UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Marcelo José Monteiro

Fenômenos de Transporte em Líquidos Iônicos

São Paulo

Data do Depósito na SPG

02/07/2010

Marcelo José Monteiro

Fenômenos de Transporte em Líquidos Iônicos

Tese apresentada ao Instituto de

Química da Universidade de São Paulo para

Obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2010

Marcelo José Monteiro

Fenômenos de Transporte em Líquidos Iônicos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade

de São Paulo para obtenção do Título de Mestre/Doutor em

Química (Físico-química)

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico este trabalho

aos meus pais,

Waldir e Antônia

AGRADECIMENTOS

Qualquer projeto humano não se leva a cabo sem a colaboração de muitas pessoas. Ninguém possui todas as qualidades, ou tem todas as habilidades, ou conhece tudo. Precisamos dos outros. Gostaria de deixar meu agradecimento a todos os que colaboraram para que esta Tese de Doutorado fosse concluída.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Roberto Torresi, que sempre se mostrou muito paciente e me ajudou a amadurecer nestes anos que trabalhamos juntos. Nunca me senti sem norte, sempre me indicou uma direção. Gostaria também de agradecer ao meu co-orientador Prof. Mauro Carlos, pelas considerações acerca das simulações computacionais e pelos inúmeros diálogos filosóficos que tivemos durante estes anos.

Gostaria de deixar um especial agradecimento aos meus colegas de laboratório, que fizeram com que a cada dia, fosse renovado o meu desejo de estar presente no meu local de trabalho, dada a sua agradável companhia. Durante estes quatros anos, em nenhuma ocasião em que precisei de sua ajuda, eles me faltaram. Alisson, Ernestu, Fernando, Gisela, Kelly, Leonardo, Márcio, Mariana, Suelen, Tânia, Tatiana, Vinícius, Vítor: valeu!

Quero agradecer também aos meus dois preceptores, Fernanda Ferraz Camilo e Leonardo Siqueira. A Professora Fernanda é uma pessoa que eu admiro pela sua incrível capacidade de não desanimar diante dos obstáculos que a pesquisa científica impõe, e persistir até encontrar uma solução. Leonardo acompanhou meus primeiros passos nas simulações computacionais. Eu o considero um grande amigo. Quero aproveitar, e agradecer ao Prof. Rômulo Ando pela colaboração com nosso grupo de pesquisa, e a todos os demais

professores, funcionários e alunos do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), que considero minha segunda “casa” no IQ.

Deixo também meu agradecimento aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e a todos da Central Analítica do IQ, com especial carinho à Cristiane, Luzia e Miriam, pela imensa ajuda que me proporcionaram nos experimentos com RMN. Também quero agradecer ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelo uso das instalações do laboratório de RMN. Agradeço à Cláudia, Mariana e Marilda pela utilização do parque de equipamentos presentes no Laboratório de Pesquisa do Edifício Semi-industrial da Escola Politécnica da USP (Poli-Qui). Agradeço aos professores e alunos do Grupo de Pesquisa em Química Verde e ambiental do IQ/USP, pela utilização do seu laboratório.

Agradeço às agências financiadoras pela bolsa de pesquisa (FAPESP) e pelo financiamento do laboratório (FAPESP / CNPq).

Por último, e mais importante, quero agradecer a Deus, que dentre as inúmeráveis coisas maravilhosas com que sempre cumulou minha vida, me concedeu o privilégio de crescer na companhia de Waldir e Antônia, meus pais. A eles atribuo os méritos não somente desta tese, mas também de todas as minhas conquistas. Em ambos sempre encontrei os melhores exemplos de abnegação, sacrifício e amor. Por isso, lhes dedico este trabalho.

RESUMO

(Monteiro, M.J.) **Fenômenos de transporte em Líquidos Iônicos**. 2010. 120 páginas. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química Fundamental. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A procura por fontes de energia confiáveis para motores elétricos, levou a grande esforços de síntese de novos eletrólitos para uso em baterias de íon-Li, de modo a aliar eficiência e segurança. Líquidos iônicos têm sido largamente estudados para este propósito. Misturas do sal $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiTf_2N , no líquido iônico (LI) formado pelo cátion 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, BMMI, e o ânion $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, bis(trifluorometanosulfonil)imideto, Tf_2N , foram preparadas em diferentes concentrações. A adição do sal de lítio a este líquido iônico diminuiu a mobilidade de todas as espécies, especialmente o Li^+ . A condutividade estimada usando os dados de difusão (NMR-PGSE), os dados da espectroscopia Raman e as simulações por Dinâmica Molecular sugerem a formação de agregados compostos por ânions Tf_2N em torno do Li^+ , com os oxigênios do Tf_2N direcionados para o cátion Li^+ . Estes agregados aumentam conforme aumenta a concentração de LiTf_2N , contribuindo para a diminuição da condutividade. Para contornar este obstáculo, foram sintetizados líquidos iônicos contendo um átomo de oxigênio na estrutura do cátion, de modo a promover a competição com os oxigênios do Tf_2N pelo cátion Li^+ , prevenindo Li^+ de formar agregados de grande massa e melhorando sua difusividade. Os cations escolhidos foram o 1,2-dimetil-imidazólio e o N-metilmorfolino. Estes LI's serão representados por $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$, respectivamente. Os resultados mostraram que $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ tem uma menor janela eletroquímica (3,8V) que $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (4,6V), mas o potencial de redução para ambos é igual, o que os torna resistentes à redução pelo lítio metálico. Estes dois LI's tem quase a mesma densidade e a viscosidade de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é 20% menor que a de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Sendo menos viscoso, é esperado que $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ tenha uma maior condutividade. De fato, sua condutividade é 40% maior que a de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, o que sugere que o grupo éter adiciona alguma modificação estrutural ao sistema, mostrando que neste caso, as mudanças no transporte de carga não decorrem apenas em função da fluidez. Coeficientes de difusão de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ são maiores que aqueles de $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$, mas um pouco menores que aqueles de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Também foram estudadas as mudanças nas propriedades físico-químicas em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ decorrentes da adição do gás SO_2 . Todas as propriedades de transporte tiveram aumento e uma diminuição na dinâmica de formação de pares iônicos foi sugerida pelos dados experimentais.

Palavras-chave: líquido iônico, eletrólito, Dinâmica Molecular

ABSTRACT

Monteiro, M.J. **Transport phenomena in ionic liquids**. 2010. Pages: 120. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The searching for reliable power sources for electrical engines has lead to great efforts in order to synthesize new electrolytes to be used in Li-ion batteries in order to make them powerful and safe. Ionic liquids have been widely studied for this purpose. Lithium salt solutions of $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, LiTf_2N , in a room-temperature ionic liquid (RTIL), 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium cation, BMMI, and the $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion, Tf_2N , were prepared in different concentrations. The addition of a lithium salt to this RTIL decreases the mobility of all species, especially Li^+ . Estimated conductivities (NMR-PGSE), Raman spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation data suggest the formation of aggregates formed by $[\text{Tf}_2\text{N}]$ anions around Li^+ , with $[\text{Tf}_2\text{N}]$'s oxygen atoms pointing toward Li^+ . These aggregates increase as LiTf_2N content is increased, thus contributing to diminish conductivity. To overcome this obstacle, it was synthesized ionic liquids with ether-function-containing cations, so, oxygen atom from the ether group could compete for Li^+ against the oxygen atoms from $[\text{Tf}_2\text{N}]$, preventing Li^+ to form high mass aggregates improving the Li^+ diffusion process. The chosen cations were the 1,2-dimethyl-imidazolium and N-methylmorpholine. RTILs were represented by $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$, respectively. Results show that $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ has a lower electrochemical window (3,8V) than $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (4,6V), but their reduction potential is equal, which makes them resistant to reduction by metallic lithium. These two RTIL's have almost the same density and the viscosity of $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ is 20% lower than that of $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Being less viscous, it is expected that $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ had a higher conductivity. It has in fact a conductivity 40% higher than $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, which suggests that the ether chain add some structural modification to the system, showing that in this case, changes in charge transport is not only a function of the fluidity. Diffusion coefficients of $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ are higher than those of $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$, but a little bit lower than those of $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. It was also addressed the physical property changes in $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ with the increasing addition of SO_2 . All the transport properties have improved and a decrease in ionic pair formation was suggested by experiment data.

Keywords: ionic liquid, electrolyte, molecular dynamics

Lista de Figuras

Figura 1-1 – Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-Li[4].....	19
Figura 1-2 – Preço do barril de petróleo (em US\$) até dezembro de 2009[6].	21
Figura 1-3 – Carros elétricos.....	26
Figura 1-4 – Tipos mais comuns de cátions e ânions utilizados em líquidos iônicos.....	28
Figura 1-5 - Algoritmo simplificado do funcionamento de uma simulação MD. (*) As configurações podem ser armazenadas e as propriedades calculadas depois. Figura adaptada da referência[30].	33
Figura 2-1 Estrutura esquemática do cátion 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio, BMMI, e do ânion bis(trifluorometanosulfonil) imideto, Tf ₂ N. A numeração dos átomos está mostrada para posterior referência.....	36
Figura 2-2 – Líquidos iônicos envolvidos no estudo comparativo da Etapa 2.	37
Figura 3-1 – Esquema de preparação do líquido iônico [BMMI][Tf ₂ N].....	39
Figura 3-2 – Posicionamento da amostra no interior de um equipamento de RMN[40].	42
Figura 3-3 – Precessão do spin nuclear[40].....	42
Figura 3-4 – Componentes do vetor[40].	43
Figura 3-5 – Magnetização ao longo do eixo Z[40].	43
Figura 3-6 – Regra da mão esquerda[40].	44
Figura 3-7 – Pulso de 90°[40].....	45
Figura 3-8 – Processo de relaxação[40].....	45
Figura 3-9 – Perda de fase do sinal[40].	46
Figura 3-10 – Seqüência para produzir os ecos de spin[40].....	46
Figura 3-11 - Seqüência de pulso para o experimento de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados [39].	47

Figura 3-12 – Série de 25 espectros obtidos variando a intensidade g dos gradientes de campo pulsados [39]. É possível notar a diminuição da intensidade do sinal a cada espectro.	
.....	48
Figura 3-13 - Seqüências de pulsos para o experimento de ecos de spin estimulados[39]. ...	49
Figura 4-1 – Densidade dos líquidos iônicos: (●) [BMMI][Tf ₂ N]; (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$). As linhas são curvas polinomiais de segunda ordem ajustadas aos dados experimentais.....	60
Figura 4-2 – Gráfico de Arrhenius para a viscosidade de líquidos iônicos: (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro; (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$) e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VTF.	64
Figura 4-3 – Curvas DSC de [BMMI][Tf ₂ N] com duas diferentes concentrações de LiTf ₂ N.....	65
Figura 4-4 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade de líquidos iônicos: (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro; (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$) e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.	68
Figura 4-5 – Gráfico de Walden. Relação entre a condutividade iônica equivalente e o inverso da viscosidade. As linhas representam os resultados de regressão linear obtidos a partir dos dados experimentais. (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro, (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$).	72
Figura 4-6 – Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf ₂ N (a), BMMI (b) e Li ⁺ (c); (●)[BMMI][Tf ₂ N] puro, (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (○)[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$). O tamanho dos símbolos para os gráficos é maior que as barras de erro. Tipicamente, um coeficiente de difusão de $1.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ tem um erro de 1×10^{-10} . Os erros reportados aqui são erros-padrão para o ajuste com o método dos mínimos quadrados.	74

Figura 4-7- Gráficos de Arrhenius para condutividade experimental (σ_{ac}) (●) e estimada (σ_{NMR}) (○). (a) [BMMI][Tf ₂ N] puro, (b) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (c) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$).	76
Figura 4-8 – Razão das condutividades $H_R = \sigma/\sigma_{RMN}$, em função da temperatura para (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro, (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$).	77
Figura 4-9 – Espectro Raman para (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro, (—) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,03$), (□) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,38$).	78
Figura 4-10 – Banda centrada em 740 cm ⁻¹ para Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,03$) em 3 diferentes temperaturas.	79
Figura 4-11 - (a) par iônico com interação forte. (b) par iônico com interação fraca.....	79
Figura 4-12 - Espectro Raman para o líquido iônico, LI, com diferentes concentrações de LiTf ₂ N.	80
Figura 4-13- A porcentagem de pares iônicos fracos foi calculada ajustando o espectro Raman com curvas de Lorentz. A integração da banda centrada em ~740 cm ⁻¹ foi normalizada pela integração do espectro entre 730 e 760 cm ⁻¹	82
Figura 4-14 – Porcentagem de “pares iônicos fracos” em função da concentração de LiTf ₂ N.	83
Figura 4-15 – Funções de distribuição radial parciais para o centro de massa dos cations, ânions e o termo cruzado calculados por simulações DM para [BMMI][Tf ₂ N] puro (linha cheia) e Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$) (círculo aberto).	84
Figura 4-16 – Funções de distribuição radial para o átomo C2 do anel imidazólico (para numeração, veja a Figura 2-1) e para os ânions Tf ₂ N. Funções calculadas por Dinâmica Molecular de [BMMI][Tf ₂ N] puro (linha cheia) e Li[BMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+} = 0,24$) (círculo aberto).	85

Figura 4-17 – Função de distribuição radial parcial para os cations Li^+ e átomos do anion Tf_2N calculados por DM de $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto) e $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$) (círculo fechado).....	86
Figura 4-18 - <i>Snapshots</i> de configurações arbitrárias obtidas por DM, mostrando um átomo de Li^+ e os ânions Tf_2N vizinhos a ele. (a) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,24); (b) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,38). No caso de $x_{\text{Li}^+} = 0,24$, o cátion Li^+ experimenta bidentação por 2 ânions Tf_2N , mais uma monodentação por um terceiro Tf_2N . No caso de $x_{\text{Li}^+} = 0,38$, há três Tf_2N monodentando e um bidentando o Li^+	87
Figura 4-19 – Deslocamento médio quadrático, MSD, calculado por DM para o cátion BMMI. $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro (linha cheia), $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto) e $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$) (círculo cheio). Figura inserida: Deslocamento médio quadrático, MSD, calculado por DM para o sistema $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$): cátion BMMI (linha cheia), ânion Tf_2N (quadrado cheio) e cátion Li^+ (quadrado aberto).	88
Figura 4-20 – MSD coletivo calculado para simulações DM de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (linha cheia), $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto) e $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$) (círculo cheio).	90
Figura 4-21 – Preparação dos líquidos iônicos	91
Figura 4-22 – Curvas termogravimétricas para $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$	93
Figura 4-23 – Voltamogramas cíclicos de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (—) e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (-O-O-). (a) limite de corrente: $700 \mu\text{A cm}^{-2}$ (b) limite de corrente: $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ (c) Limite de corrente: $150 \mu\text{A cm}^{-2}$. Velocidade de varredura= 0.05 V s^{-1}	96
Figura 4-24 - Densidade dos líquidos iônicos puros e de suas misturas com LiTf_2N . Os símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros e os símbolos abertos as misturas com LiTf_2N ($x_{\text{Li}^+}=0,24$).	97

Figura 4-25 – Gráficos de Arrhenius para as viscosidades dos líquidos iônicos. As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT. Símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros, enquanto que os símbolos abertos representam as misturas do LI's com LiTf ₂ N (24%).	98
Figura 4-26 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade de líquidos iônicos: símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros, enquanto que os símbolos abertos representam os líquidos iônicos com LiTf ₂ N ($x_{Li^+} = 0,24$). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.	101
Figura 4-27 – Condutividade dos líquidos iônicos puros e de suas mistura com LiTf ₂ N ($x_{Li^+}Tf_2N=24\%$) em 298 K.	103
Figura 4-28 – Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf ₂ N (D _a), [Et2OMMI] (D _c) e Li ⁺ (D _{li}). (●) [Et2OMMI][Tf ₂ N] puro e (○) Li[Et2OMMI][Tf ₂ N] ($x_{Li^+}Tf_2N=24\%$). O tamanho dos símbolos é maior que as barras de erro.	104
Figura 4-29 - Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf ₂ N (D _a), [Et2OMMI] (D _c) e Li ⁺ (D _{li}). (●) [Et ₂ OMor][Tf ₂ N] puro e (○) Li[Et ₂ OMor][Tf ₂ N] ($x_{Li^+}Tf_2N=24\%$). O tamanho dos símbolos é maior que as barras de erro.	105
Figura 4-30 - Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf ₂ N (D _a), [BMP] (D _c) e Li ⁺ (D _{li}). (○) Li[BMP][Tf ₂ N] ($x_{Li^+}Tf_2N=24\%$). O tamanho dos símbolos é maior que as barras de erro.	105
Figura 4-31 - Razão para as condutividades $H_R = \sigma / \sigma_{NMR}$, em função da temperatura. Os símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros e os símbolos abertos, as misturas dos LI's com LiTf ₂ N ($x_{Li^+} = 24\%$).	107
Figura 4-32 – Curvas de calibração para a concentração de SO ₂ nas amostras com e sem LiTf ₂ N.	109

Figura 4-33 - Densidade dos líquidos iônicos com SO ₂ : (●) [BMMI][Tf ₂ N] e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] (x _{Li+} = 0,24). As linhas são apenas “guias para os olhos”.	110
Figura 4-34 - Gráfico para a viscosidade de líquidos iônicos com SO ₂ : (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro; (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] (x _{Li+} = 0,24). As linhas são apenas “guias para os olhos”	111
Figura 4-35 - Gráfico para a condutividade de líquidos iônicos com SO ₂ : (●) [BMMI][Tf ₂ N] puro; (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] (x _{Li+} = 0,24). As linhas são apenas “guias para os olhos”	112
Figura 4-36 - Gráfico de Walden. Relação entre a condutividade iônica equivalente e o inverso da viscosidade. As linhas são apenas “guias para os olhos”.	112
Figura 4-37 – Gráficos dos coeficientes de difusão do Tf ₂ N (a), BMMI (b) e Li ⁺ (c); (●)[BMMI][Tf ₂ N] + SO ₂ e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] (x _{Li+} = 0,24) + SO ₂	114
Figura 4-38 – Gráficos para a condutividade experimental (σ _{ac}) (○) e estimada (σ _{NMR}) (●). [BMMI][Tf ₂ N] puro (quadro superior) e Li[BMMI][Tf ₂ N] (x _{Li+} = 0,24) (quadro inferior).	115
Figura 4-39 - Razão das condutividades $H_R = \sigma / \sigma_{RMN}$, em função da concentração de SO ₂ para (●) [BMMI][Tf ₂ N], (□) e (○) Li[BMMI][Tf ₂ N] (x _{Li+} = 0,24).	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η	Viscosidade
ϵ_0	Constante de permissividade eletrostática
Λ	Condutividade molar ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)
n	Número de onda
ρ	Densidade
σ	Condutividade
σ_{ac}	Condutividade medida por impedância AC
σ_{RMN}	Condutividade estimada por PGSE-NMR
ϵ_0	Constante de permissividade eletrostática
ω	Frequência
δ	Tempo entre os pulsos de radiofrequência
Δ	Intervalo de tempo entre os inícios dos dois pulsos de gradiente consecutivos
AC	Corrente alternada
B_0	Campo magnético estático
BF_4	Ânion Tetrafluorborato
BMI	Cátion 1-metil-3-n-butil-imidazólio
BMMI	Cátion 1,2-dimetil-3-n-butil-imidazólio
BMP	N-n-Butil-N-metilpiperidínio
D	Difusão
DM	Simulação por Dinâmica Molecular
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
Et_2OMMI	Cátion Etóxi-2,2-dimetil-imidazólio
EW	Electrochemical window – janela eletroquímica
g	Intensidade do pulso de gradiente
$g(r)$	Função de distribuição radial de pares
$g_{ab}(r)$	Função de distribuição radial parcial
H_R	$\sigma_{ac} / \sigma_{RMN}$
k	Constante de cela (cm^{-1})
LI	Líquido Iônico
M	Vetor magnetização
Mor	Cátion metilmorfolínio
MSD	<i>Mean square displacement</i>
NPT	<i>Ensemble</i> onde o número de partículas, pressão e temperatura são constantes
NVE	<i>Ensemble</i> onde o número de partículas, volume e energia são cte
NVT	<i>Ensemble</i> onde o número de partículas, o volume e a temperaturas são constantes
$\mathbf{p}$	Coordenada de velocidade
P	Pressão
PF_6	Ânion Hexafluorofosfato
PGSE	<i>Pulsed Gradient Spin Echo</i>
$\mathbf{r}$	Coordenada de posição
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Segundos
T	Temperatura
T_d	Temperatura de decomposição
Tf_2N	Ânion bis(trifluorometanosulfonil)imideto, também conhecido como TFSI
TFSI	O mesmo que Tf_2N
TG	Termogravimetria
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_1	Tempo de relaxação longitudinal
T_2	Tempo de relação transversal
U	Energia potencial
V	Volume
VC	Voltametria cíclica

Sumário

1	Introdução	18
1.1	Baterias de íon-Lítio	18
1.2	O desenvolvimento do carro elétrico e as dificuldades do emprego de baterias de íon-Li em dispositivos de grande porte.	21
1.3	Líquidos iônicos.....	26
1.4	Dinâmica Molecular	30
1.5	Líquidos iônicos e dióxido de enxofre (SO ₂)	33
2	Objetivos.....	35
3	Experimental.....	38
3.1	Etapa 1	38
3.1.1	Preparação de [BMMI][Tf ₂ N]	38
3.1.2	Medidas de Densidade	40
3.1.3	Medidas de Viscosidade	40
3.1.4	Medidas de Condutividade.....	40
3.1.5	Medidas térmicas	40
3.1.6	Medidas de Difusão	41
3.1.6.1	Alguns conceitos sobre PGSE-NMR[39-42]	41
3.1.7	Espectroscopia Raman.....	50
3.1.8	Dinâmica Molecular.....	50

3.2	Etapa 2	54
3.2.1	Preparação de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$	54
3.2.2	Medidas de densidade, viscosidade, condutividade e difusão	55
3.2.3	Medidas térmicas	56
3.2.4	Medidas eletroquímicas	56
3.3	Etapa 3	56
3.3.1	Medidas de condutividade	57
3.3.2	Medidas de viscosidade, viscosidade e difusão	58
4	Resultados e Discussão.....	59
4.1	Etapa 1 – Síntese e caracterização de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$	59
4.2	Etapa 2 – Síntese e caracterização de líquidos iônicos com grupo éter.....	91
4.3	Etapa 3 – Efeitos da adição de SO_2	109
5	Conclusões.....	117
6	Referências	119

1 Introdução

1.1 Baterias de íon-Lítio

Baterias de íon-lítio são um dos tipos mais populares de baterias, principalmente pela sua alta densidade de carga e por serem recarregáveis [1-3]. Essas baterias são empregadas extensivamente em dispositivos portáteis, tais como telefones celulares, laptops, câmeras digitais. As baterias de íon-Lítio alcançaram enorme desenvolvimento e se tornaram a base da indústria de eletrônicos portáteis. No entanto, a tecnologia destas baterias ainda não está totalmente madura, e novos materiais vêm sendo apresentados de modo a atualizar todo o potencial destes sistemas, principalmente visando a sua aplicação em dispositivos de grande porte. As três partes essenciais de uma bateria são o ânodo, o cátodo e o eletrólito, sendo cada um destes, objeto de intenso estudo.

Alguns sólidos inorgânicos podem ser usados como cátodos para baterias de íon-Li, por permitir um interessante processo conhecido como intercalação. Estes sólidos possuem estruturas cristalinas organizadas em camadas ou túneis. O cristal que compõe o cátodo atua como um hospedeiro para os íons de lítio que difundem através dele, como ilustrado na Figura 1-1. O hospedeiro é reduzido pelo ganho de elétrons requerido para garantir a neutralidade de carga enquanto a inserção dos íons de lítio ocorre[4]. É desejável que o hospedeiro não passe por mudanças estruturais significativas durante o processo, pois isso prejudicaria a ciclabilidade do sistema. O mais popular cátodo de intercalação para baterias de íon-Li é o dióxido de cobalto (CoO_2).

Figura 1-1 – Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-Li[4].

A vantagem de se utilizar materiais com este tipo de estruturação é que o processo de intercalação pode ser reversível, ou seja, da mesma maneira que os íons de lítio se intercalam na matriz do cátodo, dela podem ser extraídos, através da aplicação externa de uma diferença de potencial adequada. Isso torna possível que as baterias de íon-Li sejam recarregadas. Para tanto, o ânodo destas baterias (íon-Li) também é um material capaz de hospedar os cátions Li^+ . O ânodo mais comum nas baterias comerciais é o grafite. Os íons de lítio podem ser intercalados entre as camadas de carbono que formam este material. Assim, no processo de descarga, a bateria fornece energia para um dispositivo externo e no processo de recarga, recebe energia de alguma fonte externa. Os elétrons e os íons lítio reverterem sua direção a cada processo de alternância carga/descarga (Figura 1-1).

Estes dois eletrodos são conectados por um eletrólito, cujo papel numa bateria é separar o ânodo e o cátodo de maneira a não permitir que eles reajam diretamente. Entretanto, o eletrólito deve permitir que os íons (no caso, os íons lítio) se movimentem

entre os eletrodos. Este movimento de íons constitui o fluxo de carga dentro da bateria. Os íons de lítio funcionam apenas como transportadores de carga, não sofrendo nenhum processo de oxi-redução. Eles difundem de um eletrodo para o outro através do eletrólito, que nas baterias atuais, consiste numa solução de um sal de lítio dissolvido em uma mistura de solventes orgânicos apróticos (por exemplo, carbonato de etileno ou propileno) ou embebidos em um polímero[5]. O sal hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6) é um sal de lítio comumente usado para compor o eletrólito. Geralmente, sais adquirem grande solubilidade se suas energias de retículo são baixas, como é o caso do LiPF_6 , formado pelo pequeno íon lítio acompanhado do um grande ânion PF_6^- .

A rápida disseminação das baterias de íon-Li desde o seu lançamento comercial em 1991, despertou o interesse não só dos fabricantes de aparelhos eletrônicos móveis, mas também dos fabricantes de aparelhos de grande porte, com alta demanda de energia. Com isto em mente, algumas propriedades do lítio metálico o tornam bastante atrativo para ser usado como anodo neste sistema de baterias. Primeiro, o íon lítio possui o mais negativo potencial de redução, que mede a facilidade com a qual o íon é reduzido de volta ao estado metálico. Isso significa que o lítio metálico tem uma grande tendência a ser oxidado ao estado iônico. Isso favorece que baterias que utilizem o lítio metálico como ânodo possam produzir grandes voltagens, que são uma medida da força elétrica empregada para produzir uma corrente entre dois pontos. Além disso, o lítio tem uma grande capacidade eletroquímica, o que significa que produz uma grande quantidade de carga elétrica por cada grama de metal. Uma vez que a energia produzida por uma bateria é o produto a sua voltagem multiplicada pela carga que disponibiliza, é esperado que as baterias que utilizem o lítio metálico como anodo produzam grande quantidade de energia por unidade de peso. No entanto, características indesejáveis dos eletrólitos (que serão citadas na próxima seção)

trazem dificuldades para implementação destes sistemas, e baterias de lítio (com lítio metálico como ânodo) só tem visibilidade comercial como baterias primárias (não-recarregáveis).

1.2 O desenvolvimento do carro elétrico e as dificuldades do emprego de baterias de íon-Li em dispositivos de grande porte.

O petróleo desempenha um papel de extrema importância na matriz energética mundial. O pequeno grupo de países produtores de petróleo detêm por isso, grande poder e desde há muito, os governos dos vários países que importam petróleo procuram formas de diminuir sua dependência desta matéria-prima, que num passado não muito distante, já provou ter capacidade de provocar danos à economia em escala global. O crescimento da demanda por petróleo que se deu a partir do forte ciclo de crescimento econômico mundial a partir do ano 2000, levou o preço do barril de petróleo a patamares assustadores, chegando a atingir US\$147. Somente a recente crise bancária mundial que se deu em 2008 trouxe o preço do barril para patamares aceitáveis (vide Figura 1-2).

Figura 1-2 – Preço do barril de petróleo (em US\$) até dezembro de 2009[6].

Essa perspectiva de instabilidade gerada pela dependência de petróleo se aliou à crescente pressão para diminuir a emissão de gases causadores do efeito estufa (se acredita

que o CO₂ tenha um papel relevante no aquecimento global) e levou os governos dos países a incentivarem a substituição do petróleo como fonte de energia em um dos seus principais utilizadores: os automóveis. O advento dos carros elétricos se dá neste cenário. Num carro elétrico, o motor à combustão é substituído por um motor elétrico alimentado por baterias, ao invés de derivados de petróleo (gasolina ou diesel).

O primeiro carro elétrico que adquiriu certa relevância foi o EV-1 (Figura 1-3, no fim desta seção), lançado pela GM em 1996. Ele utilizava baterias de ácido-chumbo (as mesmas utilizadas para prover energia para os sistemas elétricos dos carros atuais) para mover o motor elétrico. Essas baterias, pesadas e volumosas, faziam do EV-1 um carro com desempenho fraco e pouco prático para recarregar. O projeto não ganhou força e logo foi abandonado pela empresa. O primeiro carro elétrico que adquiriu relevância comercial foi o Toyota Prius, lançado primeiramente no Japão em 1997, mas que fez sucesso majoritariamente nos Estados Unidos. Hoje em sua terceira geração e com mais de 1,5 milhão de unidades vendidas[7], o Toyota Prius pode ser classificado como um carro elétrico híbrido (*HEV – Hybrid Electric Vehicle*). Isso porque os dois motores elétricos que possui são usados para funcionar em paralelo com seu motor à combustão, proporcionando economia de combustível. Assim, a relação de consumo pode chegar a 25Km por litro de gasolina, bastante superior à média dos veículos de passeio (entre 8 e 13Km por litro). Para alimentar os motores elétricos, o Toyota Prius utiliza baterias de níquel metal hidreto (Ni-MH), que são recarregadas constantemente pelo próprio veículo através de um mecanismo atrelado ao processo de frenagem. Essas baterias possuem alguns inconvenientes, tais como a impossibilidade de prover grande quantidade de carga ao veículo, pois se descarregadas abaixo de um determinado valor, podem ser danificadas permanentemente[8]. Para prevenir isso, o sistema de controle do Toyota Prius desliga os motores elétricos quando a

carga da bateria fica abaixo de 80%, e o carro passa a mover-se exclusivamente através de seu motor à combustão.

A substituição das baterias de Ni-MH por baterias de íon-Li torna-se um passo tecnológico natural no sentido de aproveitar todo o potencial dos motores elétricos. Isso porque as baterias de íon-Li são leves e possuem alta densidade de carga, além de poderem ser descarregadas até valores consideravelmente mais baixos que as baterias de Ni-MH, sem correr o risco de serem seriamente danificadas.

Desde 2008, a fabricante americana Tesla comercializa o seu *Roadster*, um veículo esportivo de alta performance, capaz de acelerar de 0 a 100Km/h em apenas 3,7s e atingir velocidades superiores a 200Km/h. O Tesla *Roadster* é um veículo elétrico que se move unicamente pela energia provinda de suas baterias. Chamado de ESS, o arranjo de baterias que alimenta o Tesla *Roadster* utiliza 6.831 pequenas baterias de íon-Li (as mesmas utilizadas em laptops, porém num formato cilíndrico). Esse arranjo fornece energia suficiente para garantir uma autonomia de 393Km com uma única carga. O Tesla *Roadster* é um veículo caro (US\$109.000 em janeiro de 2010), feito para um público que está disposto a gastar mais para sentirem-se colaboradores na redução da emissão de gases poluentes. Só o *pack* de baterias de íon-Li (ESS) custa cerca de US\$36.000, num mercado onde um Toyota Corolla custa US\$15.500 (Janeiro de 2010). Porque um preço tão alto? Baterias de íon-Li podem superaquecer e explodir, fato que já levou a um bom número de *recalls* de baterias pelo mundo. Por razões de segurança, o *pack* de baterias do Tesla Roadster é composto não só por células de íon-Li, mas também por sensores e controladores lógicos desenhados para detectar e isolar qualquer uma das 6.831 células que apresente mal funcionamento. Este aparato de segurança é o que motiva um preço tão elevado.

Utilizando uma tecnologia similar, porém com uma montagem proprietária, o GM Volt também é equipado com um sistema de baterias de íon-Li envolvido por controladores para prevenir o risco de explosão. Este veículo apresenta como diferencial, a presença de um motor à combustão capaz de gerar energia para recarregar as baterias de íon-Li. Assim, utilizando apenas a energia proveniente das baterias de íon-Li, o Volt pode percorrer até 64Km. Se for necessário, a energia que o motor à combustão pode gerar é capaz de alimentar as baterias para que possam conferir mais 480Km de autonomia adicional[9]. O Volt será comercializado em 2010 ou 2011 e tem preço estimado em US\$40.000, o que ainda é bastante elevado para os padrões americanos. Alguns analistas[10] apontam que o futuro do Volt é bastante incerto, pois a economia gerada pela ausência de custos com gasolina não é suficiente para cobrir o alto valor do veículo. Mais uma vez, o elevado preço é motivado pela necessidade de um sistema de segurança para as baterias de íon-Li.

A conclusão é que a implementação das baterias de íon-Li em dispositivos de grande porte tem sido dificultada por preocupações com segurança. Reações entre os componentes das baterias e os solventes orgânicos inflamáveis empregados no eletrólito, acionadas por eventos aleatórios (por exemplo, um curto-circuito ou um superaquecimento local) podem levar à produção de calor (reação exotérmica), seguido de rápido aumento da temperatura da bateria e, eventualmente fogo ou explosão[5].

Outra limitação imposta pelos eletrólitos em uso corrente (solventes orgânicos tais como o etileno-carbonato ou o etil-metil-carbonato) é a impossibilidade de utilizar como ânodo o lítio metálico. Este material possui altíssima densidade de energia, atingindo até 3860 mAh/g[11, 12]. Entretanto, devido à instabilidade da interface Li/eletrólito, causada pela formação de estruturas dendríticas, se opta comumente pela utilização de ânodos

carbonáceos, que possuem densidade energética reversível muito menor (370 mAh/g[13]). A formação destas estruturas dendríticas pode levar a curtos-circuitos, também oferecendo riscos à segurança dos usuários.

Eletrólitos sólidos poliméricos foram sugeridos como meios eletrolíticos para baterias de íon-lítio após a descoberta da boa condutividade iônica de complexos metais alcalinos-poli(óxido de etileno) [14]. Embora muitos esforços tenham sido devotados para melhorar a performance eletroquímica desses materiais, ainda existem muitas dificuldades para aplicações reais, devido à baixa condutividade iônica em temperaturas próximas a 25°C (T_{ambiente}) e ao mau contato entre os eletrodos e esses eletrólitos[15, 16].

Estas limitações impostas pelos eletrólitos chamaram à atenção para uma classe de substâncias conhecida como líquidos iônicos. Estes sais apresentam excelentes qualidades para uso como eletrólitos em baterias, tais como ótima estabilidade térmica, baixíssima volatilidade e inflamabilidade, e boa estabilidade eletroquímica. Uma descrição destes sistemas encontra-se na próxima seção.

Figura 1-3 – Carros elétricos.

1.3 Líquidos Iônicos

Numa análise simples, sem considerar a contribuição da entropia (S), uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, mas mais fracas que aquelas que conduzem ao estado sólido. As mudanças de estado de agregação dependem da quantidade de energia térmica disponível. Devido a esta situação de balanço energético, a maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras, já que a presença de espécies carregadas determina a existência de interações iônicas, que são normalmente fortes o suficiente para conduzir a um estado de agregação sólido (tendo em conta a quantidade de energia disponível à temperatura ambiente). Uma análise mais detalhada da natureza das interações em substâncias iônicas mostra que estas têm uma ampla gama de variação, possibilitando a obtenção de líquidos com caráter iônico.

Líquidos iônicos são sais que se encontram no estado líquido de agregação em temperaturas próximas à ambiente. Também são conhecidos como RTILs: “*room-temperature ionic liquids*” ou LI’s. Embora os líquidos iônicos sejam compostos iônicos, têm algumas propriedades diferentes dos compostos iônicos mais conhecidos, como por exemplo, o NaCl. Os LI’s, à temperatura ambiente, se encontram no estado de agregação líquido, devido à menor interação eletrostática entre o cátion e o ânion em relação a outros compostos iônicos. Os cátions são comumente volumosos (algumas vezes com carga deslocalizada, com cadeias cíclicas e/ou aromáticas, com um baixo grau de simetria), assim como os ânions (com basicidade fraca, podendo ser orgânicos ou inorgânicos). Deste modo, a interação eletrônica é prejudicada pela baixa densidade de carga dos cátions e ânions e, por conseqüência, a energia do retículo cristalino é baixa, o que permite uma maior mobilidade dos íons, fazendo com que o composto seja líquido à temperatura ambiente.

Uma característica peculiar dos líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas, tanto em função da natureza do ânion, como dos substituintes nas estruturas catiônicas. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada do ânion e dos substituintes sobre o cátion. Alguns dos principais cátions e ânions formadores de líquidos iônicos estão presentes na Figura 1-4.

Figura 1-4 – Tipos mais comuns de cátions e ânions utilizados em líquidos iônicos.

Líquidos iônicos têm sido muito estudados devido às propriedades únicas que apresentam, tais como baixa pressão de vapor, não-flamabilidade, estabilidade térmica. A possibilidade de ter um condutor iônico em estado líquido, estável química e eletroquimicamente fez com que surgissem nos últimos anos vários trabalhos onde se discute a viabilidade do uso dos líquidos iônicos como eletrólitos em baterias recarregáveis de lítio[17, 18].

Até o presente, solventes orgânicos voláteis, tais como carbonato de propileno (PC) e de etileno (EC) ainda são extensivamente utilizados em baterias de íon-lítio de pequeno porte. A substituição, nas baterias de íon-Li, das soluções de solventes orgânicos por eletrólitos baseados em líquidos iônicos, praticamente elimina o risco de incêndio na bateria[5], pois os líquidos iônicos apresentam flamabilidade desprezível. Estes materiais podem prover um nível de segurança adequado para a operação das baterias de íon-Li, de

modo a reduzir os custos com sistemas eletrônicos de segurança na implementação destas baterias na alimentação de dispositivos de grande porte.

Além do quesito segurança, outro fato que vem incentivando a busca por novas soluções eletrolíticas é a tentativa do uso de lítio metálico no lugar dos ânodos de lítio-carbono, o que proporcionaria um dispositivo eletroquímico ainda mais eficiente[1]. Infelizmente, lítio metálico tem se mostrado incompatível com as soluções eletrolíticas normalmente utilizadas, inviabilizando seu emprego na forma pura [19].

Os eletrólitos que estão sendo investigados são soluções compostas de um sal de lítio (no caso deste trabalho, um sal formado pelo ânion Tf_2N , LiTf_2N) dissolvido num líquido iônico. A alta solubilidade dos sais de lítio, mesmo tendo em conta sua baixa energia reticular (por exemplo LiBF_4 e LiTf_2N), não deixa de ser surpreendente, pois ao contrário dos solventes orgânicos, líquidos iônicos não possuem pares de elétrons livres, além dos presentes no ânion, para promover a solvatação de Li^+ [5].

Em princípio, líquidos iônicos são apenas metaestáveis nos potenciais de redução do lítio. Os cátions, apesar da freqüente possibilidade de estabilização por ressonância, são sensíveis à injeção de elétrons, com subsequente formação de um radical, ou eliminação de próton. Por exemplo, dentre os líquidos iônicos previamente investigados para baterias, os sais contendo o grupo 1-etil-3-metilimidazólio (EMI) são os mais estudados devido às suas baixas viscosidades [20, 21]. Porém, a possibilidade do hidrogênio ácido no C-2 ser reduzido, resultando no correspondente carbeno, impede seu uso em sistemas contendo lítio como ânodo [22, 23]. Acredita-se que a substituição do hidrogênio por um grupo alquila melhoraria a estabilidade desse cátion frente à redução, resultando em um líquido iônico utilizável na presença de lítio metálico. Este procedimento foi empreendido neste projeto e

está descrito na Etapa 1 da seção de Resultados e Discussão. Uma alternativa aos 1,3-dialquilimidazólios são os sais quaternários de amônio cíclicos, que têm mostrado boa estabilidade frente à redução catódica em sistemas usando lítio metálico como ânodo [24]. Outros líquidos iônicos também têm apresentado boa estabilidade, não apenas em sistemas que utilizam os ânodos de carbono convencionais, mas também com ânodos de Li metálico [25-27].

Como contra-íon em líquidos iônicos para aplicação em baterias, o bis(trifluorometanossulfonil)imideto (Tf_2N) (Figura 1-4) tem sido o mais empregado, devido à sua boa estabilidade frente à oxidação e por resultar em líquidos com baixas viscosidades [24, 28]. Além disso, eletrólitos formados por líquidos iônicos contendo este ânion comumente apresentam boa ciclabilidade em células que utilizam Li metálico como ânodo [26], oferecendo possibilidades de aumentar consideravelmente a densidade de energia nas baterias de íon-Li.

1.4 Dinâmica Molecular

Métodos computacionais podem ser desenvolvidos para explicar propriedades macroscópicas sob o ponto de vista dos diversos estados microscópios em que os materiais podem estar organizados. Um desses métodos computacionais é a Dinâmica Molecular (MD, *molecular dynamics*). As informações microscópicas fornecidas por este método (posição, velocidade das partículas) são convertidas em propriedades macroscópicas (energia interna, pressão) através da Mecânica Estatística[29]. O estado termodinâmico de um sistema é definido por um conjunto pequeno de parâmetros, tais como o número de partículas (N), temperatura (T) e pressão (P). Outras propriedades termodinâmicas tais como a densidade, o potencial químico, a capacidade calorífica, podem ser obtidos mediante o conhecimento

das equações de estado e das equações fundamentais da termodinâmica. Embora estas propriedades façam referência à dinâmica e estrutura microscópicas do sistema, seus valores são completamente governados pelos valores das poucas variáveis (e.g. NPT) que caracterizam o estado termodinâmico, e não pelos valores das posições e velocidades das muitas partículas que compõem o estado microscópico do sistema naquele instante. É interessante supor que é possível escrever o valor instantâneo de uma propriedade macroscópica A em função dos valores das posições e momentos das partículas naquele instante, que descreveremos por Γ . Assim, o valor instantâneo da propriedade macroscópica é descrita por $A(\Gamma)$. O sistema evolui no tempo e com isso, mudam as posições e o momento das partículas, ou seja, Γ , e assim, muda também o valor instantâneo da propriedade macroscópica A . É razoável pensar que a propriedade macroscópica experimentalmente observável (tal como P, V, T) é na realidade uma média no tempo dos valores da função $A(\Gamma)$ tomados sob um grande intervalo de tempo, como pode ser explicitado na Equação 1-1:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{tempo} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{tempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\Gamma(t)) dt \quad (1-1)$$

As equações que governam esta evolução no tempo são as equações clássicas de movimento de Newton. Elas serão as responsáveis por designar em cada instante qual a posição e o momento das partículas. Desse modo, se as propriedades macroscópicas são reproduzidas pelo sistema computacionalmente modelado em concordância com as observáveis experimentais, a estrutura e dinâmica microscópicas devem estar sendo bem representadas. Assim, a Dinâmica Molecular é uma ferramenta fundamental para investigar como a adição de várias concentrações de Li^+ afeta a microestrutura e as propriedades de transporte do líquido iônico.

O método da Dinâmica molecular é considerado um método clássico pois está fundamentado na Segunda Lei de Newton (Equação 1-2):

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (1-2)$$

onde m_i é a massa da partícula i e $\mathbf{F}_i$ é a força resultante nesta partícula i devido às interações com as $N-1$ partículas do conjunto. Esta força resultante também pode ser escrita como o gradiente da energia potencial, cuja equação combinada com a Equação 1-2, produz:

$$-\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (1-3)$$

onde U é o potencial de interação entre as partículas. Este potencial é o cerne da Dinâmica Molecular. É determinado através de cálculos computacionais e medidas experimentais a fim de que sejam encontrados valores de parâmetros que reproduzam com o máximo de correção os sistemas estudados. São determinados vários parâmetros, conforme os diferentes potenciais. Por exemplo, para a molécula de água devem ser determinados parâmetros que dizem respeito às interações entre os componentes da molécula (intramoleculares), como por exemplo, o estiramento da ligação O-H e o ângulo de equilíbrio para o *bending* H-O-H, além de parâmetros referentes às interações das moléculas de água entre si (parâmetros intermoleculares). Encontrada a força resultante das partículas contidas em, por exemplo, uma caixa cúbica, é possível determinar suas respectivas posição e a velocidade após um pequeno intervalo de tempo Δt . Assim, em um dado instante de tempo t , um conjunto de N partículas possui $(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$. Após a obtenção das forças resultantes em um intervalo de tempo Δt posterior, será produzido um novo conjunto de coordenadas e

momenta, $(\mathbf{r}^N(t+\Delta t), \mathbf{p}^N(t+\Delta t))$, e assim por diante. Tipicamente, o intervalo de tempo Δt usado em simulações MD é da ordem de femtosegundos, variando de 1 a 10 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

A Figura 1-5 a seguir, ilustra como é o algoritmo na fase da produção de dados na Dinâmica Molecular.

Figura 1-5 - Algoritmo simplificado do funcionamento de uma simulação MD. (*) As configurações podem ser armazenadas e as propriedades calculadas depois. Figura adaptada da referência[30].

1.5 Líquidos iônicos e dióxido de enxofre (SO₂)

Também foi explorada neste trabalho outra característica interessante dos líquidos iônicos: a capacidade de absorver gases. Vários trabalhos reportam a utilização de líquidos iônicos para absorver gases como o SO₂, dióxido de enxofre[31, 32].

Ando e colaboradores[33] mostraram que a introdução de SO₂ no líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMI]Br torna fluido o sistema, causando mudanças drásticas em propriedades tais como viscosidade, difusividade e condutividade.

Notavelmente, comparando-se este sistema com a fase fluida de [BMI]Br puro (temperatura maior que 45°C), observa-se um aumento de três ordens de grandeza nos coeficientes de difusão e condutividade de [BMI]Br na presença de SO₂. Estas drásticas mudanças foram atribuídas ao efeito de blindagem às forças de Coulomb de longo alcance, pela interação dos íons brometo e das moléculas de SO₂.

Neste trabalho, serão descritas as mudanças nas propriedades físicas que a adição de SO₂ provoca no líquido iônico [BMMI][Tf₂N].

2 Objetivos

A flamabilidade dos solventes orgânicos e os problemas de estabilidade dos sais utilizados nos eletrólitos, torna proibitiva a construção de baterias de íon-lítio utilizando tais sistemas para dispositivos de grande porte. Além disso, a dificuldade em usar lítio metálico como ânodo nos meios eletrolíticos usuais faz com que o aproveitamento máximo do potencial das baterias de íon-Li não seja alcançado.

O objetivo principal deste trabalho foi tentar contornar estes problemas substituindo os eletrólitos comumente utilizados nas baterias de íon-Li atuais, por outros, que pudessem proporcionar mais segurança e a possibilidade de utilizar o lítio metálico como ânodo. Para isso, optou-se pelo uso de líquidos iônicos para substituir os usuais solventes orgânicos utilizados nas baterias atuais.

Ao contemplar a seqüência dos trabalhos nestes anos, é possível notar a divisão em três etapas distintas, que serão descritas ao longo desta tese separadamente, mas deixando explícitas as devidas conexões:

Etapla 1: buscar novos meios eletrolíticos para baterias de íon-lítio, onde o lítio metálico possa ser usado com ânodo. O líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio (inédito) foi sintetizado e dopagens com sal de lítio (LiTf_2N) foram compostas a fim de averiguar seu potencial como eletrólito para baterias de íon-Li. Toda caracterização espectroscópica, térmica e eletroquímica será apresentada. Simulação computacional pelo método da Dinâmica Molecular será utilizada para avaliar a estrutura local em torno dos íons Li^+ e o mecanismo de difusão dos mesmos nos líquidos iônicos.

Figura 2-1 Estrutura esquemática do cátion 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio, BMMI, e do ânion bis(trifluorometanosulfonil) imideto, Tf_2N . A numeração dos átomos está mostrada para posterior referência.

Etapla 2: Observando os dados obtidos nos estudos com $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, concluiu-se que a adição de lítio neste líquido iônico resulta num aumento do número de pares iônicos e na formação de agregados. A formação destes pares iônicos contribui para um detrimento das propriedades de transporte: aumento de viscosidade e diminuição da condutividade. Como uma tentativa de diminuir a formação dos agregados de Li^+ e, conseqüentemente, melhorar as propriedades de transporte, foram sintetizados dois líquidos iônicos (inéditos) baseados no ânion Tf_2N e nos cátions imidazol e morfolino, 1-etoxietil-2,3-dimetilimidazólio, $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, e o *N*-etoxietil-*N*-metilmorfolínio, $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Fez-se um estudo comparativo (Figura 2-2) para avaliar que influência a presença de um grupo éter na cadeia lateral do cátion ($[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ vs. $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$) ou pertencente à sua estrutura cíclica ($[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ vs. $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$) poderia ter nas propriedades de transporte do lítio. A inclusão do grupo éter foi motivada pela hipótese de que o oxigênio poderia competir em alguma extensão com os ânions Tf_2N pela coordenação dos átomos de Li^+ , e assim, diminuir a dinâmica de formação de agregados. Além disso, a força motriz gerada pelo campo elétrico na bateria poderia guiar os cátions Li^+ na mesma direção que os cátions do líquido iônico, uma vez que ambos possuem carga positiva, enquanto os ânions Tf_2N viajariam na direção

oposta, o que poderia favorecer ainda mais a coordenação do Li^+ pelo oxigênio presentes nos cátions dos LI's.

Figura 2-2 – Líquidos iônicos envolvidos no estudo comparativo da Etapa 2.

Etapa 3: Após os estudos com [BMMI][Tf₂N], seguiu-se o estudo com os líquidos iônicos com cadeia lateral etérea [Et₂OMMI][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N]. Com [Et₂OMMI][Tf₂N] foi alcançado certo avanço nas propriedades-alvo deste estudo. Com o intuito de chegar a um patamar superior, será estudado os efeitos da adição de dióxido de enxofre no líquido iônico [BMMI][Tf₂N].

3 Experimental

3.1 Etapa 1

3.1.1 Preparação de [BMMI][Tf₂N]

O esquema de preparação do líquido iônico [BMMI][Tf₂N] está descrito na Figura 3-1. Em um balão de fundo redondo conectado com um condensador de refluxo, foram adicionados quantidades equimolares de 1,2-dimetilimidazol (Aldrich, 98%) e brometo de *n*-butila (Aldrich, 98%). Sob agitação, a mistura é aquecida até 140°C durante 1h, quando ocorre formação de um sólido branco. Este sólido é recristalizado utilizando acetonitrila como solvente. São obtidos cristais brancos de [BMMI][Br] com rendimento de 95%. Após dissolução de [BMMI][Br] em água, procede-se a mistura com uma quantidade equimolar de LiTf₂N (Aldrich, 97%) também dissolvido em água, para uma reação de troca iônica. A mistura reacional permanece sob agitação durante 24hs, à temperatura ambiente. A mistura reacional, que inicialmente é homogênea, avança para a separação em duas fases, uma vez que o líquido iônico formado, [BMMI][Tf₂N], é hidrofóbico e separa-se da fase aquosa à medida que vai sendo sintetizado. Utilizando um pouco de diclorometano para reduzir a viscosidade, transferem-se as duas fases para um funil de extração. A fase contendo o líquido iônico é “lavada” diversas vezes com água, depois tratada com carvão ativo, e por último é sujeita à eluição em coluna de cromatografia (alumina, diclorometano), e após evaporação do solvente, permanece incolor. O líquido iônico é armazenado sob vácuo (T=100°C) durante 3 dias. O rendimento desta etapa é de 95% [34].

Figura 3-1 – Esquema de preparação do líquido iônico [BMMI][Tf₂N].

Foram feitas diversas análises para confirmar a existência dos compostos propostos. Para a caracterização por espectroscopia no infravermelho foi utilizado o equipamento Bomem BM-100 do IQ/USP. A caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN) foi feita para os núcleos de ¹H e ¹³C no equipamento Varian Inova 300MHz. Para determinar a pureza do composto preparado foram feitas também análises elementares para os átomos de C, N, H e Br no equipamento Perkin-Elmer CHN 2400 (IQ/USP).

A mistura do líquido iônico com o LiTf₂N foi preparada pela adição direta do sal no líquido iônico, com leve aquecimento. Para comparar a quantidade de sal de lítio no LI optou-se pelo uso de frações molares. A utilização da molaridade para lidar com quantidades em líquidos iônicos não é conveniente, pois as medidas de volume necessárias para esta representação são grandemente afetadas pela quantidade de sal LiTf₂N e temperatura, dificultando comparações entre os sistemas. Assim, optou-se pela representação por fração molar, que depende apenas das massas dos componentes. As concentrações escolhidas para análise foram frações molares de 24 e 38% de LiTf₂N. Estes valores são uma referência aproximada às molaridades de 1,0 e 2,0 mol.L⁻¹, e foram estimados usando os valores de densidade medidos.

Para evitar contaminação com água, toda a manipulação do líquido iônico foi feita sob atmosfera inerte de argônio, na glove-box Labmaster 130 (H₂O e O₂ < 1ppm).

3.1.2 Medidas de Densidade

As medidas de densidades foram efetuadas tanto para o [BMMI][Tf₂N] puro como para a mistura com LiTf₂N ($x_{Li^+}=0,24$ e $0,38$) no intervalo de temperatura entre 5 °C e 84 °C, utilizando o densímetro digital DMA-3000 (Anton Paar).

3.1.3 Medidas de Viscosidade

As medidas de viscosidade foram feitas utilizando-se um viscosímetro digital SVM 3000 / G2 (Anton Paar). As viscosidades foram determinadas tanto para o líquido iônico puro como para a mistura com sal de LiTf₂N ($x_{Li^+}=0,24$ e $0,38$) no intervalo de temperatura entre 5°C e 84 °C.

3.1.4 Medidas de Condutividade

As medidas de condutividade iônica para o líquido iônico e sua mistura com LiTf₂N foram feitas por impedância AC (Autolab PGSTAT30) no intervalo de temperatura entre 5°C e 84°C. A frequência variou de 10 kHz a 100 Hz com amplitude de 5mV (RMS). Os valores de condutividade foram calculados a partir do inverso do valor de resistência, obtida no gráfico de impedância, e multiplicados pela constante da cela (k), que foi determinada utilizando-se uma solução de KCl de condutividade conhecida.

3.1.5 Medidas térmicas

Calorimetria diferencial de varredura (Differential scanning calorimetry - DSC) foi conduzida sob atmosfera de nitrogênio em um T. A. Instruments Q.10 DSC acoplado com T. A. *refrigerated cooling system* (RCS) e interfaceado pelo software Thermal Analyst 2000.. As amostras foram seladas em cadinhos de alumínio. As amostras foram primeiro resfriadas (20°C min⁻¹) até -80 °C, mantidas nesta temperatura por 1h, e então aquecidas (20°C min⁻¹) até 100°C.

3.1.6 Medidas de Difusão

O método PGSE-NMR (*pulsed gradient spin-echo - nuclear magnetic ressonance*) é uma técnica não destrutiva que permite determinar independentemente os coeficientes de difusão para cada uma das espécies iônicas presentes no sistema a ser estudado[35-38]. No presente estudo, os núcleos de ^{19}F e ^1H foram usados para determinar a difusão dos ânions e dos cátions, respectivamente. Esses experimentos de PGSE foram feitos utilizando um equipamento da Varian Inova 300 MHz no IQ-USP com sonda (*probe*) de gradiente com detecção indireta. Um *probe* adequado para a detecção de Li foi utilizado posteriormente para as medidas deste cátion. As medidas foram feitas no intervalo de temperatura entre 0 °C e 50°C.

3.1.6.1 Alguns conceitos sobre PGSE-NMR[39-42]

Desde 1950 medidas do coeficiente de difusão por RMN têm sido realizadas. Neste trabalho pioneiro, vários efeitos sobre os ecos de spin foram descobertos e corretamente interpretados, em especial o efeito da difusão molecular sobre as amplitudes dos ecos de spin. Basicamente, a técnica de ecos de spin monitora as amplitudes dos ecos de spin, na presença de um gradiente linear de campo magnético, para medir a difusão molecular[39].

Na prática, a gama de valores de coeficientes de difusão que podem ser medidos, usando gradientes de campo magnético estáticos, encontra-se limitada. Por exemplo, valores elevados de gradientes devem ser utilizados para medir coeficientes de difusão pequenos, o que provoca um grande alargamento do eco obtido, com conseqüente diminuição da sua amplitude e da razão sinal-ruído, aumentando a dificuldade de detecção. Contudo, o experimento de ecos de spin foi aperfeiçoado significativamente na década de

1960 pela introdução de gradientes pulsados, solucionando os problemas decorrentes do uso de gradientes estáticos.

Num espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), o tubo de vidro que contém a amostra é orientado entre os pólos de um potente magneto, que produz um campo magnético “estático” B_0 . O tubo permanece rodeado no plano transversal (plano XY) por bobinas que podem gerar e sintonizar sinais de radiofrequência (Figura 3-2).

Figura 3-2 – Posicionamento da amostra no interior de um equipamento de RMN[40].

Supondo que temos um próton ($I=1/2$) na presença de um campo magnético ao longo do eixo Z, os spins nucleares começarão a precessar em volta deste eixo do campo magnético (Figura 3-3)

Figura 3-3 – Precessão do spin nuclear[40].

Pode-se decompor este vetor em um componente ao longo do eixo Z e outro no plano XY. Conforme o vetor precessa, ele gera um campo magnético alternado ao longo do eixo Y, ao qual a bobina magnética será sensível se sintonizada com uma frequência apropriada (Figura 3-4).

Figura 3-4 – Componentes do vetor[40].

Porém, nenhum sinal será observado, uma vez que os núcleos precessam ao longo do eixo do campo magnético sem coerência de fase, fazendo com que os componentes de vetor no eixo Y se cancelem mutuamente. Assim, haverá magnetização apenas ao longo do eixo Z (M_z). Veja Figura 3-5.

Figura 3-5 – Magnetização ao longo do eixo Z[40].

Assim, é importante fazer com que os núcleos precessem com algum grau de coerência de fase, de modo a fornecer um componente de magnetização no eixo Y (M_y) diferente de zero. Se uma corrente é aplicada à bobina osciladora, será gerado um campo magnético (B_1) ao longo do eixo X, e isso perturbará o vetor magnetização no eixo Z (M_z), que começará também a precessar ao longo do eixo X. O campo magnético B_1 fará com que o vetor M_z se incline em direção ao plano XY, de acordo com a “regra da mão esquerda” (Figura 3-6).

Figura 3-6 – Regra da mão esquerda[40].

O campo magnético rotacional B_1 fará com que todos os núcleos magnéticos se inclinem em direção ao plano XY em uníssono, mesmo embora as suas precessões individuais não estejam em fase umas com as outras em torno do eixo Z. Se o tempo de exposição a B_1 é suficientemente longo, a magnetização dos núcleos alcançará o plano XY, formando um ângulo de 90° com o eixo Z. O tempo requerido para este processo é chamado pulso de 90° (Figura 3-7).

Figura 3-7 – Pulso de 90°[40].

Se a bobina osciladora é desligada, os momentos magnéticos estarão somente sobre a influência de B_0 e retornarão à sua orientação no eixo Z. A componente M_y diminuirá, assim como o sinal de radiofrequência na bobina sintonizadora (*receiver coil*). Este decaimento de sinal (um processo de relaxação) é chamado FID (free induction decay - Figura 3-8)

Figura 3-8 – Processo de relaxação[40].

Se pelo contrário, a bobina osciladora é mantida ligada, após algum tempo (τ) as inhomogeneidades do campo magnético fazem com que os momentos passem a precessar com diferentes frequências, perdendo a coerência de fase e também causando uma diminuição do sinal de radiofrequência (Figura 3-9). Apesar de a técnica de RMN estar baseada na presença de um campo magnético homogêneo, regiões não-homogêneas sempre estão presentes.

Figura 3-9 – Perda de fase do sinal[40].

Para refocalizar os momentos magnéticos e recuperar o sinal de radiofrequência, aplica-se um pulso de 180° ao longo do eixo X. Os momentos nucleares retornarão em fase, dando origem ao fenômeno conhecido como ecos de spin (*spin echo*). O sinal recobrará sua força. Uma vez que os campos magnéticos não são totalmente homogêneos, o sinal obtido após o eco de spin será menos intenso que o sinal de radiofrequência original (Figura 3-10).

Figura 3-10 – Seqüência para produzir os ecos de spin[40].

O processo de difusão causa a movimentação de um núcleo de uma região do campo magnético para uma outra diferente. Geralmente, o campo magnético é diferente em cada

uma destas regiões, ou seja, não é perfeitamente homogêneo. Este núcleo acaba por perder sua correlação de fase com os núcleos deixados para trás e termina por adquirir novas correlações de fase com os núcleos de seu novo ambiente. Este núcleo estará fora de fase em relação aos outros núcleos e quando o pulso de 180° for aplicado (para refocalizar os spins – *spin echo*), o efeito do eco de spin será substancialmente atenuado (perderá intensidade). Aproveitando-se deste fato, aplica-se um gradiente de campo magnético para criar uma não-homogeneidade controlada. Conforme os núcleos se difundem translacionalmente, a perda da correlação de fase (e portanto, a posterior diminuição da intensidade do sinal dos ecos de spin) será controlada, pois se tem o domínio sobre os valores de campo gerado pelo gradiente aplicado. A técnica de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados (PGSE – *pulsed gradient spin echo*) consiste em uma seqüência do tipo 90° - τ - 180° , onde se aplicam dois pulsos de gradiente: um antes e outro após o pulso RF de 180° (Figura 3-11).

Figura 3-11 - Seqüência de pulso para o experimento de ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsados [39].

O primeiro pulso de gradiente defasa de maneira espacialmente dependente a magnetização transversal ao longo do eixo Z. O segundo pulso incorre no sentido inverso do primeiro pulso, no sentido de resgatar o faseamento da magnetização. Se os núcleos se movem ao longo do eixo Z durante o intervalo de tempo entre os dois gradientes, a

magnetização não será completamente refocalizada e o sinal de eco será atenuado diferenciadamente a cada espectro, devido à difusão translacional (Figura 3-12).

Figura 3-12 – Série de 25 espectros obtidos variando a intensidade g dos gradientes de campo pulsados [39]. É possível notar a diminuição da intensidade do sinal a cada espectro.

A intensidade g do pulso de gradiente deve ser muito superior ao gradiente estático g_0 , proveniente da não-homogeneidade do campo magnético ($g \gg g_0$). A duração δ do pulso de gradiente deve ser curta quando comparada com o tempo t entre os pulsos RF ($\delta \ll t$). A amplitude medida do eco $A(t)$ é diferenciadamente atenuada e cada espectro, devido à difusão translacional. Assim, a amplitude do eco será dada pela Equação 3-1

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] \exp\left[-D(\gamma g \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right], \quad (3-1)$$

onde Δ é o intervalo de tempo entre os inícios dos dois pulsos de gradiente consecutivos. O termo de correção $-\delta/3$ é uma consequência da forma retangular dos pulsos de gradiente.

As vantagens desta técnica, em relação às que utilizam gradientes estáticos, são duas[39]: (a) o efeito de atenuação do eco, devido à difusão, pode ser separado do efeito devido à relaxação transversal T_2 , conduzindo-se o experimento em um intervalo t fixo, entre os pulsos RF e variando-se a chamada área do pulso de gradiente: $q = \gamma g \delta$; (b) a detecção do eco de spin é feita sob um campo magnético homogêneo.

Uma variação importante da técnica PGSE é a chamada seqüência de ecos de spin estimulados [43-45], que foi utilizada em nossos experimentos. Se os coeficientes de difusão da espécie em estudo são muito baixos (da ordem de $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), o tempo necessário para observar a difusão, Δ , se torna longo em relação à relaxação transversal, T_2 , e o sinal decai devido às interações spin-spin, independentemente do processo de difusão. O experimento de ecos de spin estimulados foi formulado para evitar os efeitos da relaxação T_2 através do armazenamento, por algum tempo, da magnetização ao longo do eixo Z. Tempos de difusão mais longos, Δ , podem então ser usados sem a perda de sinal que incorre do processo de relaxação. Esta técnica consiste em uma seqüência de três pulsos de RF de 90° (Figura 3-13), onde é aplicado um pulso de gradiente entre os dois primeiros pulsos de RF e um segundo pulso de gradiente após o terceiro pulso RF.

Figura 3-13 - Seqüências de pulsos para o experimento de ecos de spin estimulados[39].

O conceito importante desta técnica, para as medidas de difusão, é que a atenuação, pela difusão, do primeiro eco - chamado de eco estimulado - compete tanto com a relaxação transversal T_2 , quanto com a relaxação longitudinal T_1 . Quando ocorre troca química, por exemplo, T_2 pode ser bem menor que T_1 e pode ser mais vantajoso usar a técnica baseada em ecos estimulados. A atenuação do eco estimulado é dada pela Equação 3-2.

$$\frac{A(T+2\tau)}{A(0)} = \frac{1}{2} \cdot \exp\left[-\left(\frac{2\tau}{T_2}\right) - \left(\frac{T}{T_1}\right)\right] \exp\left[-D(\gamma g \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right], \quad (3-2)$$

onde T é o tempo entre o segundo e o terceiro pulso RF de 90°. Da mesma forma que antes, mantendo-se τ e T constantes, consegue-se separar os efeitos de T_1 e T_2 do efeito da difusão, na atenuação do eco. No final basta ajustar os pontos à Equação 3-3 para obter o coeficiente de difusão.

$$A(t) = A(0) \exp \left[-(\gamma \delta)^2 D \left(\Delta - \frac{8}{3} \right) G^2 \right] \quad (3-3)$$

3.1.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Jobin-Yvon com duplo monocromador, U-1000, equipado com um fototubo RCA C31034A (Laboratório de Espectroscopia Molecular / Instituto de Química, USP). Os espectros foram excitados em 647,1 nm com o laser Coherent Innova 90 Kr⁺, de potência de saída típica igual a 200mW. A resolução espectral foi mantida em 1cm⁻¹ e nenhuma modificação do formato da banda foi observada mudando a resolução na faixa de 1 a 3cm⁻¹. Os espectros foram obtidos a cada 0,5cm⁻¹ na geometria de 90°.

3.1.8 Dinâmica Molecular

As simulações MD foram realizadas utilizando uma função de energia potencial implementado interações intermoleculares através dos potenciais de Lennard-Jones e de Coulomb, e interações intramoleculares incluindo estiramento de ligação, r , deformação de ângulo, θ , e torsão de ângulos diedros, ψ (Equação 3-4):

$$\begin{aligned}
 V_{total} = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \left\{ 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} + \sum_{bonds} k_b (r - r_{eq})^2 + \\
 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} k_\psi [1 + \cos(n\psi - \delta)]
 \end{aligned}
 \tag{3-4}$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j de diferentes íons. Os comprimentos de ligação de equilíbrio, r_{eq} , ângulos, θ_{eq} , os parâmetros para os ângulos diedros, n e δ , e as correspondentes constantes de força, são baseados no modelo do trabalho de Morrow e Maginn[46]. Para economizar tempo de simulação, os átomos de hidrogênio não foram considerados explicitamente, sendo incluídos nos parâmetros referentes aos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$. Os parâmetros para Lennard-Jones, ε_{ij} e σ_{ij} para BMMI foram tomados do trabalho de Urahata e Ribeiro[47]. Para o ânion Tf_2N , todos os átomos foram explicitamente considerados, sendo que os parâmetros intramoleculares vieram do trabalho de Lopes e Pádua[48] e os parâmetros intermoleculares do trabalho de Borodin e Smith[49]. Alguns dos parâmetros citados sofreram pequenas alterações para melhor se adequarem ao sistema estudado. Todos os parâmetros Lennard-Jones, cargas parciais e constantes de força estão presentes na tabelas que seguem abaixo:

Tabela 3-1 – Constantes de força

	k_b ($10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2}$)	r_{eq} ($\text{\AA}$)
N3 – C7	153.01	1.477
N3 – C2	278.19	1.34
N3 – C4	278.19	1.39
C4 – C5	285.15	1.37
C2 – C11	154.75	1.53
N1 – C5	278.19	1.39
N1 – C2	279.19	1.34
N1 – C6	153.01	1.477
C7 – C8	139.10	1.53
C8 – C9	154.75	1.534
C9 – C10	154.75	1.534
C-S	327.240	1.818
S-N	517.110	1.570
C-F	614.120	1.323
S-O	885.540	1.442

Tabela 3-2 – Ângulos de dobramento

	k_θ ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$)	θ_{eq}
C2-N3-C7	90.42	125.8
C4-N3-C7	90.42	125.8
C2-N3-C4	90.42	108.3
N3-C4-C5	90.42	107.2
N3-C2-N1	90.42	109.1
N1-C2-C11	90.42	125.9
N3-C2-C11	90.42	125.9
C4-C5-N1	90.42	107.2
C2-N1-C5	90.42	108.3
C2-N1-C6	90.42	125.9
C5-N1-C6	90.42	125.9
N3-C7-C8	97.38	112.6
C7-C8-C9	40.62	111.6
C8-C9-C10	40.62	111.6
F-C-F	129.730	107.1
F-C-S	115.220	111.8
C-S-N	135.540	100.2
S-N-S	111.460	125.6
C-S-O	144.510	102.6
O-S-O	160.960	118.5
O-S-N	131.060	113.6

Tabela 3-3 - Diedros

	$k_{\psi,n} (10^{-20} \text{ J } \text{\AA}^{-2})$	N	$\delta(\text{ângulo})$
C6-N1-C5-C4	9.73	1	0
C7-N3-C4-C5	9.73	1	0
C7-N3-C2-N1	9.73	1	0
C6-N1-C2-N3	9.73	1	0
C4-N3-C2-N1	9.73	2	180
N3-C2-N1-C5	9.73	2	180
N3-C4-C5-N1	9.73	2	180
C5-C4-N3-C2	9.73	2	180
C2-N1-C5-C4	9.73	2	180
C2-N3-C7-C8	0.06977	1	180
C4-N3-C7-C8	0.13953	1	0
C7-C8-C9-C10	0.10465	1	0
C5-N1-C2-C11	9.73	0	0
C4-N3-C2-C11	9.73	0	0
C-S-N-S	2.7200	1	0
C-S-N-S	-0.8650	2	180
C-S-N-S	-0.2650	3	0
S-N-S-O	-0.0012	3	180
F-C-S-N	0.1100	3	0
F-C-S-O	0.1200	3	0

Tabela 3-4 – Parâmetros intermoleculares

Átomo	Epsilon (10^{-20} J)	Sigma ($\text{\AA}$)	Carga (e)
N1	0.10615	3.58	-0.154
C2	0.066229	4.27	0.522
N3	0.10615	3.58	-0.317
C4	0.066229	4.27	0.217
C5	0.066229	4.27	0.168
C6	0.129319	4.153	0.435
C7	0.073705	4.296	0.555
C8	0.073705	4.296	-0.192
C9	0.073705	4.296	0.114
C10	0.1094262	4.296	-0.173
C11	0.129319	4.153	-0.176
C (Tf ₂ N)	0.034	3.566	0.299
S (Tf ₂ N)	0.134	3.420	0.485
N (Tf ₂ N)	0.106	3.066	-0.426
O (Tf ₂ N)	0.063	3.082	-0.359
F (Tf ₂ N)	0.037	2.910	-0.118
Li ⁺	0.00001	3.100	1.000

As simulações com [BMMI][Tf₂N] foram realizadas em uma caixa cúbica contendo 150 cátions e 150 ânions. Com a intenção de gerar configurações que representassem 3 concentrações de LiTf₂N no líquido iônico, 31 e 68 cátions BMMI foram substituídos por Li⁺, perfazendo frações molares de 24% e 38% respectivamente. A partir de um arranjo inicial criado pelo programa Packmol[50], permitiu-se que o volume da caixa variasse de modo que, através do barostato de Berendsen, a pressão média do sistema alcançasse 1,0 bar. As simulações foram conduzidas em uma temperatura relativamente alta (400K), pois assim os íons adquirem mobilidade significativa para gerar médias estatísticas apropriadas. As densidades resultantes ficaram próximas aos valores experimentais. Por exemplo, os valores experimentais extrapolados para 400K para [BMMI][Tf₂N] e Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0.24$) são 1,35 e 1,42 g.cm⁻³, enquanto os valores obtidos através da simulação MD são 1,43 e 1,54 g.cm⁻³, respectivamente. As etapas de equilíbrio duraram pelo menos 2ns. A equação de movimento foi integrada com o algoritmo Velocity Verlet[29], e os passos de simulação foram 5,0fs nas simulações de [BMMI][Tf₂N] puro e 2,0fs nas simulações de que continham LiTf₂N. As trajetórias para produção de dados tiveram pelo menos 2,0 ns, realizada no ensemble *NVT* (número de partículas, volume e temperatura mantidos constantes). As interações de Coulomb de longo alcance foram conduzidas pelo método da soma de Ewald[29].

3.2 Etapa 2

3.2.1 Preparação de [Et₂OMMI][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N]

A síntese de [Et₂OMMI][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N] seguem alguns passos em comum. Em um frasco conectado com um condensador de refluxo, adicionou-se a amina apropriada (1,2-dimetilimidazol para preparação de [Et₂OMMI][Tf₂N] e N-metilmorfolino para preparação de

[Et₂OMor][Tf₂N]) e 2-bromoetil-etil-éter na proporção molar de 1:1. Depois da adição, a mistura foi aquecida sob agitação à 80°C durante 3hs, produzindo os sais [Et₂OMMI]Br e [Et₂OMor]Br, respectivamente. Ambos os sais foram purificados por recristalização, usando uma mistura de acetonitrila/THF (1:3) para [Et₂OMMI]Br e 1-propanol/THF (1:2) para [Et₂OMor]Br. [Et₂OMMI]Br e [Et₂OMor]Br foram obtidos como sólidos de cor branca e marrom, respectivamente. Eles foram caracterizados por FTIR e ¹H RMN. Após ficar acondicionado em um dessecador com P₂O₅, para evitar contaminação com água, o sal de brometo foi dissolvido em água para e vertido em outro com frasco com LiTf₂N também dissolvido em água, em proporção molar 1:1, para realização de troca iônica sob agitação. Depois de 3hs, duas fases aparecem. Diclorometano foi adicionado (a fase com o líquido iônico fica dissolvida neste solvente) e o conteúdo do frasco foi transferido para um funil de separação, para diversas lavagens com água. A fase orgânica (líquido iônico + diclorometano) foi passada em coluna de sílica e seca com MgSO₄. Diclorometano foi removido sob baixa pressão. Os líquidos iônicos resultaram incolores e foram acondicionados sob atmosfera de argônio em uma glove-box (Labmaster 130, com concentração de H₂O e O₂ abaixo de 1 ppm).

LiTf₂N (Aldrich) foi dissolvido em [Et₂OMMI][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N] em duas frações molares (0,24 e 0,38). Estas misturas serão denotadas como Li[Et₂OMMI][Tf₂N] e Li[Et₂OMor][Tf₂N]. As amostras foram preparadas dentro da glove-box.

3.2.2 Medidas de densidade, viscosidade, condutividade e difusão

Estas medidas tiveram o mesmo arranjo experimental descrito nas seções 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 e 3.1.6.

3.2.3 Medidas térmicas

Medidas termogravimétricas foram conduzidas no Shimadzu DTG-60 interfaceado com o software TA60. As medidas partiram da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio e num cadinho de Pt.

3.2.4 Medidas eletroquímicas

As estabilidades eletroquímicas foram estimadas por voltametria cíclica, usando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30 (Eco Chemie) e utilizando carbono vítreo com eletrodo de trabalho, Pt como contra-eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência. A taxa de varredura foi de 50mV s⁻¹.

3.3 Etapa 3

Para padronizar as medidas, todos os experimentos foram conduzidos à temperatura de 36°C, mesma temperatura no interior da glovebox, onde todas as amostras foram preparadas. O SO₂ puro foi borbulhado dentro de amostras de [BMMI][Tf₂N] de massa conhecida, até a saturação (fração molar ~ 0,5). Muitas outras amostras com fração molar inferior a 0,5 foram obtidas borbulhando argônio e controlando a massa total usando uma balança analítica com acurácia de 0,1mg. Para garantir que as quantidades de SO₂ em cada amostra pudessem ser estimadas, foi construída uma curva analítica relacionando a fração molar de SO₂ em [BMMI][Tf₂N] com a relativa razão de intensidades Raman (melhor descrito na seção seguinte). Os espectros Raman foram gerados no espectrômetro Bruker RFS 100 usando a linha em 1064nm do laser de Nd/YAG, tipicamente com 300 mW de potência de saída e com resolução espectral de 1,0 cm⁻¹.

3.3.1 Medidas de condutividade

As medidas de condutividade iônica para o líquido iônico [BMMI][Tf₂N] e sua mistura com LiTf₂N foram feitas por impedância AC (Autolab PGSTAT30) na temperatura de 36°C. A frequência variou de 10 kHz a 100 Hz com amplitude de 5mV (RMS). A medição foi feita utilizando um eletrodo Digimed DCM-010M ($k = 1\text{cm}^{-1}$). Para assegurar os valores obtidos, foram feitas medidas prévias utilizando sistemas com condutividade conhecida. Os valores de condutividade foram calculados a partir do inverso do valor de resistência, obtida no gráfico de impedância, e multiplicados pela constante da cela (k). Para verificar a influência que a concentração de SO₂ tem sobre a condutividade da amostra, procedeu-se como segue. Primeiro, com auxílio de um sistema de gás, injetou-se na amostra um fluxo de gás SO₂ durante 5 minutos, sob pressão moderada. Com isso, a amostra foi saturada de SO₂. Em seguida, o recipiente lacrado foi submetido à análise por espectroscopia Raman para observar a banda em 1148cm^{-1} (correspondente ao modo vibracional de estiramento da molécula de SO₂). A amostra foi então colocada dentro da glovebox (Labmaster 130) para realização das medidas, de modo a prevenir a absorção de água. Após a realização da medida, o recipiente que continha a amostra foi retirado e novamente sujeito à análise por espectroscopia Raman. O perfil dos picos observados em 1148cm^{-1} permaneceu praticamente inalterado, sugerindo que a concentração de SO₂ na amostra durante a medida de condutividade não sofreu alterações sensíveis. Em seguida, o recipiente foi novamente conduzido à glovebox e, utilizando aparato adequado, foi introduzido na amostra um fluxo de gás argônio sob vazão de 1L/min durante 15 segundos, com o intuito de diminuir a quantidade de moléculas de SO₂. Desta vez, o pico em 1148cm^{-1} teve sua intensidade diminuída em relação à amostra saturada, sugerindo diminuição na concentração de SO₂. Mediu-se a condutividade. A averiguação da intensidade Raman do

pico em 1148cm^{-1} novamente mostrou pouca alteração na concentração de SO_2 após a medida de condutividade. Novamente, na glovebox, foram introduzidos mais 35 segundos de gás argônio sob o mesmo fluxo de $1\text{L}/\text{min}$, perfazendo um total 50s (15s + 35s) de expulsão de moléculas de SO_2 . Seguiram-se os mesmos passos anteriores e obtiveram-se medidas de condutividade para tempos de 110s, 260s e 1220s, onde se pode verificar através da intensidade Raman, que praticamente não há mais moléculas SO_2 na amostra.

3.3.2 Medidas de viscosidade, viscosidade e difusão

Uma quantidade de amostra foi submetida à saturação por SO_2 utilizando o mesmo esquema reportado acima. Seguindo os passos de obtenção de espectros Raman e introdução de fluxo de gás argônio sob a mesma vazão de $1\text{L}/\text{min}$, foram separadas amostras correspondentes aos tempos de 0 segundos (amostra saturada de SO_2), 15s, 50s, 110s, 260 e 1220s. As amostras foram acondicionadas separadamente em frascos impermeáveis à água. Os experimentos de densidade e viscosidade foram conduzidos utilizando o viscosímetro/densímetro digital SVM 3000 / G2 (Anton Paar). As viscosidades e densidades foram determinadas tanto para o líquido iônico puro como para a mistura com sal de LiTf_2N ($x_{\text{Li}^+}=0,24$) na temperatura de 36°C .

4 Resultados e Discussão

Nos seções seguintes estarão expostos os progressos obtidos nas 3 etapas deste trabalho: na primeira etapa, serão descritas as propriedades físico-químicas do LI [BMMI][Tf₂N], juntamente com os estudos utilizando Dinâmica Molecular para descrever a estrutura microscópica do sistema; na segunda etapa, será descrito o impacto que a adição de um grupo éter provoca nas propriedades dos novos LI's; na terceira etapa, será descrito como a adição do gás SO₂ pode provocar intensas mudanças no comportamento físico-químico do LI.

4.1 Etapa 1 – Síntese e caracterização de [BMMI][Tf₂N]

A densidade é uma das mais básicas e importantes características de um material. A densidade dos líquidos iônicos varia tipicamente entre 1,2 e 1,6g.cm⁻³ [51]. A Figura 4-1 mostra a dependência da densidade com a temperatura, $\rho(T)$, para [BMMI][Tf₂N] e as soluções de Li[BMMI][Tf₂N]. Os valores obtidos estão em boa concordância com valores obtidos para outros líquidos iônicos baseados no íon imidazólio[52].

Figura 4-1 – Densidade dos líquidos iônicos: (●) [BMMI][Tf₂N]; (□) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (○) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,38$). As linhas são curvas polinomiais de segunda ordem ajustadas aos dados experimentais.

É possível notar que ρ diminui com o aumento de T seguindo uma tendência não-linear. Curvas polinomiais de segunda ordem reproduzem adequadamente os dados experimentais. A densidade aumenta de forma notável com o aumento da concentração do sal LiTf₂N. Kato e colaboradores[53] também encontraram uma dependência polinomial de segunda ordem para $\rho(T)$ no LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio para a mesma faixa de temperatura descrita neste trabalho. No trabalho de Tokuda e colaboradores[37], estudos sistemáticos com LI's baseados no cátion imidazólio, descrevem uma dependência linear para $\rho(T)$, porém os dados se referem apenas à uma faixa de temperatura limitada: $298 < T < 313$ K.

Em uma recente análise comparando a densidade de 59 líquidos iônicos diferentes, Ye e Shreeve[52] derivaram um conjunto de parâmetros volumétricos a partir dos quais a densidade de um líquido iônico poderia ser predita usando a equação $\rho = W/(0,6022.V)$, onde W é a massa molar. Tomados os parâmetros volumétricos para o cátion 1,3-dimetilimidazólio, 154 Å (a medida em Å corresponde à sistemática adotada pelo artigo), juntamente com os parâmetros para CH₃, CH₂, e H, 35, 28, e 7 Å, respectivamente, o parâmetro para BMMI é $V = 266$ Å. O parâmetro para Tf₂N é $V = 248$ Å. Assim, para T=25°C, a densidade predita para [BMMI][Tf₂N] é 1,40 g.cm⁻³, enquanto o valor medido experimentalmente neste trabalho é 1,42 g.cm⁻³. Este modelo também explica o notável aumento da densidade quando LiTf₂N é adicionado ao líquido iônico. Em soluções de Li[BMMI][Tf₂N], uma fração do número de cátions BMMI são substituídos pelo íon Li⁺ (muito menor em tamanho). O parâmetro para o volume para um sal genérico M_pN_qX_r pode ser apropriadamente calculado como $V = pV_M + qV_N + rV_X$; assim, no caso das frações molares 0,24 e 0,38 para Li[BMMI][Tf₂N], as frações para os íons Li⁺ correspondem a Li_{0,24}[BMMI]_{0,76}[Tf₂N]_{1,00} e Li_{0,38}[BMMI]_{0,62}[Tf₂N]_{1,00}, respectivamente. Tomado o parâmetro $V_{Li^+} = 1,99$ Å, a densidades preditas são 1,47 e 1,52 g.cm⁻³ para x_{Li⁺} de 0,24 e 0,38 em Li[BMMI][Tf₂N], respectivamente, enquanto os valores experimentais são 1,48 e 1,52 g.cm⁻³. Assim, o modelo proposto por Ye e Shreeve também se mostra extensível para predição da densidade do líquido iônico com sal de lítio dissolvido, com acurácia de 1,0 %, pelo menos para os materiais investigados neste trabalho.

A viscosidade de um fluido é gerada pela fricção interna de seus componentes, e manifesta-se externamente como a resistência ao fluxo do fluido[17]. Líquidos iônicos são comumente mais viscosos que a maioria dos solventes moleculares. As viscosidade de um líquido iônico à temperatura ambiente variam desde 10cP até 500cP. Para comparação, as

viscosidades da água, etilenoglicol e glicerol são respectivamente 0,890, 16,1 e 934cP[54]. Quando os íons se difundem através do eletrólito, a força de arrasto aplicada pelas moléculas de solvente que as rodeiam é medida pela viscosidade do solvente, η . Conseqüentemente, num solvente de baixa viscosidade, os íons se moveriam mais facilmente em resposta ao campo elétrico aplicado[55], como expressado pela equação de Stokes-Einstein (Equação 4-1), onde D é a constante de difusão, k é a constante de Boltzmann, η é a viscosidade e R é o raio hidrodinâmico.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (4-1)$$

As variações provocadas pela temperatura nas viscosidades dos líquidos iônicos podem ser descritas utilizando o conceito de volume livre[56]. De acordo com esta teoria, o fluxo de um líquido ocorre por movimento de suas moléculas para espaços vazios criados pelas próprias moléculas vizinhas, devido à flutuações na densidade. O volume livre é definido como o espaço não ocupado pelas moléculas, ou seja, a diferença entre o volume específico do líquido e o volume específico calculado pela soma dos volumes individuais das moléculas[57].

Um material que passa por uma transição vítrea, passa de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado, onde as espécies possuem uma mobilidade maior[58]. Existem algumas formas de se estimar a temperatura em que esta transição ocorre, denominada T_g , a temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea é o ponto de partida para o estado líquido[59]. Na vizinhança na transição vítrea, a viscosidade pode atingir até 10^{13} poise[57]. A temperatura na qual a viscosidade “infinita” é atingida, é chamada de temperatura de transição vítrea ideal, T_0 . Ao mesmo tempo, quanto

T_0 é atingida, o volume livre é definido como zero[57]. A hipótese de que na faixa de temperaturas onde $T > T_0$, o volume livre aumenta linearmente com o aumento da temperatura, levou à formulação da equação VTF (Equação 4-2), iniciais dos nomes dos pesquisadores Vogel, Tammann e Fulcher[57].

$$\eta = A_\eta \exp\left(\frac{B_\eta}{(T - T_{o\eta})}\right), \quad (4-2)$$

onde A_η , B_η , e $T_{o\eta}$ são parâmetros ajustáveis. Os índices subscritos “ η ” representam a forma desta equação adaptada para medidas de viscosidade. O mesmo se dará para as medidas de condutividade, com o índice “ σ ”. É importante frisar isso, pois os valores para os parâmetros não necessariamente coincidem.

A variação da viscosidade com a temperatura muda para os diferentes líquidos. Angell[60] propôs uma classificação para os líquidos formadores de fases vítreas (*glass-forming liquids*), dividindo-os em “fortes” e “frágeis”. Um líquido “frágil” apresenta mudanças abruptas em suas propriedades físicas quando próximo da T_g , enquanto que líquidos “fortes” apresentam uma resistência à mudança em suas propriedades quando próximas desta temperatura[61]. Quanto maior o valor do parâmetro B_η na equação VTF, mais “forte” é o líquido. O parâmetro A_η representa a viscosidade que o líquido teria à temperatura infinita.

A viscosidade, η , de um líquido iônico é um parâmetro muito importante em estudos eletroquímicos, devido à sua forte influência sobre o transporte de massa. A Figura 4-2 mostra a dependência de η com a temperatura para [BMMI][Tf₂N] puro, e para Li[BMMI][Tf₂N] $x_{Li^+} = 0,24$, e $0,38$.

Figura 4-2 – Gráfico de Arrhenius para a viscosidade de líquidos iônicos: (●) [BMMI][Tf₂N] puro; (□) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$) e (○) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,38$). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VTF.

O comportamento de $\eta(T)$ é melhor reproduzido com uma equação do tipo Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) e a Tabela 4-1 traz os melhores parâmetros para o ajuste dos dados experimentais.

Tabela 4-1 – Parâmetros VTF para os dados de viscosidade. Os erros reportados são erros-padrão advindos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

	η_0 / cP	B/K	T_0 /K	B/ T_0
[BMMI][Tf ₂ N]	0,20±0,05	763±50	178±20	4,3
+ 0,24 LiTf ₂ N	0,21±0,04	733±34	197±10	3,7
+ 0,38 LiTf ₂ N	0,28±0,02	718±17	208±10	3,5

O parâmetro $T_{0\eta}$ aumenta com a concentração de LiTf₂N, seguindo o aumento da temperatura de transição vítrea, T_g , obtida nos experimentos de DSC (Figura 4-3).

Figura 4-3 – Curvas DSC de [BMMI][Tf₂N] com duas diferentes concentrações de LiTf₂N.

Por exemplo, para $\text{Li[BMMI][Tf}_2\text{N]}$ x_{Li^+} de 0,24 e 0,38, a T_g é -67°C , enquanto para [BMMI][Tf₂N] puro é menor que -80°C [34]. Isso significa que energia térmica requerida para manter a fluidez no sistema é maior para as soluções que contém o sal LiTf₂N do que para o LI puro. Esta maior quantidade de energia térmica deve provavelmente ser utilizada para “quebrar” as interações entre as espécies presentes, que se encontram mais próximas umas

das outras do que no LI puro, fato evidenciado pelo aumento de densidade do sistema. A Figura 4-2 mostra um aumento significativo de η com o aumento da concentração de LiTf_2N . Este efeito é menos pronunciado em temperaturas mais elevadas. Provavelmente, mudanças estruturais no LI provocadas pela adição do sal de lítio, levam a uma estrutura menos aberta, causando aumento nos valores de densidade e viscosidade.

Comparando a curva $\eta(T)$ de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro com o sistema similar $[\text{1-butil-3-metilimidazólio}]\text{Tf}_2\text{N}$, $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [62], algumas considerações emergem: a viscosidade de $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é a metade da de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$; o parâmetro $T_{o\eta}$ é essencialmente o mesmo para os dois sistemas; B_η é menor para $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (625 K, Tabela 4 na ref. [62]) do que para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (763 K). A razão dos parâmetros $B_\eta/T_{o\eta}$ é inversamente proporcional à fragilidade do líquido *glass-forming*, i.e. $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é um pouco menos frágil que $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Dudowicz e colaboradores [63-65], num recente estudo sobre polímeros e outros materiais, afirmam que a fragilidade está relacionada com a capacidade de conformação das moléculas que formam o material, interferindo na sua capacidade de “empacotamento” ou compactação. Estruturas rígidas e grupos volumosos apresentam dificuldade de se acomodarem de forma compacta na matriz do material e acabam deixando um excesso de volume livre ou vazio, o que resulta em maior fragilidade. Por outro lado estruturas flexíveis são menos frágeis devido à sua melhor capacidade de conformar-se de maneira compacta durante o processo de vitrificação. No caso dos LI's formados por BMI e BMMI, o grupo metil extra que este último apresenta deve contribuir para a diminuição do volume livre, o que explicaria sua menor fragilidade em relação a $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

A razão $B_\eta/T_{o\eta}$ é 4,3 para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e diminui levemente (3,5) para $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ $x_{\text{Li}^+} = 0,38$. De fato, Figura 4-2 mostra que as curvas para $\eta(T)$ do LI puro e

para suas misturas com sal de Li^+ seguem bastante próximas umas das outras, de modo que a curvatura do gráfico de Arrhenius e, portanto, a fragilidade, não é muito afetada pela adição de LiTf_2N . Este comportamento contrasta com resultados prévios para misturas de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio, $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$, e LiBF_4 [66], para os quais a razão $B_\eta/T_{0\eta}$ diminui de 6,4 em $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ para 3,2 em $\text{Li}[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,22$). Em outras palavras, $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ fica mais frágil com a adição de LiBF_4 , enquanto que para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e para $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ os valores para fragilidade são quase os mesmos. Utilizando o estudo de Dudowicz[63-65] para explicar este dado, supõe-se que a mudança estrutural causada pela adição do íon Li^+ ao sistema, resulta em uma maior formação de espaços livres em $[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ do que em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Há ainda outros contrastes entre estes dois líquidos iônicos, que serão discutidos adiante.

A habilidade de conduzir íons é a função essencial dos eletrólitos, que determinam o quão rápido a energia armazenada nos eletrodos pode ser liberada. Em eletrólitos líquidos, o transporte de íons é realizado através de dois estágios: 1) solvatação e dissociação dos compostos iônicos (freqüentemente sais cristalinos); 2) migração destes íons solvatados através do meio solvente. Considerando que tanto o cátion, quanto o ânion podem ser coordenados por solventes, a condutividade iônica consiste de fato no movimento orientado dos pares íon/solvente de ambas as cargas. A condutividade iônica σ , que quantifica a habilidade de condução iônica, reflete a influência destes dois aspectos: solvatação/dissociação e subsequente migração[55].

Tendo em vista a aplicação destas soluções como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, uma das propriedades mais importantes para ser determinada é a

condutividade iônica, σ . A Figura 4-4 mostra os gráficos de Arrhenius de $\sigma(T)$ para o LI puro e para as duas misturas do LI com sal de lítio.

Figura 4-4 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade de líquidos iônicos: (●) [BMMI][Tf₂N] puro; (□) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$) e (○) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,38$). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.

A condutividade iônica diminui com a adição de LiTf₂N, com correspondente elevação da temperatura de transição vítrea (vide Figura 4-3). Os íons lítio são fortes ácidos de Lewis, o que o conduz a formar pares iônicos com ânions bases de Lewis[67] (no caso o ânion Tf₂N), diminuindo o número de espécies livres e a carga efetiva total.

Os gráficos da Figura 4-4 mostram o perfil não-linear das curvas ajustadas aos dados experimentais, evidenciando um comportamento do tipo VTF, como descrito na Equação 4-3:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B_\sigma}{(T - T_{0\sigma})}\right), \quad (4-3)$$

onde a constante pré-exponencial σ_0 é proporcional ao número de íons carregados no caso de temperatura infinita. O parâmetro B_σ é a pseudo-energia de ativação para a condução[68] e $T_{0\sigma}$ é a temperatura onde cessa a condutividade, que pode ser determinada por extrapolação. Os valores para $T_{0\sigma}$ são comumente próximos à temperatura de transição vítrea das soluções[55]. A Tabela 4-2 mostra os parâmetros VTF calculados para as várias concentrações de LiTf_2N . Adicionar LiTf_2N deveria causar um aumento no parâmetro σ_0 . O número de espécies carregadas (BMMI , Tf_2N e Li^+) deveria crescer quando adiciona-se LiTf_2N , através da dissociação em íons deste sal. No entanto, os valores para σ_0 neste sistema (Tabela 4-2) não evidenciam isso. Provavelmente, os íons dissolvidos formam pares iônicos e agregados moleculares, não resultando em espécies livres, transportadoras de carga.

O parâmetro $T_{0\sigma}$ é quase independente da concentração de LiTf_2N , enquanto $B_{0\sigma}$ é tanto maior quanto maior a concentração de LiTf_2N (Tabela 4-2), em correlação com as curvaturas nos gráficos VTF (diminuição da condutividade em baixas temperaturas). Uma interpretação para estes dados é que a energia associada com a formação de espaços vazios para a condução (teoria do volume livre) é tanto maior, quanto maior for a concentração de lítio no sistema, devido à compactação que este íon provoca. O efeito da adição do sal de lítio sobre o parâmetro $B_{0\sigma}$ é muito mais evidente nas soluções de $\text{Li[BMMI][Tf}_2\text{N]}$ que nas

soluções de Li[EMI][BF₄] (Tabela 2 na ref. [66]). Por outro lado, a razão $B_{\sigma}/T_{0\sigma}$ é quase a mesma para as misturas Li[BMMI][Tf₂N] e Li[EMI][BF₄], mostrando um pequeno aumento após adição do sal de lítio. Isso evidencia que as mudanças provocadas pelo íon Li⁺ possuem maior peso que o peso advindo da própria composição destes líquidos iônicos.

Tabela 4-2 - Parâmetros VTF para os dados de condutividade. Os erros reportados são erros-padrão advindos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	B/K	To/K	B/To
[BMMI][Tf ₂ N]	1,0±0,3	722±70	165±10	4,4
+ 0,24 LiTf ₂ N	1,0±0,5	888±120	164±9	5,4
+ 0,38 LiTf ₂ N	1,0±0,4	1000±100	169±10	5,9

As causas para a diferença entre os valores de condutividade dos sistemas com e sem sal de lítio podem ser o aumento da viscosidade devido à fricção entre as moléculas, conjuntamente com o aumento da massa molar total das espécies, causado pela formação dos pares iônicos e agregados[68].

A condutividade típica dos líquidos iônicos apróticos está na faixa de 0,1 – 18mS.cm⁻¹ [13]. Os eletrólitos clássicos, baseados em soluções de sais de lítio em solventes orgânicos possuem condutividades em torno de 10mS.cm⁻¹[69]. A condutividade para [BMMI][Tf₂N] a 25°C é cerca de 1,6mS.cm⁻¹. Goodenough e Kim apontam que um dos requisitos que tornam um eletrólito viável para uso em dispositivos de grande porte é possuir $\sigma_{\text{Li}^+} > 10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$, em temperaturas menores que 60°C[70]. Contudo, não existe um método amplamente confiável para a determinação exata da mobilidade iônica (e sua propriedade correlata, a difusividade, D). A falta deste dado resulta num sério inconveniente para a avaliação da condutividade iônica de um eletrólito, pois a condutividade medida acaba sendo um resultado do processo

de migração como um todo (ânions e cátions), sendo que nestas baterias, somente a porção de corrente transportada pelo Li^+ importa[55], já que o processo de intercalação depende primordialmente desta espécie. Nas baterias convencionais, a porção de corrente transportada pelo lítio é alta, o que contribui para a diminuição do tamanho das células, pois num pequeno espaço dentro da célula, é possível encontrar grande quantidade de íons Li^+ sujeitos a processo de migração.

Numa situação ideal, onde não há formação de pares iônicos, a mudança na condutividade deve seguir um relação linear como predito pela (semi-empírica) regra de Walden: $\Lambda\eta_s = \text{constante}$, onde Λ é a condutividade iônica normalizada pela concentração do sal (condutividade molar). O produto de Walden ($\Lambda\eta_s$) pode ser visualizado como uma medida da condutividade iônica normalizada pela viscosidade do solvente e a concentração do sal (*i.e.* pelo número de íons livres se não há pares iônicos). Assim, seu valor é útil como uma primeira aproximação do grau de dissociação iônica em eletrólitos[55].

A Figura 4-5 mostra o gráfico $\Lambda(\eta^{-1})$ para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e para as duas concentrações de Li^+ em $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Embora os gráficos sejam lineares para todas as amostras, a inclinação das retas diminui conforme aumenta a concentração de LiTf_2N , sugerindo a formação de pares iônicos e espécies agregadas quando o sal de lítio é adicionado ao LI. Este fato contrasta com dados obtidos para $\text{Li}[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ [66] (note-se a diferença de escala das duas figuras na comparação com esta referência). Hayamizu e colaboradores[66] alegam que, mesmo com o aumento da viscosidade quando se adiciona LiBF_4 , o movimento do cátion orgânico é facilitado devido à formação de pares iônicos entre BF_4^- e Li^+ . No caso de $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, a situação mostra-se diferente: a formação de

agregados e uma estrutura mais rígida (aumento da viscosidade) são efeitos dominantes quando LiTf_2N é adicionado ao $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Figura 4-5 – Gráfico de Walden. Relação entre a condutividade iônica equivalente e o inverso da viscosidade. As linhas representam os resultados de regressão linear obtidos a partir dos dados experimentais. (●) $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro, (□) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$), e (○) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$).

O método PGSE-NMR permite a determinação da difusividade das espécies individualmente [36, 38, 66, 71], onde os núcleos ^{19}F , ^1H e ^7Li são usados para detectar Tf_2N , BMMI e Li^+ , respectivamente. Para obtenção da medida, não importa se a espécie de interesse está dissociada, formando par iônico, ou mesmo formando um agregado de espécies, porque o equilíbrio entre espécies carregadas e não-carregadas é mais rápido que a escala de tempo dos experimentos de RMN. A relação dos coeficientes de difusão com a temperatura, $D(T)$, está explicitada na Figura 4-6. Diferentemente de $\eta(T)$ e $\sigma(T)$ (Figura 4-2 e Figura 4-4), os gráficos de Arrhenius para $D(T)$ são quase lineares, como também notado

para o sistema $\text{Li}[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ [66]. Os cátions BMMI se difundem mais rápido que os ânions Tf_2N em todo o intervalo de temperatura, apesar da disparidade de tamanho dos raios de van der Waals (BMMI - 0.55 nm[72]; Tf_2N - 0.362 nm[36]). Esta observação é recorrente em LIs baseados em cátions imidazólio, e é uma clara indicação que os ânions Tf_2N não se difundem livremente, mas acompanhadas por outras espécies. O fato de que o Li^+ tem o menor coeficiente de difusão, apesar de ser a menor espécie, indica que este cátion também não está se difundindo isoladamente, mas acompanhada por outras espécies, talvez formando agregados de grande massa. Aumentar a concentração de sal de lítio causa diminuição de D para todas as espécies, devido ao aumento da viscosidade conferido pela adição de LiTf_2N (Figura 4-2) e pela maior energia requerida para criar volumes livres, por onde os íons possam se difundir (vide comentário para as medidas de condutividade).

Figura 4-6 – Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf_2N (a), BMMI (b) e Li^+ (c); (●)[BMMI][Tf_2N] puro, (□) $\text{Li[BMMI][Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$), e (○)[BMMI][Tf_2N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$). O tamanho dos símbolos para os gráficos é maior que as barras de erro. Tipicamente, um coeficiente de difusão de $1.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ tem um erro de 1×10^{-10} . Os erros reportados aqui são erros-padrão para o ajuste com o método dos mínimos quadrados.

As condutividades iônicas foram estimadas usando equação de Nernst-Einstein[73]

(Equação 4-4):

$$\sigma_{\text{NMR}} = \frac{e^2}{kT} (n_{\text{BMMI}} D_{\text{BMMI}} + n_{\text{TFSI}} D_{\text{TFSI}} + n_{\text{Li}^+} D_{\text{Li}^+}), \quad (4-4)$$

onde n é o número de íons por volume específico e e é carga do elétron. A partir da Figura 4-7, fica claro que os valores para a condutividade calculados são sempre maiores que os valores obtidos experimentalmente. O valor experimental leva em conta se a espécie está carregada ou não. Assim, se houver formação de pares iônicos, o valor desta medida será decrescido, porque o par iônico ou agregado possui carga total menor que a soma das cargas

das espécies livres. Como os coeficientes de difusão utilizados na equação de Nernst-Einstein foram os obtidos por PGSE-NMR, é importante ter em mente que as medidas por RMN detectam núcleos e não podem distinguir entre íons ou espécies associadas. Portanto, os coeficientes de difusão determinados por PGSE são uma média dos coeficientes de difusão dos íons livres e íons associados. O fato de termos a condutividade calculada muito maior que a experimental indica que temos uma forte tendência à formação de pares iônicos. E essa tendência se torna mais pronunciada à medida que LiTf_2N é adicionado ao $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, como se pode ver pelo distanciamento entre as curvas σ e σ_{NMR} com o aumento da concentração do sal LiTf_2N . Isso é um indício de que o próprio Li^+ está contribuindo para o processo de formação dos agregados.

Figura 4-7- Gráficos de Arrhenius para condutividade experimental (σ_{ac}) (●) e estimada (σ_{NMR}) (○). (a) [BMMI][Tf₂N] puro, (b) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$), e (c) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,38$).

A razão $H_R = \sigma / \sigma_{RMN}$ é apresentada como função de T na Figura 4-8. Se todos os portadores de carga estivessem contribuindo para a condutividade, H_R seria igual a 1. O fato de $H_R < 1$ revela que uma dada população de espécies detectada nos experimentos de difusão não está contribuindo para a condutividade. Em todo o intervalo de temperatura investigado, os maiores valores de H_R foram obtidos para [BMMI][Tf₂N] puro, sugerindo que neste sistema há mais espécies contribuindo para a condução iônica que em Li[BMMI][Tf₂N]. Os valores de H_R para este sistema são praticamente independentes de T para todas as amostras, indicando que o equilíbrio de formação de pares iônicos e agregados não é grandemente influenciado pela temperatura. A diminuição de H_R com o aumento da concentração de LiTf₂N pode ser relacionada com a modificação das interações íon-íon,

levando à formação de pares iônicos e agregados de diferentes naturezas. O efeito da adição de Li^+ no valor de H_R é muito mais evidente para o sistema $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ que para o sistema $\text{Li}[\text{EMI}][\text{BF}_4]$ (ver Fig. 7 na ref. [66]). Além disso, a magnitude de H_R em $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é muito menor que em $\text{Li}[\text{EMI}][\text{BF}_4]$. Como os cátions destes dois líquidos iônicos possuem estrutura similar, esta maior diminuição de H_R para o sistema $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ provavelmente é causada por alguma característica do ânion Tf_2N . As simulações computacionais que serão descritas adiante tornarão mais claro este quadro.

Figura 4-8 – Razão das condutividades $H_R = \sigma/\sigma_{RMN}$, em função da temperatura para (●) $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro, (□) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$), e (○) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$).

Estudos prévios sobre a interação de Li^+ em LI's mostram que a banda Raman mais sensível à formação de pares iônicos é a correspondente ao modo do C-F em 740 cm^{-1} [74, 75]. A Figura 4-9 mostra o espectro Raman para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e para 3 diferentes concentrações de LiTf_2N no $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Está claro que a banda localizada em 740 cm^{-1} no $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro se converte, à medida que aumenta a concentração de LiTf_2N , em um duplete de bandas com máximos em 740 e 747 cm^{-1} .

Figura 4-9 – Espectro Raman para (●) [BMMI][Tf₂N] puro, (—) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0.03$), (□) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0.24$), e (○) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0.38$).

A Figura 4-10 mostra que, dada uma concentração de LiTf₂N, a temperatura não produz um efeito sensível na população de pares iônicos. Esta independência com a temperatura é totalmente consistente com os resultados para o fator H_R na Figura 4-8.

Figura 4-10 – Banda centrada em 740 cm^{-1} para $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,03$) em 3 diferentes temperaturas.

Como foi mostrado na discussão sobre o fator H_R , mesmo em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro já há formação de pares iônicos, fato evidenciado por $H_R < 1$ para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro. Para estes pares iônicos, dar-se-á o nome de “pares iônicos fracos”. O sentido deste nome se dá em oposição ao fato de que a adição de Li^+ ao sistema diminui drasticamente a condutividade, evidenciando que há a formação de um novo tipo de par iônico ou agregado, provavelmente orquestrada pela interação do lítio com o ânion Tf_2N . Para estas espécies, dar-se-á o nome de “pares iônicos fortes” (Figura 4-11).

Figura 4-11 - (a) par iônico com interação forte. (b) par iônico com interação fraca.

A Figura 4-12 ajuda a visualizar com mais detalhe a modificação que a banda Raman em 740cm^{-1} sofre após a adição de LiTf_2N .

Figura 4-12 - Espectro Raman para o líquido iônico, LI, com diferentes concentrações de LiTf_2N .

Para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro, o pico está bastante bem definido em 740cm^{-1} . Conforme a concentração de LiTf_2N vai aumentando, este pico em 740cm^{-1} vai diminuindo e outro, em 747cm^{-1} vai surgindo e aumentando proporcionalmente. Isso pode ser interpretado como uma diminuição dos pares iônicos fracos e um aumento dos pares iônicos fortes. Isto é ruim do ponto de vista das propriedades de transporte do LI, conforme análise descrita nos parágrafos anteriores. O ideal para a aplicação dos LI's como eletrólitos para baterias seria que as espécies carregadas não estivessem associadas formando pares ou agregados, exercendo em plenitude sua função de transportadoras de carga. No entanto, as diversas

técnicas utilizadas neste estudo mostram que os íons encontram-se associados mesmo sem a adição do sal de lítio, formando os pares iônicos chamados “fracos”. A diminuição do número destas espécies químicas, quando se adiciona LiTf_2N se dá porque há um deslocamento dos ânions Tf_2N para a formação dos pares iônicos chamados “fortes”, que contribuem de maneira ainda mais danosa para a diminuição das propriedades de transporte do LI. Assim, é interessante contabilizar quanto está sendo a diminuição do número de pares iônicos fracos conforme adiciona-se LiTf_2N . Nos parágrafos seguintes será descrita estratégia de obtenção deste dado.

Supondo que seção de choque do espalhamento das duas espécies seja similar, pode-se adotar uma estratégia para calcular a quantidade de cada uma em função da concentração de LiTf_2N . Para cada um dos picos (em 740 e 747cm^{-1}) é associada uma curva Lorentziana. A área da curva em 740cm^{-1} (equivalente à quantidade de pares iônicos fracos) é normalizada pela integração do espectro entre 730cm^{-1} e 760cm^{-1} . Assume-se o valor de 100% de pares iônicos fracos para o líquido iônico puro (sem adição de LiTf_2N) e contabiliza-se a diminuição do número desta espécie segundo a diminuição da área da curva, conforme o sal de lítio é adicionado (Figura 4-13).

Figura 4-13- A porcentagem de pares iônicos fracos foi calculada ajustando o espectro Raman com curvas de Lorentz. A integração da banda centrada em $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ foi normalizada pela integração do espectro entre 730 e 760 cm^{-1} .

Pela Figura 4-14 é possível verificar que a população de pares iônicos fracos diminui à medida que aumenta a concentração de LiTf₂N, indicando que os ânions Tf₂N são deslocados de sua vizinhança original para formar algum tipo de espécie com o cátion Li⁺. Este resultado fornece evidências para explicar a baixa mobilidade do Li⁺, assim como a diminuição da condutividade iônica com o aumento da concentração de LiTf₂N. Esse tipo de interação contribui para que a condutividade do sistema seja baixa, pois a espécie química constituída pelo par iônico tem carga efetiva quase nula, não sofrendo influência de campos elétricos e, portanto, não contribuindo para o transporte de cargas. Isto fica bastante visível quando se tem em conta a drástica redução do H_R quando se adiciona LiTf₂N ao Li

Figura 4-14 – Porcentagem de “pares iônicos fracos” em função da concentração de LiTf₂N.

Simulações por Dinâmica Molecular: A diminuição, com a adição de LiTf₂N, de H_R e da inclinação da curvas no gráfico de Walden não se encontram totalmente esclarecidas considerando apenas os resultados obtidos acima. Com o intuito de entender que espécies químicas estão sendo formadas quando se adiciona Li⁺ em [BMMI][Tf₂N], este sistema foi modelado usando Dinâmica Molecular. As estruturas de equilíbrio dos sistemas simulados são reveladas pela função de distribuição radial, $g(r)$. A Figura 4-15 compara para [BMMI][Tf₂N] puro e para Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$), a $g(r)$ parcial do centro de massa dos cátions BMMI, $g_{++}(r)$; dos ânions Tf₂N, $g_{--}(r)$; e do termo cruzado $g_{+-}(r)$. A característica mais facilmente notada para $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial para [BMMI][Tf₂N] puro são as oscilações *out-of-phase* de $g_{+-}(r)$ com respeito a $g_{++}(r)$ e $g_{--}(r)$, devido ao ordenamento de cargas no LI. Quando LiTf₂N é adicionado em [BMMI][Tf₂N], a intensidade do primeiro pico da $g_{+-}(r)$ parcial BMMI — Tf₂N diminui, indicando uma redução na interação entre os cátions orgânicos e ânions, provavelmente devido ao fato de que uma parte dos ânions Tf₂N deixa de interagir primordialmente com BMMI para interagir com o cátion Li⁺ adicionado ao sistema. A

mudança mais notável ocorre na $g_{-}(r)$, que revela os ânions Tf_2N se aproximarem uns dos outros, após a adição de LiTf_2N . Além disso, há 3 picos em 5,6 e 8 Å, que indicam que a estruturação do sistema passa a ser bem definida. Tomando em consideração o evidente ordenamento de cargas entre BMMI e Tf_2N para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro (Linha cheia na Figura 4-15), a adição de cátions Li^+ perturba severamente esta estrutura, devido à reorientação do sistema para permitir as interações $\text{Li}^+ - \text{Tf}_2\text{N}$. Uma consequência da aproximação dos ânions Tf_2N é um aumento na rigidez do sistema, que fica mais compacto. Isso se reflete em valores de densidade e viscosidade mais elevados, fato em acordo com as verificações experimentais.

Figura 4-15 – Funções de distribuição radial parciais para o centro de massa dos cations, ânions e o termo cruzado calculados por simulações DM para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro (linha cheia) e $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto).

A orientação relativa entre as espécies é revelada pela função $g_{\alpha\beta}(r)$ parcial, onde α e β são átomos específicos em espécies diferentes. Seguindo a numeração atômica descrita na

Figura 2-1, algumas funções $g_{\alpha\beta}(r)$ parciais para BMMI – Tf₂N são mostradas na Figura 4-16 para o carbono C2 (anel imidazólico), que está próximo ao centro de massa do cátion BMMI. Analisando os três quadros da Figura 4-16 fica claro, pelo pico apresentado à curta distância em C2 – O, que os átomos de oxigênio em Tf₂N se encontram, em média, apontados para o cátion BMMI. Observa-se também que esta correlação se enfraquece sensivelmente após a adição de Li⁺ (diminuição do pico no quadro de C2 – O, círculo aberto), ou seja, os átomos de oxigênio deixam de se orientar para o BMMI quando em presença do Li⁺. Os átomos de flúor não exercem nenhum papel de coordenação importante em relação ao BMMI, fato evidenciado pelo insignificante efeito da adição de Li⁺ em $g_{C2F}(r)$.

Figura 4-16 – Funções de distribuição radial para o átomo C2 do anel imidazólico (para numeração, veja a Figura 2-1) e para os ânions Tf₂N. Funções calculadas por Dinâmica Molecular de [BMMI][Tf₂N] puro (linha cheia) e Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$) (círculo aberto).

Com o intuito de estabelecer uma relação entre a modificação estrutural causada pela adição de Li⁺ e os dados advindos da Espectroscopia Raman, confeccionaram-se gráficos

de $g_{\alpha\beta}(r)$ para Li^+ e Tf_2N em função da concentração de Li^+ . A Figura 4-17 mostra $g_{\text{LiO}}(r)$ e $g_{\text{LiN}}(r)$ calculadas para x_{Li^+} de 0,24 e 0,38 $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Figura 4-17 – Função de distribuição radial parcial para os cations Li^+ e átomos do anion Tf_2N calculados por DM de $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto) e $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$) (círculo fechado).

Para ajudar a tirar mais conclusões a partir da Figura 4-17, foi calculada a partir desta, a função $n(r)$, que fornece, utilizando estratégias de integração de $g(r)$, o número de vizinhos de um átomo (ou outra espécie química) dentro de um raio r .

$$n(r) = \rho \int_0^r 4\pi r'^2 g(r') dr', \quad (4-5)$$

onde ρ é a densidade. O cálculo de $n(r)$ entre o átomo de Li^+ e o centro de massa de Tf_2N indica que há, em média, 3 destes ânions em torno de cada um dos Li^+ . Além disso, $n(r)$ para

Li^+ e os átomos de oxigênio de Tf_2N , indicam que há 5 oxigênios em torno de cada Li^+ . Consequentemente, dois ânions Tf_2N coordenam um dado Li^+ , bidentando-o, enquanto um terceiro Tf_2N coordena o Li^+ monodentando-o. Este padrão estrutural pode ser observado na Figura 4-18a, um *snapshot* de uma configuração arbitrária de um átomo de Li^+ e três ânions Tf_2N vizinhos a ele no sistema $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$).

Figura 4-18 - Snapshots de configurações arbitrárias obtidas por DM, mostrando um átomo de Li^+ e os ânions Tf_2N vizinhos a ele. (a) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,24); (b) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,38). No caso de $x_{\text{Li}^+} = 0,24$, o cátion Li^+ experimenta bidentação por 2 ânions Tf_2N , mais uma monodentação por um terceiro Tf_2N . No caso de $x_{\text{Li}^+} = 0,38$, há três Tf_2N monodentando e um bidentando o Li^+ .

Há um pequeno aumento no número médio de ânions Tf_2N ao redor de Li^+ com o aumento da concentração de LiTf_2N , embora o número médio de oxigênios (do Tf_2N) diminua também um pouco. Este fato sugere que a coordenação dos cations Li^+ está mudando. A coordenação do Li^+ está se dando por mais monodentações em relação ao sistema anterior ($\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (0,24)), como pode ser visualizado na Figura 4-18b.

A notável diminuição da mobilidade iônica quando LiTf_2N é adicionado em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é corroborada pelo cálculo do deslocamento médio quadrático (*MSD – mean square displacement*), do qual os coeficientes de difusão são obtidos quando é atingido o regime linear em longos períodos de tempo, $6Dt = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$. A Figura 4-19 compara o

MSD calculado para os cátions em [BMMI][Tf₂N] puro e para as duas concentrações de LiTf₂N em Li[BMMI][Tf₂N]. As simulações por DM fornecem maiores valores do coeficiente de difusão, D , para os cátions que para os ânions (ver quadro inserido na Figura 4-19). Também se nota a diminuição da mobilidade na solução com o aumento de LiTf₂N. Estes fatos são consistentes com os valores experimentais. Entretanto, os valores calculados para D são muito pequenos: a ordem de magnitude de D simulado é $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto que o valor para D experimental é $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De modo a contornar o problema da mobilidade subestimada nas simulações MD de líquidos iônicos, outros modelos, utilizando campos de força polarizáveis, foram propostos[76]. A utilização destes campos de força ultrapassa o escopo deste trabalho.

Figura 4-19 – Deslocamento médio quadrático, MSD, calculado por DM para o cátion BMMI. [BMMI][Tf₂N] puro (linha cheia), Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto) e Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$) (círculo cheio). Figura inserida: Deslocamento médio quadrático, MSD, calculado por DM para o sistema Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$): cátion BMMI (linha cheia), ânion Tf₂N (quadrado cheio) e cátion Li⁺ (quadrado aberto).

A reduzida difusão iônica dos materiais simulados evidentemente implica em valores de condutividade também reduzidos em relação aos dados experimentais. Entretanto, é

interessante verificar a consistência das simulações DM, uma vez que a condutividade estimada (usando coeficientes de difusão de acordo com a equação de Nernst-Einstein, σ^{NE} , Equação 4-4), deve ser maior que a condutividade experimental. Em simulações DM, o valor da condutividade (σ) é obtido no regime linear (em período de tempo longo) do movimento médio quadrático (MSD) coletivo [77], Equação 4-6.

$$\sigma^{NE} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \sum_{ij}^N q_i q_j \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \rangle, \quad (4-6)$$

onde q_i é a carga formal do íon i . Uma comparação entre o MSD coletivo calculado para [BMMI][Tf₂N] puro e Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$ e $0,38$) está presente na Figura 4-20. Está bastante evidente a diminuição da inclinação das curvas conforme a concentração de LiTf₂N aumenta. Como esperado, tendo em vista os resultados obtidos para D , a condutividade calculada é também duas ordens de grandeza menor que os valores experimentais. Contudo, as simulações MD são capazes de reproduzir os baixos valores para H_R , tal como 0,14 para [BMMI][Tf₂N] puro, em acordo com os resultados experimentais. Embora o modelo pareça valorizar a rigidez do sistema no que diz respeito às propriedades dinâmicas, do ponto de vista qualitativo, as propriedades de transporte simuladas são representativas dos materiais em estudo. A análise das propriedades de equilíbrio forneceu uma imagem confiável do que acontece a nível microscópico no que concerne à estrutura.

Figura 4-20 – MSD coletivo calculado para simulações DM de [BMMI][Tf₂N] (linha cheia), Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) (círculo aberto) e Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$) (círculo cheio).

Comparando H_R , as inclinações no Gráfico de Walden, espectroscopia Raman e a simulações por MD, fica claro que a mudança na estrutura do LI depende da concentração do sal LiTf₂N. Há pelo menos dois tipos de agregados: os formados por BMMI e Tf₂N e os formados por Li⁺ e Tf₂N (vide Figura 4-11). O efeito dominante é o aumento da rigidez dos sistemas conforme aumenta a concentração de Li⁺, levando a uma diminuição do coeficiente de difusão de todas as espécies. As simulações DM mostraram mudanças na natureza química nos *clusters* formados por Li⁺ e Tf₂N, uma vez que o número relativo de Tf₂N's que coordenam o cátion Li⁺, monodentando-o, aumenta conforme o sal LiTf₂N é adicionado. O cátion Li⁺ tem o menor número de transferência ($t_{\text{Li}^+} < 0,16$ para Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,38$)), indicando que, apesar da diminuição de todas as propriedades de transporte, a condutividade ainda é governada por BMMI e Tf₂N.

4.2 Etapa 2 – Síntese e caracterização de líquidos iônicos com grupo éter

Observando os dados obtidos nos estudos com [BMMI][Tf₂N], conclui-se que a adição de lítio neste líquido iônico resulta num aumento do número de pares iônicos e na formação de agregados. A formação destes pares iônicos contribui para um detrimento das propriedades de transporte: aumento de viscosidade e diminuição da condutividade. Para contornar este problema, foram sintetizados líquidos iônicos contendo um átomo de oxigênio na estrutura do cátion. Com isso, têm-se o intuito de diminuir a formação de pares iônicos e agregados, principalmente os formados por Tf₂N – Li⁺.

Os líquidos iônicos foram preparados em duas etapas, de forma semelhante à descrita para [BMMI][Tf₂N] na Seção 3.1.1 e podem ser visualizados no esquema presente na Figura 4-21.

Figura 4-21 – Preparação dos líquidos iônicos

Estes líquidos são incolores e hidrofóbicos e suas estruturas foram confirmadas por RMN (¹H e ¹³C), FTIR e análise elementar.

[Et₂OMMI]Br: 85% de rendimento; MP: 225°C; Encontrado: C, 42,81; H, 6,78. Calculado para C₉H₁₇N₂OBr: C, 43,37; H, 6,82; ν_{max}(KBr)/cm⁻¹: 3438, 2976, 2876, 2070, 1632, 1538, 1453,

1420, 1380, 1252 and 1116; δ_{H} (300 MHz, CDCl_3 /ppm): 1,13 (3 H, t, $J=7,0$ Hz), 1,49 (3 H, s), 3,47 (2 H, q), 3,79 (2 H, t), 3,99 (3 H, s), 4,50 (2 H, t, $J=7,0$ Hz), 7,67 (1 H, d, $J=2,1$ Hz) e 7,74 (1 H, d, $J=2,1$ Hz); δ_{C} (75 MHz, CDCl_3 /ppm): 10,9, 14,9, 36,0, 49,2, 66,7, 68,6, 121,8, 122,6, e 144,6.

[Et₂OMor]Br: 70% de rendimento; MP: 235 °C; ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3444, 2066, 1637, 1474, 1304, 1235, 1118, 1048, 882; δ_{H} (300 MHz, CDCl_3 /ppm): 1,19 (3 H, t, $J=7,0$ Hz), 3,31 (3H, s), 3,55 (2 H, q, $J=7,0$ Hz), 3,85 (4 H, m), 3,97 (2H, m) 4,09 (2 H, m), 4,15 (4 H, t, $J=1,9\text{Hz}$); δ_{C} (75 MHz, CDCl_3 /ppm): 14,2, 43,09, 55,69, 56,14, 58,88, 61,90, 63,15.

[Et₂OMMI][Tf₂N]: 80% de rendimento; T_{d} : 405°C; Encontrado: C, 29,45; H, 3,72. Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{F}_6\text{O}_5\text{S}_2$: C, 29,38; H, 3,81; ν_{max} (filme)/ cm^{-1} : 3152, 2981, 2878, 1591, 1540, 1354, 1194, 1138 and 1058; δ_{H} (300 MHz, CDCl_3 /ppm): 1,13 (3 H, t, $J=7,0$ Hz), 2,62 (3 H, s), 3,46 (2 H, q), 3,72 (2 H, t), 3,80 (3 H, s), 4,25 (2 H, t, $J=7,0$ Hz), 7,19 (1 H, d, $J=2,1$ Hz) e 7,30 (1 H, d, $J=2,1$ Hz); δ_{C} (75 MHz, CDCl_3 /ppm): 9,8, 14,7, 35,2, 48,9, 66,7, 68,0, 117,6, 121,5, 121,9 e 144,7.

[Et₂OMor][Tf₂N]: 80% de rendimento; T_{d} : 370°C; Encontrado: C, 29,08; H, 4,51. Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$: C, 29,05; H, 4,43; ν_{max} (filme)/ cm^{-1} : 2982, 2884, 1475, 1361, 1233, 1145, 1047, 882; δ_{H} (300 MHz, CDCl_3 /ppm): 1,19 (3 H, t, $J=7,0$ Hz), 3,30 (3H, s), 3,52 (2 H, q, $J=7,0$ Hz), 3,64 (4 H, m), 3,69 (2H, m) 3,87 (2 H, m), 3,99 (4 H, t, $J=1,9\text{Hz}$); δ_{C} (75 MHz, CDCl_3 /ppm): 13,2, 43,09, 55,49, 56,02, 58,88, 61,73, 63,04, 117,21.

Um aspecto notável dos Líquidos Iônicos é a sua elevada estabilidade térmica, muitos deles exibindo temperaturas de decomposição acima de 300°C: isso permite a operação das

baterias à altas temperaturas, além da extensão de sua faixa de segurança, particularmente quando usada em dispositivos de grande porte, como por exemplo um carro elétrico[78].

A caracterização térmica por Termogravimetria (TG) mostrou que os dois LI's não tem pressão de vapor mensurável. A temperatura de decomposição (T_d) para estes sais foram maiores que 370 °C, sendo que $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é mais estável que $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Figura 4-22).

Figura 4-22 – Curvas termogravimétricas para $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Comparando a T_d de $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, nota-se que a substituição do grupo alquil ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) por $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ no cátion imidazólio tende a diminuir a estabilidade térmica do LI. Esta redução de estabilidade é mais evidente no caso de $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$, onde a ligação éter faz parte do anel catiônico ao invés do grupo lateral. Esta menor estabilidade de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pode ser

atribuída à maior acidez dos prótons nestes cátions, devido à presença de ligações éter[79].

As T_d e outras propriedades físico-químicas estão listadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 – Propriedade físico-químicas dos LI's preparados nesta etapa. T = 25°C.

	T_d	ρ	EW	η	σ
	$^{\circ}C$	$g\ cm^{-3}$	V	$mPa\ s^{-1}$	$mS\ cm^{-1}$
[Et ₂ OMMI][Tf ₂ N]	405	1.43	3.0	67	2.3
[Et ₂ OMor][Tf ₂ N]	370	1.46	4.0	298	1.1
[BMMI][Tf ₂ N]	430	1.42	4.3	93	1.6
[BMP][Tf ₂ N]	400	1.38	4.5	183	1.2

O ciclo de vida de uma bateria recarregável depende da longevidade da reversibilidade das espécies químicas de cada célula, e a estabilidade eletroquímica do eletrólito tem um papel crucial na manutenção desta reversibilidade. Em eletroquímica, há diversas técnicas desenvolvidas para medir e quantificar a estabilidade eletroquímica dos componentes do eletrólito, e a mais freqüentemente usada é a voltametria cíclica (VC) e suas inúmeras variações[80, 81].

Voltamogramas cíclicos de [Et₂OMMI][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N] em diferentes limites de densidade de corrente estão mostrados na Figura 4-23. Os experimentos realizaram-se utilizando carbono vítreo com eletrodo de trabalho, Pt como contra-eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência, com taxa de varredura de $50mV.s^{-1}$. Os voltamogramas que foram conduzidos usando 150 e 300 $\mu A\ cm^{-2}$ como limites de corrente não apresentaram nenhum processo redox (quadros “b” e “c” na Figura 4-23). Quando o limite é estendido até 700 $\mu A\ cm^{-2}$, são observados processos redox em 1,2 V para [Et₂OMMI][Tf₂N] (Figura 4-23c).

Considerando a janela eletroquímica (*electrochemical window* - EW) como a faixa de potencial onde a densidade limite de corrente alcança $150 \mu\text{A cm}^{-2}$, o valor de EW é aproximadamente 3,0 V para $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e 4,0 V para $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$, valores inferiores em relação à $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$, respectivamente. Porém, possuem a mesma magnitude de $[\text{BMI}][\text{Tf}_2\text{N}][82]$, um dos líquidos iônicos mais usados em aplicações eletroquímicas. A maior estabilidade eletroquímica de $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ em comparação com $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ é previsível, uma vez que sais quaternários são mais estáveis sob processos de redução que derivados do íon imidazólio[83]. A presença da ligação éter na cadeia lateral ou na estrutura catiônica causa a diminuição da estabilidade catiônica, fato atribuído ao processo de redução do grupo éter. Pode ser difícil comparar limites de estabilidade nos diversos trabalhos, uma vez que os voltamogramas são gerados com diferentes eletrodos de trabalho (carbono, Pt, Au, W) e referência (ferroceno, Ag/Ag^+ , Li/Li^+ , I_3^-/I^-), em alguns casos, sem definição eletroquímica estrita (pseudo-referências tais como fios de Pt, Al ou Ag imersos na solução em estudo)[84].

Figura 4-23 – Voltamogramas cíclicos de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (—) e $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (-O-O-). (a) limite de corrente: $700 \mu\text{A cm}^{-2}$ (b) limite de corrente: $300 \mu\text{A cm}^{-2}$ (c) Limite de corrente: $150 \mu\text{A cm}^{-2}$. Velocidade de varredura= 0.05 V s^{-1} .

A Figura 4-24 mostra a dependência da densidade com a temperatura, $\rho(T)$, para os líquidos iônicos e suas misturas com LiTf_2N . Na faixa de temperatura investigada, a densidade decresce segundo uma tendência não linear. Para todos os líquidos iônicos, a adição do sal de lítio causou um aumento nos valores de densidade. A razão dos valores para as densidades da misturas do LI com LiTf_2N ($x_{\text{LiTf}_2\text{N}} = 24 \%$) e do líquido iônico puro é a mesma para todos os líquidos iônicos. Em outras palavras, a adição do sal de lítio causou um aumento similar da densidade para ambos os líquidos iônicos. Por exemplo, as razões:

a) $\rho(\text{Li}[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]_{x_{\text{LiTf}_2\text{N}}=0,24})/\rho([\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}] \text{ puro});$

b) $\rho(\text{Li}[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]_{x_{\text{LiTf}_2\text{N}}=0,24})/\rho([\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] \text{ puro});$

c) $\rho(\text{Li}[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]_{x_{\text{LiTf}_2\text{N}}=0,24})/\rho([\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}] \text{ puro}),$

são aproximadamente 1,04 para todas as temperaturas.

Figura 4-24 - Densidade dos líquidos iônicos puros e de suas misturas com LiTf_2N . Os símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros e os símbolos abertos as misturas com LiTf_2N ($x_{\text{Li}^+}=0,24$).

A Figura 4-25 mostra a dependência com a temperatura da viscosidade (η) para os LI's puros e suas misturas com LiTf_2N (24%). Líquidos iônicos que contenham o ânion Tf_2N apresentam geralmente as menores viscosidades devido à sua baixa basicidade e massa molecular não tão elevada. A estrutura do cátion também influencia na viscosidade. Cátions que possuam grupos laterais com boa mobilidade (note-se a flexibilidade introduzida pela adição do grupo éter) e baixa massa molecular tendem a formar líquidos com menor

viscosidade. Aumento da cadeia alquílica e fluorinação aumenta a viscosidade, devido ao aumento das interações de van der Waals. Ramificações também atrapalham, por diminuir a liberdade de rotação[85].

Figura 4-25 – Gráficos de Arrhenius para as viscosidades dos líquidos iônicos. As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT. Símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros, enquanto que os símbolos abertos representam as misturas do LI's com LiTf₂N (24%).

Assim como no sistema [BMMI][Tf₂N], os gráficos de Arrhenius são um pouco curvados e o comportamento de $\eta(T)$ pode ser reproduzido pela equação de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), Equação 4-2. A Tabela 4-4 traz os melhores parâmetros para o ajuste dos dados experimentais.

Tabela 4-4 - Parâmetros VTF para os dados de viscosidade. Os erros reportados são erros-padrão advindos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

	η_0 / cP	B/K	T_0 /K	B/ T_0
[BMP][Tf ₂ N]	0,17±0,01	780±2	186±1	4,2
+ x _{Li} Tf ₂ N = 24 %	0,30±0,01	702±1	211±1	3,3
[Et ₂ OMMI][Tf ₂ N]	0,18±0,01	712±3	176±1	4,0
+ x _{Li} Tf ₂ N = 24 %	0,17±0,01	772±5	185±1	4,2
[Et ₂ OMor][Tf ₂ N]	0,10±0,01	902±10	181±1	5,0
+ x _{Li} Tf ₂ N = 24 %	0,10±0,01	1129±15	182±1	6,2

O LI [Et₂OMMI][Tf₂N] puro e sua mistura com LiTf₂N (x_{Li}Tf₂N=24%) são menos viscosos que [BMMI][Tf₂N] e sua equivalente mistura com LiTf₂N. A maior flexibilidade do éter alquílico em relação à cadeia puramente alquílica explica esta diminuição na viscosidade. Neste caso, a flexibilidade da cadeia lateral predomina sobre os efeitos de sua polaridade. Diferentemente, [Et₂OMor][Tf₂N] puro e sua mistura com LiTf₂N (x_{Li}Tf₂N=24%) são mais viscosos que os sistemas baseados em [BMP][Tf₂N]. Neste outro caso, a presença do grupo etér dentro da estrutura anelar do cátion provoca um aumento na viscosidade, apesar da presumida diminuição dos valores de viscosidade causada pela presença do grupo éter na cadeia lateral[86]. A troca do grupo -CH₂- na estrutura anelar por um átomo de oxigênio não aumenta os graus de liberdade de conformação, devido à rigidez do cátion. Conseqüentemente, a polaridade parece ser o fator predominante para explicar a alta viscosidade.

A adição de LiTf₂N aumenta a viscosidade de todos os líquidos, mas este aumento é menos pronunciado em [Et₂OMMI][Tf₂N] do que em [BMMI][Tf₂N]. Por exemplo, em 298 K,

a viscosidade de $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ aumenta por um fator de 2,5 quando LiTf_2N ($x_{\text{LiTf}_2\text{N}}=24\%$) é adicionado, enquanto que em $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ este aumento comparativo é por volta de 3,6. No caso de $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$, a adição de LiTf_2N causa um aumento muito superior em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (um fator de 6,4), comparativamente a $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (um fator de 3,9). É importante notar que o menor aumento da viscosidade quando LiTf_2N é adicionado, repercute em melhores taxas de mobilidade do íons. Menores valores de viscosidade podem também facilitar que os íons lítio tenham acesso ao interior dos eletrodos, devido à estrutura semi-reticulada destes, que contém não apenas mesoporos (que garantem fácil acesso do eletrólito), mas também microporos, que limitam a acessibilidade do eletrólito[78].

Num primeiro momento, pode se esperar que os líquidos iônicos possuam uma alta condutividade, uma vez que são compostos apenas por íons. Contudo, além de contabilizar o número de transportadores de carga, é importante levar em consideração a sua mobilidade. A Figura 4-26 mostra como a condutividade destes líquidos iônicos muda em função da temperatura.

Figura 4-26 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade de líquidos iônicos: símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros, enquanto que os símbolos abertos representam os líquidos iônicos com LiTf_2N ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$). As linhas são curvas de melhor ajuste para a equação VFT.

Os gráficos da Figura 4-26 mostram o perfil não-linear das curvas ajustadas aos dados experimentais, evidenciando um comportamento do tipo VTF, como descrito na Equação 4-2. Os melhores dados de ajuste para os parâmetros VTF encontram-se na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 - Parâmetros VTF para os dados de condutividade. Os erros reportados são erros-padrão advindos do ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

	σ_0 / cP	B/K	T_0 /K	B/ T_0
[BMP][Tf₂N]	0,43±0,07	697±46	179±5	4,2
+ x _{Li} Tf ₂ N = 24 %	0,48±0,20	884±15	178±2	3,3
[Et₂OMMI][Tf₂N]	0,13±0,01	382±24	203±3	1,9
+ x _{Li} Tf ₂ N = 24 %	0,12±0,03	422±49	208±7	2,0
[Et₂OMor][Tf₂N]	0,06±0,01	258±30	234±19	1,1
+ x _{Li} Tf ₂ N = 24 %	0,08±0,03	426±14	217±4	2,0

O LI [Et₂OMMI][Tf₂N] puro tem maiores valores para a condutividade que [BMMI][Tf₂N]. Quando se adiciona LiTf₂N, ocorre diminuição da condutividade, mais pronunciadamente em [BMMI][Tf₂N] que em [Et₂OMMI][Tf₂N]. Por exemplo, em 298 K, enquanto esta diminuição é de aproximadamente de 50% para [Et₂OMMI][Tf₂N], fica em torno de 75% para [BMMI][Tf₂N] (Figura 4-27).

Comparando os valores de condutividade para [Et₂OMor][Tf₂N] e [BMP][Tf₂N] puros e suas misturas com LiTf₂N, observa-se que, sem a adição de Li⁺, estes LI's possuem valores para a condutividade bastante similares, diferentemente de suas misturas, para as quais a condutividade cai por um fato de 4,9 e 3,3 para [BMP][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N], respectivamente (Figura 4-27).

Considerando que a condutividade iônica é fortemente relacionada com a viscosidade do sistema, devido à forte correlação desta propriedade com a mobilidade dos íons, a menor redução nos valores de condutividade quando se adiciona LiTf₂N para os LI's

que contém o grupo éter em relação a [BMP][Tf₂N] e [BMMI][Tf₂N] é coerente com os dados para viscosidade. Isso sugere que a presença da ligação etérea na cadeia lateral ou na estrutura anelar do cátion traz benefícios para as propriedades de transporte.

Figura 4-27 – Condutividade dos líquidos iônicos puros e de suas mistura com LiTf₂N (x_{Li}Tf₂N=24 %) em 298 K.

Os coeficientes de difusão de cada íon foram determinados usando PGSE-NMR (Seção 3.1.6.1) em diferentes temperaturas. A relação $D(T)$ para todas as amostras estudadas neste trabalho estão na Figura 4-28, Figura 4-29 e Figura 4-30. Na Figura 4-30 são mostrados somente os dados de difusão para Li[BMP][Tf₂N], uma vez que para este LI, estes dados já estão presentes na literatura[34]. No caso de [Et₂OMor][Tf₂N], a difusão do Li⁺ foi determinada apenas em altas temperaturas devido a limitações experimentais.

Para todos os LI's, a espécie catiônica orgânica se difundiu mais rapidamente que Tf₂N. Aqui também, o fato de Li⁺ ter o menor coeficiente de difusão, embora sendo a menor espécie, sugere que este cátion está formando agregados predominantemente. Sob adição

de sal de lítio, observou-se a diminuição de D para todas as espécies, devido ao aumento da viscosidade.

Figura 4-28 – Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf_2N (Da), $[Et_2OMMI]$ (Dc) e Li^+ (Dli). (●) $[Et_2OMMI][Tf_2N]$ puro e (○) $Li[Et_2OMMI][Tf_2N]$ ($x_{Li}Tf_2N=24\%$). O tamanho dos símbolos é maior que as barras de erro.

Figura 4-29 - Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf_2N (Da), $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Dc) e Li^+ (DLi). (●) $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e (○) $\text{Li}[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{LiTf}_2\text{N}}=24\%$). O tamanho dos símbolos é maior que as barras de erro.

Figura 4-30 - Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão do Tf_2N (Da), $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Dc) e Li^+ (DLi). (○) $\text{Li}[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{LiTf}_2\text{N}}=24\%$). O tamanho dos símbolos é maior que as barras de erro.

Utilizando a equação Nernst-Einstein (Equação 4-4) foram estimadas as condutividades a partir dos coeficientes de difusão. Os valores para σ_{NMR} são maiores que os experimentais, σ_{ac} para todos os líquidos iônicos. Além disso, os valores para H_R (a razão σ_{NMR}/σ_{ac}) foram calculadas de modo a fornecer informações sobre dissociação/associação iônica em equilíbrio, evidenciando as porcentagens dos íons contribuindo para a condutividade iônica. A Tabela 4-6 contém os valores para σ_{NMR} e σ_{ac} para os LI's.

Tabela 4-6 - valores para σ_{NMR} e σ_{ac} para os LI's para suas misturas com $LiTf_2N$ (T=323K).

Líquidos Iônicos puros	σ_{NMR} mS cm⁻¹	σ_{ac} mS cm⁻¹	H_R	Misturas com $LiTf_2N$ (x$LiTf_2N$=24%)	σ_{NMR} mS cm⁻¹	σ_{ac} mS cm⁻¹	H_R
[Et ₂ OMMI][Tf ₂ N]	10,9	5,1	0,5	Li[Et ₂ OMMI][Tf ₂ N]	5,1	2,9	0,6
[Et ₂ OMor][Tf ₂ N]	3,5	3,2	0,9	Li[Et ₂ OMor][Tf ₂ N]	1,4	1,3	0,9
[BMMI][Tf ₂ N][34]	11,7	3,5	0,3	Li[BMMI][Tf ₂ N]	6,1	1,3	0,2
[BMP][Tf ₂ N][34]	5,9	3,2	0,5	Li[BMP][Tf ₂ N][34]	2,9	1,1	0,4

A Figura 4-31 mostra os valores de H_R para os LI's puros e suas misturas com LiTf_2N .

Figura 4-31 - Razão para as condutividades $H_R = \sigma/\sigma_{NMR}$, em função da temperatura. Os símbolos fechados representam os líquidos iônicos puros e os símbolos abertos, as misturas dos LI's com LiTf_2N ($x_{\text{Li}^+} = 24\%$).

Comparando os valores de H_R para os LI's puros, o alto valor de H_R obtido para $[\text{Et}_2\text{OMor}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro sugere que neste LI existem mais espécies carregadas contribuindo para a condutividade iônica que nos outros LI's. Aspectos estruturais devem ser a principal razão para explicar estes valores de H_R . Em outras palavras, a conformação “cadeira” deste cátion pode tornar difícil a aproximação de outros íons, explicando o alto número de espécies carregadas.

A diminuição de H_R com a adição de LiTf_2N em $[\text{BMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ e $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ pode ser relacionada à modificação das interações íon-íon quando a concentração de Li^+ aumenta, levando à formação de pares iônicos e agregados iônicos de diferente natureza química.

Este efeito é diferente nos líquidos iônicos contendo a ligação etérea na cadeia lateral ou na estrutura anelar do cátion, uma vez que nestes sistemas H_R é mantido ou mesmo aumenta quando se adiciona $LiTf_2N$. Estes dados mostram que a dissociação iônica é maior neste sais, o que é importante para evitar a formação de agregados de grande massa e conseqüentemente melhorar as propriedades de transporte.

4.3 Etapa 3 – Efeitos da adição de SO₂

Após os estudos com [BMMI][Tf₂N], [Et₂OMMI][Tf₂N] e [Et₂OMor][Tf₂N], serão estudados os efeitos da adição de dióxido de enxofre no líquido iônico [BMMI][Tf₂N]. Em outros sistemas[33], o SO₂ revelou-se agente causador de intensas mudanças físico-químicas.

Para obter a concentração de SO₂ na amostra, foi construída uma curva de calibração que correlacionasse os tempos em que a amostra foi submetida ao fluxo de argônio e as intensidades Raman após cada uma das medições (Figura 4-32). A determinação da saturação da amostra foi feita através de experimentos de titulação. Utilizando excesso de NaOH (para transformar todo o SO₂ em bissulfito), procedeu-se a titulação com uma solução padronizada de HCl.

Figura 4-32 – Curvas de calibração para a concentração de SO₂ nas amostras com e sem LiTf₂N.

As linhas que ligam os pontos são apenas “guias para os olhos”. Os gráficos mostram boa linearidade. Esta curva de calibração permitirá associar as medidas de tempo com a concentração de SO₂ nas amostras. Como a concentração foi obtida de forma indireta,

alguns gráficos que correlacionam esta grandeza apresentam desvios de dispersão dos dados.

Na Figura 4-33 podemos observar que a densidade do líquido iônico diminui quando se adiciona SO_2 . Como hipótese para explicar este fato, podemos admitir que a dissolução do gás no LI requer que moléculas do sistema passem a ser solvatadas pelo SO_2 , o que pode desfazer estruturas compactas formadas por agregação de espécies. Nota-se também que a queda na densidade é mais acentuada para o líquido iônico sem LiTf_2N . Baseando-se na hipótese acima, pode-se afirmar que a forte interação que forma as espécies de grande massa no líquido iônico com LiTf_2N (vide Figura 4-18, Etapa 1), faz com que o efeito da desestruturação aconteça de forma menos abrupta.

Figura 4-33 - Densidade dos líquidos iônicos com SO_2 : (●) [BMMI][Tf₂N] e (○) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$). As linhas são apenas “guias para os olhos”.

No gráfico referente às medidas de viscosidade (Figura 4-34), a tendência é vista mais claramente.

Figura 4-34 - Gráfico para a viscosidade de líquidos iônicos com SO₂: (●) [BMMI][Tf₂N] puro; (○) Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$). As linhas são apenas “guias para os olhos”.

O primeiro fato que chama à atenção é a queda na viscosidade conforme aumenta a concentração de SO₂ na amostra. No caso do líquido iônico puro, esta queda chega a ser de quase uma ordem de grandeza e se dá de forma mais abrupta que para a mistura do líquido iônico com LiTf₂N. É notável o fato de uma quantidade tão pequena de SO₂ causar uma diminuição tão grande da viscosidade.

Na Figura 4-35, nota-se à primeira vista um aumento na condutividade com o aumento da concentração de SO₂. A notar-se pela escala logarítmica empregada nesta figura, vê-se que o aumento na condutividade dos dois sistemas é substancial.

Figura 4-35 - Gráfico para a condutividade de líquidos iônicos com SO₂: (●) [BMMI][Tf₂N] puro; (○) Li[BMMI][Tf₂N] (x_{Li+} = 0,24). As linhas são apenas “guias para os olhos”.

O aumento na condutividade nos sistemas já era esperado devido à diminuição da viscosidade observada anteriormente. Para melhor ilustrar a relação entre estas duas propriedades, podemos utilizar um Gráfico de Walden (Figura 4-36).

Figura 4-36 - Gráfico de Walden. Relação entre a condutividade iônica equivalente e o inverso da viscosidade. As linhas são apenas “guias para os olhos”.

Para a construção deste gráfico, admitiu-se *a priori* que se pode comparar as relações entre a condutividade e a viscosidade independentemente da perturbação que altera os valores de viscosidade, seja ela a temperatura ou a adição de SO₂. Fato relevante é a quebra de linearidade nos gráficos referentes aos sistemas com SO₂ dissolvido. Do ponto de vista de análise gráfica, pode-se concluir que nos sistemas com SO₂, o aumento da condutividade não é apenas resultado da diminuição da viscosidade, pois o coeficiente linear das retas associadas aumenta visivelmente na região com maior concentração de SO₂ (da esquerda para a direita do gráfico). Segundo a Regra de Walden, isso só pode acontecer por dois motivos: aumento da difusividade das espécies ou aumento do número de transportadores de carga. Para procurar solucionar esta questão foram feitas experimentos de difusão por NMR-PGSE (Seção 3.1.6.1), como pode ser visualizado na Figura 4-37.

Figura 4-37 – Gráficos dos coeficientes de difusão do Tf_2N (a), BMMI (b) e Li^+ (c); (●) $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{SO}_2$ e (○) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$) + SO_2 .

Comparando estes resultados com os do $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ puro e de sua mistura com LiTf_2N , nota-se que os resultados são parecidos. Em princípio, se nota um aumento na difusividade das espécies com a adição de SO_2 . Utilizando os valores de difusão obtidos e a equação de Nernst-Einstein (Equação 4-4), obtêm-se valores de condutividade sem considerar a atenuação de carga devido à formação de espécies neutras / de menor carga efetiva (para uma explicação mais detalhada, observe o início da discussão da Etapa 1 - Seção 4.1). Na Figura 4-38, as condutividades experimental e estimada são comparadas para o líquido iônico puro e sua mistura com LiTf_2N .

Figura 4-38 – Gráficos para a condutividade experimental (σ_{ac}) (○) e estimada (σ_{NMR}) (●). [BMMI][Tf₂N] puro (quadro superior) e Li[BMMI][Tf₂N] ($x_{Li^+} = 0,24$) (quadro inferior).

Como já observado anteriormente, a condutividade estimada e a obtida experimentalmente são discrepantes, significando que certa quantidade de espécies não contribui para o transporte de cargas no sistema. A razão $H_R = \sigma / \sigma_{RMN}$ é apresentada na Figura 4-39.

Figura 4-39 - Razão das condutividades $H_R = \sigma/\sigma_{RMN}$, em função da concentração de SO_2 para (●) $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$, (□) e (○) $\text{Li}[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($x_{\text{Li}^+} = 0,24$).

Apesar do aumento de H_R observado para os dois sistemas, para $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ este aumento é notório, mesmo com uma pequena quantidade de SO_2 .

O SO_2 , por ser uma molécula pequena e leve, com propensão a compor sistemas de baixa viscosidade, deve provavelmente, facilitar o movimento das moléculas que compõem o líquido iônico. O mais provável é que as moléculas de SO_2 contribuam, através de seu poder de solvatação, para diminuir a formação de pares iônicos, resultando num aumento da condutividade do sistema. Em algum grau, sua alta mobilidade deve facilitar a formação de espaços livres, que por sua vez, facilitam o movimento dos cátions e ânions do líquido iônico, aumentando a difusividade das espécies. O poder corrosivo do SO_2 e sua estabilidade eletroquímica insuficiente para uso como aditivo em eletrólitos, são inconvenientes que restringem seu uso em baterias de íon-Li. Contudo, o estudo com esta molécula conduz uma estratégia de obtenção de eletrólitos com melhores propriedades de transporte. Novas simulações computacionais modelando este sistema podem ajudar a desvendar a real estruturação do sistema líquido iônico + SO_2 .

5 Conclusões

Embora a pesquisa com líquidos iônicos tenha crescido substancialmente, o entendimento e modelagem teórica de suas propriedades químicas e físicas é ainda um dos pontos de discussão principais nos meios acadêmicos e de divulgação científica. Boa parte da modelagem teórica para eletrólitos estão baseados em premissas que abarcam com dificuldade a nova realidade dos líquidos iônicos. Os líquidos iônicos são complexos, se comparados com solventes moleculares com apenas um componente, e os parâmetros para modelagem dependem tanto do cátion quanto do ânion. Cátions e ânions têm suas próprias características iônicas, além da interpolação de diversos tipos de interação, incluindo as de Coulomb, van der Waals, ligações de hidrogênio e as interações π - π . O balanço do peso destas forças é o que faz com que pequenas alterações na estrutura química de qualquer um dos componentes do IL, resulte em mudanças significativas em suas propriedades. Portanto, é preciso avançar na construção de modelos que avaliem corretamente este balanço de forças.

A trajetória de pesquisa expressa neste trabalho passou primeiro por aproveitar o bom nível de informações disponíveis para o líquido iônico [BMI][Tf₂N]. Apesar de possuir excelentes características para seu uso como eletrólito, sua baixa estabilidade química frente à redução pelo lítio metálico (eletrodo) limitava seu potencial. Com o intuito de remover esta barreira, foi proposta uma modificação na estrutura no cátion imidazólio, através do acréscimo de um grupo metil, de modo a aumentar a janela eletroquímica do LI, que passou de 3,0 para 4,3V. Para assegurar a condutividade do Li⁺, sal de lítio foi adicionado a este sistema, resultando num aumento de viscosidade, diminuição da condutividade e elevação da T_g . A elevada acidez dos íons Li⁺ leva a formação de pares com bases de Lewis,

como no caso do ânion Tf_2N . Dados obtidos da espectroscopia Raman e medidas de difusão indicam que há formação de espécies agregadas de grande massa e com carga efetiva reduzida. Modelagem computacional deste sistema revelou que estas estruturas agregadas se tratavam de aglomerados de ânions Tf_2N em torno de Li^+ . A estratégia adotada para contornar estes baixos números para as propriedades de transporte foi a inclusão de grupos éter na estrutura dos cátions dos LI's, produzindo novas espécies. Dentre os líquidos iônicos testados, $[\text{Et}_2\text{OMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ apresentou os melhores resultados. A adição do grupo éter resultou numa pequena diminuição da estabilidade eletroquímica. Porém, os valores de condutividade dobraram de valor tanto para o LI puro quanto para a sua mistura com o sal LiTf_2N . Com o intuito de chegar a um patamar superior, foi estudado os efeitos da adição de dióxido de enxofre no líquido iônico $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Todas as propriedades relevantes tiveram um aumento substancial com a presença deste aditivo. Também verificou-se uma diminuição na formação de pares iônicos. Apesar de também haver inconvenientes na utilização de SO_2 como aditivo no LI, é possível fazer uma análise qualitativa do enorme peso que a formação de pares iônicos representa para as propriedades de transportes dos eletrólitos baseados em LI's. Para a modelagem de eletrólitos baseados em líquidos iônicos, parece essencial reduzir a basicidade (Lewis) do centro aniônico e/ou introduzir grupos que possam coordenar favoravelmente o lítio, de modo a impedir a formação de agregados de grande massa.

As quase ilimitadas variações estruturais dos líquidos iônicos geram a expectativa de que uma combinação correta poderá ser eventualmente encontrada, abrindo caminho para que esta classe de materiais possa efetivamente fazer parte do universo eletroquímico.

6 Referências

- [1] D. Linden, Handbook of Batteries, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1995.
- [2] B. Scrosati, Nature, 373 (1995) 557.
- [3] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414 (2001) 359.
- [4] R.S. Treptow, Journal of Chemical Education, 80 (2003).
- [5] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Nature Materials, 8 (2009) 621-629.
- [6] www.wolframalpha.com, in, 2010.
- [7] J. Garret, in: The New York Times, 2009.
- [8] J. Tollefson, Nature, 456 (2008) 436-440.
- [9] G.P. Release, Chevrolet Volt - GM's Concept Electric Vehicle - Could Nearly Eliminate Trips To The Gas Station", in, 2008.
- [10] P.E. Ross, Loser: Why the Chevy Volt Will Fizzle, in: IEEE Spectrum, 2010.
- [11] B.S. C. A. Vincent, Modern Batteries, Wiley, 1997.
- [12] M. Wakahara, O. Yamamoto, Lithium Ion Batteries, Wiley-VCH, 1998.
- [13] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, J. Power Sources, 194 (2009) 601-609.
- [14] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Polymer, 14 (1973) 589-589.
- [15] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, Solid State Ionics, 11 (1983) 91-95.
- [16] A. Magistris, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, Solid State Ionics, 136-137 (2000) 1241-1247.
- [17] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, 2002.
- [18] T. Welton, Chem Rev, 99 (1999) 2071-2083.
- [19] M. Makihara, O. Yamamoto, Lithium Ion Batteries - Fundamental and Performance, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [20] V.R. Koch, L.A. Dominey, C. Nanjundiah, M.J. Ondrechen, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) 798-803.
- [21] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Gratzel, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) 3099-3108.
- [22] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, Chemistry Letters, 29 (2000) 922-923.
- [23] P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F.d. Souza, J. Dupont, R.S. Gonçalves, Journal of the Brazilian Chemical Society, 13 (2002) 106-109.
- [24] H. Sakaebe, H. Matsumoto, Electrochemistry Communications, 5 (2003) 594-598.
- [25] A. Farnicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno, J. Power Sources, 174 (2007) 342-348.
- [26] C.H. Patrick, R.M. Douglas, F.H. Anthony, Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) A97-A101.
- [27] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, N. Terada, M. Watanabe, Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005) A577-A578.
- [28] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, Nature, 402 (1999) 792-794.
- [29] M.P. Allen, C.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [30] J.A.S. Leonardo, Dinâmica Molecular de Eletrólitos Poliméricos, in: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

- [31] J.L. Anderson, J.K. Dixon, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 15059-15062.
- [32] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chemical Communications*, (2006) 4027-4029.
- [33] R.m.A. Ando, L.J.A. Siqueira, F.C. Bazito, R.M. Torresi, P.S. Santos, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 8717-8719.
- [34] F.F.C. Bazito, Y. Kawano, R.M. Torresi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6427-6437.
- [35] S.-Y. Lee, H.H. Yong, Y.J. Lee, S.K. Kim, S. Ahn, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 13663-13667.
- [36] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16593-16600.
- [37] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6103-6110.
- [38] T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, *Fluid Phase Equilibria*, 228-229 (2005) 329-333.
- [39] A.A.d. Souza, A. Laverde Jr, *Química Nova*, 25 (2002) 1022-1026.
- [40] J.D. Roberts, *ABC's of FT-NMR*, University Science Books, Sausalito, 2000.
- [41] M.A. Santos, Estudo dos efeitos da ordem local sobre a difusão iônica utilizando RMN de campo magnético pulsado, in, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- [42] I.N. Serdyuk, N.R. Zaccai, J. Zaccai, *Methods in Molecular Biophysics: Structure, Dynamics, Function*, Cambridge University Press, 2007.
- [43] P. Stilbs, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 19 (1987) 1.
- [44] J.E. Tanner, *The Journal of Chemical Physics*, 52 (1970) 2523-2526.
- [45] D.E. Woessner, *The Journal of Chemical Physics*, 34 (1961) 2057-2061.
- [46] T.I. Morrow, E.J. Maginn, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 12807-12813.
- [47] S.M. Urahata, M.C.C. Ribeiro, *The Journal of Chemical Physics*, 120 (2004) 1855-1863.
- [48] J.N. Canongia Lopes, A.A.H. Padua, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16893-16898.
- [49] O. Borodin, G.D. Smith, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11481-11490.
- [50] M. José Mario, M. Leandro, *Journal of Computational Chemistry*, 24 (2003) 819-825.
- [51] M.A.B.H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chemical Communications*, (2003) 938-939.
- [52] C. Ye, J.n.M. Shreeve, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007) 1456-1461.
- [53] G.J. Kabo, A.V. Blokhin, Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, M.P. Shymanovich, J.W. Magee, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 (2004) 453-461.
- [54] D.R. Linde, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, New York, 2001.
- [55] K. Xu, *Chem Rev*, 104 (2004) 4303-4418.
- [56] *Specialty Polymers*, I. K. International, 2007.
- [57] V.N. Uversky, *Methods in Protein Structures and Stability Analysis*, Nova Publishers, 2007.
- [58] P.P. Souza, G.G. Silva, L.O.F. Amaral, *Química Nova na Escola*, (2004).
- [59] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6170-6178.
- [60] C.A. Angell, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49 (1988) 863-871.
- [61] K. Kunal, C.G. Robertson, S. Pawlus, S.F. Hahn, A.P. Sokolov, *Macromolecules*, 41 (2008) 7232-7238.
- [62] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6103-6110.

- [63] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 21350-21356.
- [64] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 21285-21292.
- [65] J. Dudowicz, K.F. Freed, J.F. Douglas, *The Journal of Chemical Physics*, 124 (2006) 064901-064914.
- [66] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W.S. Price, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 19527-19532.
- [67] A. Farnicola, B. Scrosati, H. Ohno, *Ionics*, 12 (2006) 95-102.
- [68] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 10228-10230.
- [69] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries*, Wiley-VCH, 1998.
- [70] J.B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry of Materials*, 22 (2009) 587-603.
- [71] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 4603-4610.
- [72] M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) 1385-1388.
- [73] B.V.R. Chowdari, W. Wang, *Solid State Ionics*, World Scientific, 2000.
- [74] M. Castriota, T. Caruso, R.G. Agostino, E. Cazzanelli, W.A. Henderson, S. Passerini, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2004) 92-96.
- [75] J.-C. Lassegues, J. Grondin, D. Talaga, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8 (2006) 5629-5632.
- [76] O. Borodin, G.D. Smith, W. Henderson, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16879-16886.
- [77] J.A.S. Leonardo, C.C.R. Mauro, *The Journal of Chemical Physics*, 125 (2006) 214903.
- [78] A. Guerfi, M. Dontigny, Y. Kobayashi, A. Vijh, K. Zaghib, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (2009) 1003-1014.
- [79] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, T. Kuniaki, *Chemistry A European Journal*, 12 (2006) 2196-2212.
- [80] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [81] D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen, M.J. Kelly, *Journal of Chemical Education*, 60 (1983) 290.
- [82] Z.X. Zhang, X.H. Gao, L. Yang, *Chin. Sci. Bull.*, 50 (2005) 2005-2009.
- [83] T.E. Sutto, H.C. De Long, P.C. Trulove, *Proceedings - Electrochemical Society*, 2002-19 (2002) 134-144.
- [84] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5567-5580.
- [85] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 1168-1178.
- [86] L.J.A. Siqueira, M.C.C. Ribeiro, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 1074-1079.

Curriculum Vitae

1. Dados Pessoais

Nome: Marcelo José Monteiro

Local e data de nascimento: Brasília, 08/09/1984

2. Formação

Graduação: Química (bacharelado); Universidade de Brasília, UnB, 2005

3. Publicações

1. Monteiro, M. J.; Bazito, F. F. C.; Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M.; Transport Coefficients, Raman Spectroscopy, and Computer Simulation of Lithium Salt Solutions in an Ionic Liquid; J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 2102-2109;
2. Monteiro, M. J.; Bazito, F. F. C.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M.; Ether Bond-Containing Ionic Liquids and the Relevance of the Ether Bond Position to Transport Properties; The Journal of Physical Chemistry; under review.
3. Monteiro, M. J.; Ando, R. A.; Bazito, F. F. C.; Siqueira, L. J. A.; Ribeiro, M. C. C.; Torresi, R. M. Effect of SO₂ on transport properties of an imidazolium-based ionic liquid. Em processo de escrita.

4. Experiencia Profissional

1. Estágio em educação (IQ-USP). Físico-química I – 2008
2. Estágio em educação (FCF-USP). Físico-química Geral – 2008

5. Prêmio

Honor Prize (Electrochemical Society, ECS) – SIBEE 2009. “Molecular Dynamics Simulation as a tool for understanding Li⁺ conductivity in an ionic liquid” e “Synthesis and characterization of ether-based-chain ionic liquids for use in batteries”.