	Espessura do filme (cm)	R _e (Ω)	(S/cm)
B1 (SG) – sem glicerol	2,70	0,085	901,00	$3,49 \times 10^{-5}$
B2 (CG) – com glicerol	2,81	0,096	76,80	$4,45 \times 10^{-4}$
AM3 (10 mg Nb ₂ O ₅)	2,65	0,092	40,20	$8,64 \times 10^{-4}$
AM4 (20 mg Nb ₂ O ₅)	2,75	0,092	40,50	$8,26 \times 10^{-4}$
AM5 (50 mg Nb ₂ O ₅)	2,75	0,018	4,02	$1,63 \times 10^{-3}$
AM6 (100 mg Nb ₂ O ₅)	2,53	0,026	0,90	$1,14 \times 10^{-2}$

Os resultados obtidos evidenciam uma forte dependência da condutividade iônica (σ) em relação à composição dos eletrólitos sólidos poliméricos (SPE), especialmente quanto à presença de glicerol e ao teor de óxido de nióbio. Inicialmente, a amostra B1 (SG), composta apenas por PVA/PEO/LiClO₄, apresentou a menor condutividade iônica ($\sigma = 3,49 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a maior resistência elétrica ($R_e = 901 \text{ } \Omega$), caracterizando-se como a pior amostra. Com a adição de glicerol (B2/CG), observa-se uma redução significativa da resistência ($R_e = 76,80 \text{ } \Omega$) e um aumento de uma ordem de grandeza na condutividade ($\sigma = 4,45 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A incorporação progressiva do óxido de nióbio (amostras AM3 a AM6) resulta em um aumento contínuo da condutividade iônica. As amostras AM3 (10 mg) e AM4 (20 mg) apresentam valores semelhantes ($\sigma \approx 8,3\text{--}8,6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), indicando que, em baixas concentrações, o efeito do óxido ainda é limitado, possivelmente devido à dispersão inicial das partículas e à formação de caminhos de condução ainda pouco conectados. Na amostra AM5 (50 mg), observa-se um aumento mais expressivo da condutividade ($\sigma = 1,63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), acompanhado de uma queda significativa na resistência ($R_e = 4,02 \text{ } \Omega$).

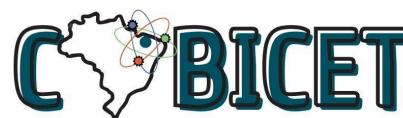
Esse comportamento sugere que, a partir dessa concentração, o óxido de nióbio passa a atuar de forma mais efetiva na modificação estrutural da matriz, promovendo maior desordem e facilitando a dissociação do sal de lítio, além de possivelmente contribuir para a formação de caminhos preferenciais para migração iônica. 0 1x106 2x106 3x106 4x106 5x106 6x106 7x106 8x106 0,0 5,0x105 1,0x106 1,5x106 2,0x106 2,5x106 3,0x106 AM6 (100g) Fit AM6 ($R_e = 0,9 \text{ W}$) -Z" (W) Z' (W) A amostra AM6 (100 mg) apresentou o maior valor de condutividade ($\sigma = 1,14 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a menor resistência ($R_e = 0,90 \text{ } \Omega$), sendo, portanto, a melhor amostra do ponto de vista eletroquímico.

Esse resultado indica que o aumento da concentração de óxido de nióbio promove uma intensificação dos efeitos já observados: maior amorfização da matriz polimérica e possível formação de interfaces polímero-cerâmica que favorecem o transporte de íons Li⁺. Embora a amostra AM6 tenha apresentado a maior condutividade iônica, valores na ordem de $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ são superiores aos usualmente reportados para eletrólitos poliméricos sólidos à temperatura ambiente, o que sugere a necessidade de uma análise crítica adicional dos parâmetros experimentais, como espessura do filme, resistência interfacial e ajuste do modelo equivalente utilizado no EIS.

Os diagramas de Nyquist obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciam diferenças significativas no comportamento eletroquímico dos eletrólitos poliméricos sólidos analisados, refletindo diretamente as modificações estruturais promovidas pela adição de glicerol e óxido de nióbio à matriz PVA/PEO/LiClO₄. A partir da interseção dos arcos com o eixo real, foi possível determinar a resistência elétrica dos sistemas, permitindo a avaliação da condutividade iônica. A amostra sem aditivos (B1) apresentou o maior valor de resistência elétrica e a menor condutividade iônica, comportamento característico de eletrólitos poliméricos semicristalinos. Em sistemas baseados em PEO, a condução iônica ocorre predominantemente na fase amorfa, sendo limitada em regiões cristalinas devido à restrição do movimento segmentar das cadeias (BORODIN; SMITH, 2010). Estudos reportam que sistemas não plastificados apresentam condutividades na ordem de $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, atribuídas à baixa mobilidade iônica e à forte interação entre cadeias poliméricas (STEPHAN, 2006), o que está em concordância com o comportamento observado.

A adição de glicerol (B2) resultou em redução significativa da resistência elétrica e aumento expressivo da condutividade iônica, indicando melhora na mobilidade dos íons. Esse comportamento é amplamente associado ao efeito plastificante, que promove maior flexibilidade estrutural e redução da cristalinidade da matriz polimérica. Trabalhos recentes demonstram que plastificantes aumentam a constante dielétrica do meio e favorecem a dissociação do sal de lítio, elevando a concentração de portadores de carga (XUE; HE; XIE, 2015). Resultados semelhantes foram observados por Jinisha et al. (2018), que reportaram aumento de até duas ordens de grandeza na condutividade de eletrólitos PEO/PVA com adição de plastificantes.

A incorporação de óxido de nióbio nas amostras AM3 e AM4 promoveu redução da resistência elétrica em relação ao sistema sem aditivos, porém com valores ainda superiores aos



sistema plastificado. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, em baixas concentrações, a fase inorgânica atua principalmente promovendo desordem local na matriz polimérica, sem formar uma rede contínua de condução. Estudos sobre eletrólitos compósitos indicam que partículas cerâmicas, quando dispersas em baixa concentração, apresentam efeito limitado na melhoria da condutividade (MINDEMARK et al., 2018).

No entanto, com o aumento da concentração de óxido de nióbio (AM5 e AM6), observa-se uma redução acentuada da resistência elétrica e um aumento significativo da condutividade iônica. Esse comportamento está relacionado à formação de interfaces polímero-cerâmica, que favorecem o transporte iônico ao reduzir barreiras energéticas e criar caminhos preferenciais para migração dos íons. Croce et al. (1998) demonstraram que a incorporação de óxidos inorgânicos em matrizes poliméricas pode aumentar significativamente a condutividade devido à formação dessas regiões interfaciais altamente condutoras, partículas inorgânicas podem atuar na dissociação do sal de lítio, aumentando a concentração de íons livres no sistema. Wieczorek et al. (1996) observaram que a presença de óxidos metálicos em eletrólitos poliméricos promove maior disponibilidade de portadores de carga, contribuindo diretamente para o aumento da condutividade iônica. Esse efeito torna-se mais evidente em concentrações mais elevadas, onde a interação entre fases é intensificada.

A comparação entre as amostras evidencia uma evolução progressiva do desempenho eletroquímico com a modificação da composição. Enquanto o sistema sem aditivos apresenta comportamento limitado, a adição de glicerol promove melhora significativa na condução iônica. A incorporação isolada de Nb_2O_5 resulta em melhorias moderadas, porém seu aumento em concentração leva a um ganho expressivo de desempenho, indicando que a fase inorgânica desempenha papel determinante quando adequadamente distribuída na matriz. Esse comportamento está de acordo com estudos recentes que indicam que eletrólitos poliméricos compósitos podem alcançar condutividades na faixa de 10^{-3} a $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, dependendo da natureza do material e da interação entre os componentes (XUE; HE; XIE, 2015; PURWANTI et al., 2024). Esses valores são significativamente superiores aos observados em sistemas não modificados, evidenciando a eficácia da estratégia de incorporação de aditivos.

A combinação entre plastificante e fase inorgânica resulta em um efeito sinérgico, no qual o glicerol aumenta a mobilidade segmentar das cadeias poliméricas, enquanto o óxido de nióbio promove desorganização estrutural e favorece a dissociação iônica. Esse tipo de abordagem tem sido amplamente

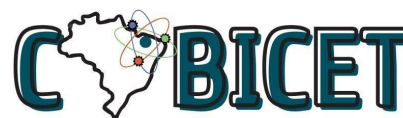
explorado no desenvolvimento de eletrólitos avançados, uma vez que permite otimizar simultaneamente diferentes parâmetros que influenciam o transporte iônico (SCROSATI; GARCHE, 2010), destaca-se que fatores experimentais, como a espessura dos filmes e a qualidade do contato eletrodo-eletrólito, também influenciam diretamente os valores obtidos de resistência e condutividade. Filmes mais finos tendem a apresentar menor resistência total, enquanto interfaces bem definidas contribuem para uma melhor resposta eletroquímica (MINDEMARK et al., 2018).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a modificação da matriz polimérica PVA/PEO/ LiClO_4 exerce influência significativa no transporte iônico dos eletrólitos sólidos, sendo diretamente afetada pela adição de plastificante (glicerol) e pela incorporação de óxido de nióbio (Nb_2O_5). A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciou que a amostra sem aditivos (B1) apresentou a maior resistência elétrica e a menor condutividade iônica, confirmando que a elevada cristalinidade da matriz polimérica limita a mobilidade dos íons Li^+ . Por outro lado, a adição de glicerol (B2) promoveu uma redução significativa da resistência elétrica, atribuída ao aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas e à ampliação da fase amorfa do sistema. A incorporação do óxido de nióbio resultou em melhorias progressivas no desempenho eletroquímico. Em baixas concentrações (AM3 e AM4), observou-se um aumento moderado da condutividade iônica, indicando que o efeito estrutural do Nb_2O_5 ainda é limitado. Entretanto, em concentrações mais elevadas (AM5 e AM6), houve uma redução expressiva da resistência elétrica e um aumento significativo da condutividade, destacando a amostra AM6 como a de melhor desempenho, com valor de $1,14 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Esse comportamento pode ser atribuído à atuação do Nb_2O_5 na promoção de desordem estrutural da matriz polimérica, no aumento da dissociação do sal de lítio e na formação de interfaces polímero-cerâmica que favorecem o transporte iônico. Além disso, a redução da espessura dos filmes também contribuiu para a diminuição da resistência total do sistema.

De modo geral, os resultados indicam que a combinação de plastificante e carga inorgânica constitui uma estratégia eficiente para otimizar as propriedades de condução iônica em eletrólitos poliméricos sólidos. O efeito sinérgico entre o glicerol e o óxido de nióbio promove aumento da fase amorfa e melhora da mobilidade iônica, tornando o material mais adequado para aplicações



em dispositivos de armazenamento de energia, especialmente baterias de íons de lítio, embora os valores de condutividade obtidos sejam promissores, recomenda-se a realização de estudos complementares, como análise térmica, estrutural e de estabilidade eletroquímica, a fim de validar plenamente o potencial desses materiais para aplicação tecnológica.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho. À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pelo suporte acadêmico e estrutura oferecida. Ao Laboratório de Pesquisa em Nanomateriais, pelo apoio técnico, infraestrutura e contribuições essenciais para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ARMAND, M.; TARASCON, J. M. Building better batteries. *Nature*, v. 451, p. 652–657, 2008.
- BORODIN, O.; SMITH, G. D. Structure and mobility of PEO/LiClO₄ solid polymer electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 9, p. 2974–2984, 2010.
- CROCE, F.; APPIETTO, G.; PERSI, L.; SCROSATI, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, v. 394, p. 456–458, 1998.
- FENTON, D. E.; PARKER, J. M.; WRIGHT, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, v. 14, n. 11, p. 589, 1973.
- GOODENOUGH, J. B.; PARK, K. S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 4, p. 1167–1176, 2013.
- GRAY, F. M. *Polymer electrolytes*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997.
- GRAY, F. M. *Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications*. New York: VCH Publishers, 1997.
- JINISHA, B.; ANILKUMAR, K. M.; MANOJ, M.; ABRAHAM, K. E.; GERSON, A. Poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes for energy storage applications: a review. *Materials Today Energy*, v. 8, p. 319–331, 2018.
- JINISHA, B. et al. Poly(ethylene oxide) (PEO)/poly(vinyl alcohol) (PVA) complex with lithium perchlorate (LiClO₄) as a promising material for solid polymer electrolyte film fabrication. *Materials Today: Proceedings*, v. 8, p. 244–249, 2018.
- MINDEMARK, J.; LANGER, F.; TEGHIL, R.; BRANDER, M.; BOWDEN, T. Solid polymer electrolytes for lithium batteries: opportunities and challenges. *Progress in Polymer Science*, v. 81, p. 114–143, 2018.
- MINDEMARK, J. et al. Poly(vinyl alcohol) as a solid polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2017.
- PURWANTI, E. et al. Polymer electrolyte membrane based on PVA/LiClO₄ nanocomposite reinforced with crystalline nanocellulose from corn cob for lithium-ion battery. *SmartMat*, 2024.
- SCROSATI, B.; GARCHE, J. Lithium batteries: status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 9, p. 2419–2430, 2010.
- STEPHAN, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 1, p. 21–42, 2006.
- TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, v. 414, p. 359–367, 2001.
- WIECZOREK, W.; STEVENS, J. R.; FLORJAŃCZYK, Z. Composite polyether based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 85, p. 67–72, 1996.
- XUE, Z.; HE, D.; XIE, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, p. 19218–19253, 2015.
- ZHANG, H. et al. Recent advances in composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Journal of Energy Chemistry*, v. 49, p. 1–15, 2020.
- ZUO, H. et al. An interpenetrating PVA/LiCl/PEO composite electrolyte with a three-dimensional double network for flexible all-solid-state aluminum-air batteries. *RSC Advances*, v. 11, p. 39476–39483, 2021.