



Síntese e aplicação de eletrólito polimérico gel em sistemas de armazenamento de energia: supercapacitores e baterias de íon-Lítio

Maria E. F. R. Antunes^{1*} (G), Victor D. S. Fortunato (PG)², Danielle D. Justino (PQ)^{1,2}, Luan T. Cardoso (PG)², Helder R. O. Filho (PQ)⁴, Reinaldo F. Teófilo (PQ)⁴, Rodrigo L. Lavall (PQ)^{2,3}, João P. C. Trigueiro^{1,3*} (PQ).

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno, CTNano, UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 31.310-270

⁴ Universidade Federal de Viçosa (UFV), Departamento de Química, Viçosa, MG, Brasil.

Email: mariaeduardf@hotmail.com; joaoatrigueiro@cefetmg.br

RESUMO

Eletrólitos líquidos comerciais apresentam riscos de segurança devido ao uso de solventes orgânicos voláteis e inflamáveis. Neste trabalho, foram sintetizados eletrólitos géis híbridos com diferentes proporções de sílica polimérica em matriz de PIL-TFSI, visando aplicações em supercapacitores e baterias de íon-lítio. Os materiais foram caracterizados quanto à estabilidade térmica, estabilidade eletroquímica e condutividade iônica. A amostra 80/20/70 apresentou o melhor desempenho, com satisfatória estabilidade térmica (350 °C) e ampla janela eletroquímica (3,7 V), além de menor resistência interna e satisfatória retenção da capacitância em diferentes densidades de corrente. Em testes em células moeda, o eletrólito gel demonstrou desempenho comparável ao líquido comercial (DMC), atingindo até 60% da capacidade teórica do LiFePO₄, confirmando seu potencial como alternativa mais segura para sistemas de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Eletrólito polimérico em gel, Líquido Iônico, Supercapacitores, Baterias de íon lítio

Introdução

Eletrólitos comerciais em dispositivos de armazenamento de energia são, em geral, compostos por sais dissolvidos em solventes orgânicos voláteis e inflamáveis, o que representa riscos de segurança, especialmente sob aquecimento, com possibilidade de vazamentos e explosões [1]. Como alternativa, líquidos iônicos (LIs) apresentam baixa volatilidade, não-inflamabilidade e ampla janela eletroquímica. No entanto, seu estado líquido dificulta a miniaturização dos sistemas e aumenta o risco de vazamento, limitando sua aplicação prática. Nesse contexto, eletrólitos poliméricos sólidos (ou sólidos-géis) integram a condutividade dos LIs à estabilidade estrutural de uma matriz sólida, promovendo maior segurança aos dispositivos eletrônicos. Estas matrizes podem ser inorgânicas, poliméricas ou híbridas. Neste trabalho, realizou-se a síntese, caracterização e aplicação de um eletrólito polimérico gel com diferentes concentrações de sílica polimérica (PIL-Si) dispersa em uma matriz de poli(líquido iônico) (PIL-TFSI), visando sua potencial aplicação em supercapacitores e baterias de íon-lítio.

Experimental

Síntese do PIL-TFSI

Foram misturadas soluções aquosas de LiTFSI (30 mmol em 10 mL) e de poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC (25 mmol em 100 mL), sob agitação por 5 min à 25 °C. O sólido branco obtido (PIL-TFSI) foi filtrado e seco em estufa a vácuo a 80 °C por 24 horas.

Síntese do eletrólito sólido-gel

Inicialmente, preparou-se uma solução Li-LI (0,6 molkg⁻¹) em glove bag sob atmosfera de (N₂). Os eletrólitos foram obtidos por uma rota

sol-gel não aquosa: PIL-TFSI foi dissolvido em acetona, e adicionou-se a solução uma quantidade de Li-LI e tetraetilortosilicato (TEOS), com agitação por 10 min. Em seguida, adicionou-se ácido fórmico (razão molar FA/TEOS = 7,8:1) gota-a-gota por 2 min.. A solução foi vertida em placas de PTFE e mantida à temperatura ambiente por 24 h, formando um eletrólito gel, que então, foram secos a 110 °C sob vácuo total por 48 h. Três eletrólitos foram preparados, variando as proporções de PIL-TFSI e TEOS, mantendo-se 70% m m⁻¹ de Li-LI em ambos (Tabela 1).

Tabela 1. Proporções utilizadas na confecção dos eletrólitos.

Eletrólito	PIL-TFSI / %	TEOS / %
70-30-70	70	30
80-20-70	80	20
90-10-70	90	10

1.3 Preparo das células eletroquímicas

Testes eletroquímicos em supercapacitores foram realizados em células de três eletrodos (tipo T), com nanotubo de carbono (NCT) como eletrodo de trabalho, grafite como contra eletrodo, Ag/Ag⁺ como pseudo referência e o gel como eletrólito. Também foram estudadas células do tipo moeda (coin-cell), utilizando LiFePO₄/CB/PVDF (7/2/1 % m m⁻¹) como cátodo, lítio metálico como ânodo e o gel como eletrólito. Todas as células foram montadas sob atmosfera inerte (O₂ < 0,1%) em glove box.

1.4 Caracterizações estruturais e eletroquímicas

Os eletrólitos preparados foram caracterizados por voltametria linear (LSV), cíclica (VC) e carga/descarga galvanostática (CDG). A resistência dos filmes foi medida entre 25 e 105 °C, em intervalos de



10 °C. Também foi realizada análise termogravimétrica (TG) sob N₂, com aquecimento de 10 °C/min até 800 °C.

Resultados e Discussão

A avaliação da estabilidade térmica e eletroquímica dos eletrólitos é essencial, tendo em vista a importância dessas propriedades para a segurança e o desempenho de dispositivos de armazenamento de energia. A Figura 1 apresenta as curvas obtidas por voltametria linear (LSV) e análise termogravimétrica (TG) dos eletrólitos geis desenvolvidos

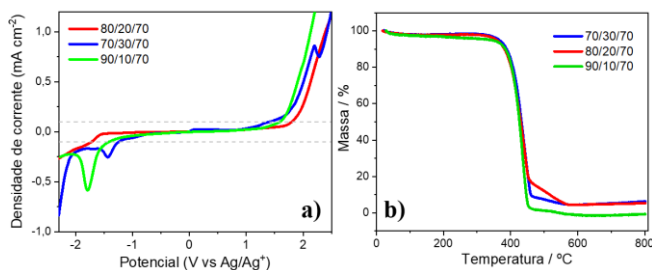


Figura 1. Gráfico de (a) LSV e (b) TG para os eletrólitos sintetizados.

Considerando como limite de estabilidade eletroquímica a densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻², os filmes apresentaram estabilidade média de 3,2 V, destacando-se a amostra 80/20/70 com 3,7 V (Figura 1a). A análise termogravimétrica mostrou que os filmes são estáveis até 350 °C (Figura 1b), valor superior frente aos eletrólitos comerciais, que degradam normalmente acima de 60 °C [2]. A condutividade iônica dos filmes foi avaliada a partir do gráfico de Arrhenius, apresentado na Figura 2.

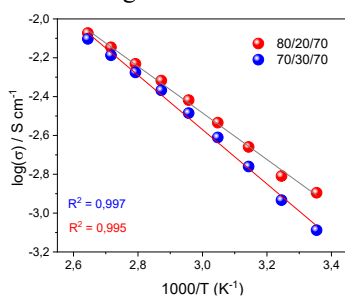


Figura 2. Gráfico de Arrhenius para os diferentes filmes produzidos. A condutividade aumentou linearmente com a temperatura entre 25 e 105 °C, com R² > 0,99. Este comportamento linear observado sugere um processo ativado termicamente do tipo Arrhenius. Destaca-se que o filme 80/20/70 apresentou condutividade superior ao 70/30/70 (Tabela 2).

Tabela 2: Condutividade das amostras em diferentes temperaturas

Eletrólito gel	Condutividade iônica (σ) / S cm ⁻¹		
	25 °C	55 °C	105 °C
70-30-70	8,2 x 10 ⁻⁴	2,5 x 10 ⁻³	7,9 x 10 ⁻³
80-20-70	1,3 x 10 ⁻³	2,9 x 10 ⁻³	8,5 x 10 ⁻³

A VC da célula capacitiva (Figura 2a) evidenciou o comportamento híbrido dessa. O filme 70/30/70 apresentou perfil mais próximo de um comportamento capacitivo ideal, enquanto o 80/20/70 mostrou maior contribuição pseudocapacitiva. O filme 80/20/70 apresentou maior tempo de carga e descarga a 0,10 A g⁻¹, indicando melhor

desempenho na capacidade de armazenamento. Além disso, sua resistência equivalente em série (ESR) dessa célula (80/20/70) foi menor (300 Ω) em comparação a 70/30/70 (403 Ω), demonstrando concordância com a condutividade iônica dos eletrólitos.

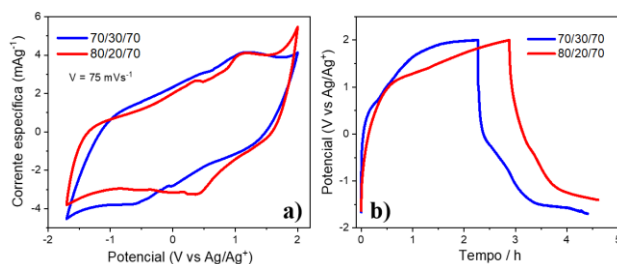


Figura 2. Gráfico de (a) VC a 75 mVs⁻¹ e (b) CDG a 0,10 A g⁻¹ para os diferentes eletrólitos sintetizados.

A capacitância específica diminuiu com o aumento da densidade de corrente, comportamento típico de sistemas eletroquímicos devido a cinética difusional do sistema (Figura 3a). O eletrólito 80/20/70 apresentou melhor retenção em altas densidades (83%) demonstrando desempenho superior nas diferentes correntes analisadas. Por isso, foi selecionado para comparação com um eletrólito líquido comercial (DMC) em testes de carga/descarga em diferentes taxas C (Figura 3b). A matriz sólida apresentou desempenho comparável ao eletrólito líquido, atingindo até 60% da capacidade teórica do LiFePO₄.

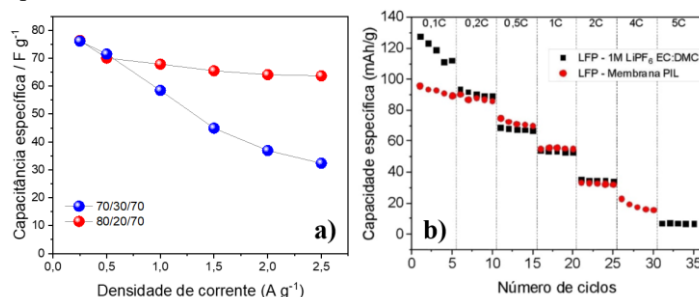


Figura 3. Gráficos de (a) capacitância e (b) capacidade obtidos pelas curvas de CDG nos diferentes sistemas eletroquímicos estudados.

Conclusões

Os eletrólitos geis desenvolvidos apresentaram satisfatória estabilidade térmica (350 °C) e eletroquímica (3,7 V). O gráfico de Arrhenius mostrou a dependência linear entre a condutividade e a temperatura. Além disso, o eletrólito 80/20/70 obteve melhor desempenho em SCs, com maior potencial de carga, menor resistência interna e melhor retenção de capacitância em diferentes correntes. Em coin-cells, apresentou desempenho comparável ao eletrólito líquido comercial, demonstrando possível viabilidade de aplicação em baterias de íon-lítio. Os testes eletroquímicos referentes ao eletrólito 90/10/70 ainda estão em andamento.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CEFET-MG, UFMG, UFV,

Referências

- J. Jeevarajan; B. Fritts; D. Conover; G. Payne; G. Doughty, *ACS Energy Lett.* 2022, 7, 1386–1392.
- H. Yang; G. V. Zhuang; P. N. Ross Jr., *J. Power Sources* 2006, 161, 573–579