

## Caracterização eletroquímica de eletrólitos poliméricos porosos biodegradáveis PCL/LiClO<sub>4</sub>

Carla C. C. Franchini de Almeida (PG), Roberta Costa (IC), Silmara Neves (PQ) e Carla Polo Fonseca (PQ)\*

LCAM - Laboratório de Caracterização e Aplicação de Materiais Universidade São Francisco, Itatiba – SP.

\*carla.polo@yahoo.com.br

Palavras Chave: eletrólitos sólidos poliméricos, poli( $\epsilon$ -caprolactona), condutividade iônica, dispositivos eletroquímicos.

### Introdução

Os eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) são materiais essenciais para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos avançados. Valores altos de condutividade iônica, larga janela de estabilidade eletroquímica, alta resistência mecânica, possibilidade de processamentos, requisitos essenciais para um eletrólito polimérico, estão intrinsecamente relacionados com viabilidade de operação de qualquer dispositivo eletroquímico. Neste trabalho apresentamos a caracterização eletroquímica (condutividade iônica( $\sigma$ ), janela de estabilidade eletroquímica(JEE) e passivação) do sistema PCL/LiClO<sub>4</sub> eletrólito polimérico biodegradável (ESPB)poroso.

### Procedimento Experimental

Foram preparadas soluções contendo poli ( $\epsilon$  - caprolactona) (PCL) com e sem sal de Lítio, diluídas em acetona e clorofórmio. O método de inversão de fase foi utilizado para a produção de poros na matriz polimérica. Foram utilizados dois diferentes métodos de inversão: (a) A solução do eletrólito foi espalhada em uma placa de vidro e inserida imediatamente à solução de não solvente promovendo a inversão de fase e (b) A solução do eletrólito foi espalhada em uma placa de vidro sendo posteriormente evaporado o solvente em atmosfera saturada da solução de não solvente. Após a secagem dos filmes estes foram imersos durante 5 segundos em uma solução de carbonato de etileno (EC) e dimetil carbonato (DMC) 1:1 em 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de Nyquist para o sistema PCL poroso com 10% LiClO<sub>4</sub> obtido através da solubilização do PCL em clorofórmio pelo método (b) intumescidos durante 5,0 s no eletrólito líquido.

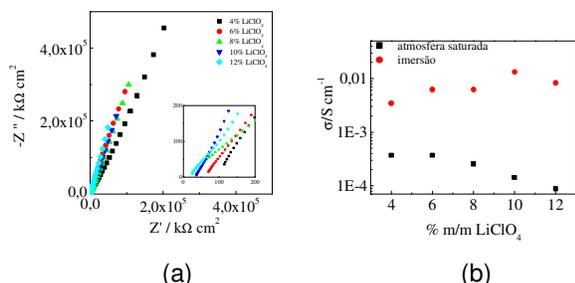


Figura 1a Espectro de impedância para o ESPB com 4, 6, 8, 10 e 12 % m/m LiClO<sub>4</sub> (o sistema poroso PCL/LiClO<sub>4</sub> obtido através da solubilização do PCL em clorofórmio e por imersão direta na solução do não solvente). Figura 1b Variação da condutividade iônica dos ESPB solubilizados em clorofórmio utilizando os dois métodos de inversão de fase a temperatura ambiente.

A condutividade iônica dos materiais, Figura 1b, neste caso foi atribuída não somente pelo eletrólito polimérico, mas também pelo eletrólito orgânico inserido no sistema. Entretanto, podemos observar que o sistema PCL/LiClO<sub>4</sub> poroso obtido por inversão de fase por imersão direta na solução do não solvente apresenta aproximadamente uma ordem de grandeza maior de condutividade iônica, indicando inicialmente que quanto maior o tamanho dos poros maior a condutividade do material.

A Figura 2a. apresenta o perfil da JEE do sistema constituído de PCL solubilizados em clorofórmio com inversão de fase em meio líquido com 10% LiClO<sub>4</sub>. No limite catódico observamos pico redox característicos do eletrodo de lítio. Enquanto que, o limite anódico foi medido em valores superiores a 5.0 V. Os processos observados nesta região de potencial podem estar relacionados à degradação do material polimérico ou aos processos redox do íon ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. A Figura 2b. apresenta os EIE em contato com a superfície de lítio metálico durante 4 semanas consecutivas. Podemos observar que a resistência do eletrólito aumenta significativamente do estado virgem até 10h (dez horas) em contato com o Li, indicando um aumento na SEI. Entretanto, esta variação foi muito menor com o decorrer de quatro semanas mostrando uma estabilização do sistema.

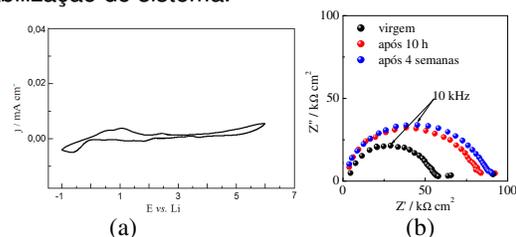


Figura 2a. - Voltametrias cíclicas do sistema aço inoxidável // ES // Li a temperatura ambiente, 0,05 V/s em atmosfera inerte. Figura 2b - Diagramas de Nyquist do sistema Li | PCL solubilizados em clorofórmio com inversão de fase em meio líquido com 10% LiClO<sub>4</sub> Li.

### Conclusões

A condução iônica do sistema foi drasticamente aumentada em 5s tempo de imersão em uma solução de EC/DMC 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>. Este tempo de imersão não provoca excessos de solvente líquido, evitando o perigo de vazamento de solvente caso ocorra algum problema de vedamento. A camada passivante estável após 10 horas de contato com eletrodo de lítio metálico e o sistema apresentou alta JEE superior a a 5 V vs. Li.

### Agradecimentos

FAPESP.

\*Fonseca, C.P. e Neves, S.. *J. Power Sources* 2006, 159, 712.